AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

«Üzvi kimya-2»

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

Tərtib edən: Əliyeva Samirə Yəhya qızı

SUMQAYIT-2020

1. Kükürd-üzvi birləşmələr, alınması, xassələri və tətbiqi

Kükürd dövri sistemdə oksigenlə bir qrupda olub, onunla elektron analoqudur. Buna görə kükürd üzvi birləşmələrinin oksigenli birləşmələrlə analoji xassə göstərməsini gözləmək olardı.

Həqiqətən kükürd və oksigen bir sıra analoji birləşmələr əmələ gətirirlər:

H–O–H	su	H–S–H	hidrogen-sulfid
R–O–H	spirtlər	R–S–H	tiospirtlər (tiollar)
R–O–R	sadə efirlər	R–S–R	tioefirlər (sulfidlər)
R–O–O–R	peroksidlər	R–S–S–R	disulfidlər

Ancaq buna baxmayaraq kükürd və oksigenin birləşmələri bir-birindən fərqlənən xassəyə və struktura malikdirlər. Bu onların elektromənfiliyi və xarici elektron təbəqələrində elektron örtükləri ilə bağlıdır. Nəticədə oksigendən fərqli olaraq kükürd iki, üç, dörd və altı valentlik göstərə bilir.

Bundan başqa kükürd oksigendən fərqli başqa tip üzvi birləşmələr əmələ gətirə bilir. Məsələn, kükürd üç-dörd atomdan ibarət zəncir əmələ gətirir: R-S-S-S-R, R-S-S-S-S-S-R. Həmçinin sulfoksidlər $R_2S{=}O$, sulfoturşular $R\text{-}SO_3H$ və onun törəmələrini verir.

Kükürd üzvi birləşmələrini adlandırmaq üçün «tio» hissəciyindən istifadə edilir. Bu ikivalentli kükürd atomunu göstərir. Bundan başqa «tio» oksigenin kükürdlə əvəz olunmasını göstərir. Məsələn «ol» hidroksil qrupunu OH, «tiol» ilə SH qrupunu, «on» karbonil qrupunu, «tion» ilə C=S qrupunu adlandırırlar.

«Tia» hissəciyi («tio»dan fərqli olaraq) karbon atomunun kükürdlə əvəz olunmasını göstərir. Məsələn, $CH_2{=}CH{-}S{-}CH_3$ 3-tiabuten-1.

<u>Tiollar.</u> Bu birləşmələrin tərkibində tiol və merkaptaqruplar -SH (R-SH, Ar-SH) olur. Tiospirtləri merkaptanlar da adlandırırlar.

Sistematik nomenklaturaya görə karbohidrogen radikalının sonuna «-tiol» şəkilçisi əlavə edilir.

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}SH$ 1-propantiol (propil merkaptan)

$C_6H_5{-}SH$ benzoltiol (tiofenol)

$CH_3{-}C_6H_4{-}SH$ tioortokrezol (2-metil tiofenol)

Əgər tiol qrupu -SH molekulda əsas deyilsə, onda qaydaya uyğun olaraq, ilkin maddənin adının əvvəlinə «merkapto-» önlüyü əlavə edirlər.

$HOOC{-}C_6H_4{-}SH$ m-merkaptobenzoy turşusu (3-merkaptobenzoy turşusu)

$$\begin{array}{l} HS{-}\underset{\displaystyle HOOC}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}H{-}SH \end{array}$$ 2,3-dimerkaptokəhraba turşusu

Alınması.

1. Alkan tiolları alkilhalogenidlərin natrium və ya kalium hidrosulfidlərlə qarşılıqlı təsirindən alırlar.

$$R{-}Hal + HS^- \xrightarrow[-Hal]{} R{-}SH$$

$$C_2H_5J + KSH \longrightarrow C_2H_5SH + KJ$$

2. 400-500℃-də alüminium oksidin iştirakı ilə spirtləri hidrogen-sulfidlə qızdırdıqda tiollar əmələ gəlir. $C_2H_5OH + H_2S \xrightarrow{400-500°C, Al_2O_3} C_2H_5SH + H_2O$

3. Tiollar tərkibində C-S rabitəsi olan kükürd üzvi törəmələrinin (sulfoturşular, sulfoxloridlər, rodanidlər və s.) sinkin sulfat turşusunda və ya litiumalüminiumhidridin iştirakı ilə reduksiyasından alınır.

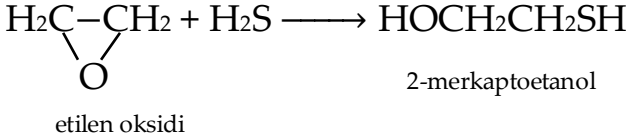
$$RSO_2Cl \xrightarrow{Zn/H_2SO_4,\ LiAlH_4} RSH$$

$$R{-}S{-}S{-}R \xrightarrow{LiAlH_4} 2RSH$$

4. Elementar kükürd bir çox element-üzvi birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olur. Reaksiya məhsullarının sonrakı hidrolizindən tiollar alınır.

$$RMgCl \xrightarrow{S} R{-}S{-}MgCl \xrightarrow{H_2O} R{-}SH + MgOHCl$$

5. α -oksidlərin oksid həlqələri hidrogen-sulfidlə parçalanaraq β -oksimerkaptanlar əmələ gətirir.



Fiziki xassələri. Metilmerkaptan 6 ℃ -də, etilmerkaptan 37 ℃ -də, propilmerkaptan 67 ℃ -də qaynayan mayelərdir. Merkaptanlar müvafiq spirtlərdən daha aşağı temperaturda qaynayır. Bunun səbəbi spirtlərdən fərqli olaraq merkaptanlarda hidrogen rabitəsinin olmamasıdır. Merkaptanlar suda pis, spirtdə və efirdə yaxşı həll olur. Bunların əhəmiyyətli fiziki xüsusiyyətlərindən biri də çox kəskin və pis iyli olmasıdır. Metilmerkaptan üzvi maddələr içərisində ən şiddətli qoxuya malik olan birləşmədir.

Kimyəvi xassələri. Merkaptanlar zəif turşu xassələri ilə spirtlərdən fərqlənir. Buna səbəb merkaptanların H_2S turşusunun qalığı (-SH) olmasıdır. Bunlara qələvilərlə təsir etdikdə merkaptidlər alınır:

$$CH_3{-}SH + NaOH \longrightarrow H_2O + CH_3{-}SNa$$

Merkaptidlər alkoholyatlardan fərqli olaraq su ilə parçalanmır, yalnız turşularla parçalana bilir.

$$CH_3{-}SNa + HCl \longrightarrow CH_3{-}SH + NaCl$$

Merkaptanlara oksidləşdiricilərlə təsir etdikdə, oksidləşdiricidən asılı olaraq disulfidlər və ya sulfoturşular alına bilər. Hava oksigeni və ya zəif oksidləşdiricilərlə merkaptanlar disulfidlər əmələ gətirir.

$$CH_3{-}SH + [O] + HS{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3{-}S{-}S{-}CH_3$$

dimetil disulfid

Disulfidlər pis iyli mayelərdir, bunlar merkaptanlardan çox yuxarı temperaturlarda qaynayır, zülali maddələrin qıcqırma və parçalanma məhsullarında rast gəlinir və aşağıdakı üsullarla alınır.

$$2C_2H_5SK + J_2 \longrightarrow C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5 + 2KJ$$

$$2C_2H_5SO_3K + K_2S_2 \longrightarrow C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5 + 2K_2SO_3$$

Disulfidlər reduksiyaedici təsirindən merkaptanlara çevrilir.

$$CH_3{-}S{-}S{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow 2CH_3{-}SH$$

Kalium-bixromat, nitrat turşusu və başqa qüvvətli oksidləşdiricilərin təsirindən merkaptanlar sulfoturşulara çevrilir.

$$C_2H_5{-}SH + 3[O] \longrightarrow \underset{\text{etansulfoturşu}}{C_2H_5{-}SO_3H}$$

Praktiki cəhətdən merkaptanlar azəhəmiyyətli maddələrdir. Bunlardan bəziləri dezorator (pis iyli maddə) kimi yanacaq qazlarına qarışdırılıb qaz kəmərlərinə buraxılır. Bunda məqsəd qazı iyləndirmək və qaz kəmərlərinin qaz buraxmasını yaxud qaz kranları açıq qaldıqda, otaqda qaz olduğunu hiss etməyi asanlaşdırmaqdır. Bəzi mürəkkəb merkaptanlar süni kauçuk hazırlanması işində və başqa məqsədlərlə işlənə bilər.

Tioefirlər və ya dialkilsulfidlər. Hidrogen sulfiddə hidrogen atomlarının iki karbohidrogen radikalı ilə əvəz olunmasından sulfid və ya tioefirlər əmələ gəlir. İki hidrogenin eyni radikallarla əvəz olunmasından sadə sulfidlər, müxtəlif radikallarla əvəz olunmasından isə qarışıq sulfidlər əmələ gəlir. Sadə sulfidlərə misal olaraq dimetiltioefiri yaxud dimetil sulfidi $CH_3{-}S{-}CH_3$ və dietiltioefiri və ya dietilsulfidi $C_2H_5{-}S{-}C_2H_5$ göstərmək olar. Qarışıq sulfidlərdən metiletilsulfidi $CH_3{-}S{-}C_2H_5$, etilpropilsulfidi $C_2H_5{-}S{-}C_3H_7$ və s. göstərmək olar.

Alınması.

1. Sulfidləri adətən alkilhalogenidlərin və tiol duzlarının qarşılıqlı təsirindən alırlar. Bu Vilyamson üsulu ilə sadə efirlərin alınma reaksiyasına bənzəyir.

$$C_2H_5J + \underset{\text{kalium-metilmerkaptid}}{CH_3SK} \xrightarrow{240^\circ C} \underset{\text{metiletilsulfid}}{C_2H_5SCH_3} + KJ$$

2. Alkilhalogenidlər metalların sulfidləri ilə də qarşılıqlı təsirdə olduqda, ancaq simmetrik sulfidlər alınır.

$$2C_2H_5Cl + Na_2S \longrightarrow \underset{\text{dietilsulfid (metiltioetan)}}{(C_2H_5)_2S} + 2NaCl$$

3. Sulfidləri həmçinin tiolları doymamış birləşmələrə birləşdirməklə də almaq mümkündür.

$$CH_3{-}SH + H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{hv} \underset{\text{metiletilsulfid}}{CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_3}$$

Xassələri. Tioefirlər merkaptanlardan yüksək temperaturda qaynayır və zəif iyli olur. Dimetil-sulfid 38°C-də, dietilsulfid isə 92°C-də qaynayır. Bunlar suda həll

olmur. Tioefirlər kimyəvi cəhətdən neytral maddələrdir, birləşmə reaksiyaları xarakterikdir. Bunların birləşmə reaksiyaları kükürd atomu valentliyinin artması hesabına baş verir, reaksiya nəticəsində ikivalentli kükürd dörd və altı valentli kükürdə çevrilir.

Aşağıdakı misallarda bu aydın görünür:

1. Tioefirlərə yodla təsir etdikdə onların yodlu birləşməsi alınır.

$$CH_3{-}S{-}CH_3 + J_2 \longrightarrow (CH_3)_2SJ_2$$

2. Alkilhalogenidlərlə təsir etdikdə sulfonium duzları əmələ gəlir.

$$CH_3{-}S{-}CH_3 + CH_3{-}Br \longrightarrow (CH_3)_3S{-}Br \text{ (trimetilsulfoniumbromid)}$$

Sulfonium duzları suda yaxşı həll olur $(CH_3)_3S^+$ və Br^- ionlarına ayrılır. Bunlar zəif əsaslarla reaksiyaya girərək, alkilsulfonium əsaslarına çevrilir.

$$(CH_3)_3S{-}J + AgOH \longrightarrow \underset{\text{trimetilsulfoniumhidroksid}}{(CH_3)_3S{-}OH} + AgJ$$

Sulfonium hidroksidlər suda həll olur və şiddətli qələvi reaksiyası verir. Turşularla sulfonium duzları əmələ gətirir.

Sulfonium əsaslarını quru distillə etdikdə onlar parçalanır və bu səbəbdən onlardan bəzi olefinlər almaq üçün istifadə etmək olur.

$$CH_3{-}\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{S}}{-}OH \xrightarrow{t^\circ C} (CH_3)_2S + H_2O + CH_2{=}CH_2$$

3. Tioefirlərə zəif oksidləşdiricilərlə təsir etdikdə sulfoksidlər alınır.

$$CH_3{-}S{-}CH_3 + [O] \longrightarrow \underset{\text{dimetilsulfoksid}}{(CH_3)_2S{=}O}$$

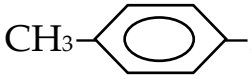
Sulfoksidlər zəif əsasi xassəli, az sabit maddələrdir. Bunlar heç bir reaksiyaya girmir. Ancaq asan reduksiya olunaraq tioefirə çevrilir.

4. Qatı nitrat turşusu və kalium-permanqanat kimi qüvvətli oksidləşdiricilər təsirində sulfidlər sulfon birləşmələrinə çevrilir.

$$CH_3{-}S{-}CH_3 + 2[O] \longrightarrow \underset{\text{dimetilsulfon}}{(CH_3)_2\underset{\underset{O}{\|}}{S}{=}O}$$

Sulfoturşular. Tərkibində sulfoqrup $-SO_3H$ olan ($R-SO_3H$, $Ar-SO_3H$) üzvi birləşmələrdir. Onları adlandırmaq üçün ilkin karbohidrogenin adının sonuna "sulfoturşu" sözünü əlavə edirlər.

$C_2H_5SO_3H$ etansulfoturşu $C_6H_5SO_3H$ benzolsulfoturşu


p-toluolsulfoturşu

Alınması.

1. Alkil sulfoturşular tiollar aktiv oksidləşdiricilərlə oksidləşməsindən alınır.

$$C_2H_5SH \xrightarrow{KMnO_4, HNO_{3(qatı)}} C_2H_5SO_3H$$

2. Sənayedə sulfoturşuların alınmasının ən yayılmış üsulu kükürd 4-oksidin və oksigenin birgə parafinlərə təsir reaksiyasıdır. Reaksiyanı inisiatorların (peroksidlərin, sirkə anhidridi, ozon və s.) iştirakı və ya UB-şüaların (civə-kvars lampası) təsiri ilə aparılır.

$$R{-}H + 2SO_2 + O_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu,(CH_3CO)_2O,H_2O_2,O_2} R{-}SO_3H + H_2SO_4$$

3. Sənayedə əhəmiyyətli və yayılmış üsullardan biri, alkanlara kükürd 4-oksidi və xlorun birgə UB-şüaların, yaxud peroksid inisiatorların iştirakı ilə təsiridir. Nəticədə sulfoturşunun xloranhidridi, sonra isə hidrolizi nəticəsində sulfoturşu alınır.

$$R{-}H + 2SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu,R^1{-}O{-}O{-}R^1,20-30°C} R{-}SO_2Cl + HCl$$

$$R{-}SO_2Cl + H_2O \longrightarrow R{-}SO_3H + HCl$$

Laboratoriya şəraitində sulfoxlorlaşdırıcı agent kimi çox vaxt sulfonil xloridlər SO_2Cl_2 istifadə edilir.

$$C_3H_8 + SO_2Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{propansulfoxlorid}}{C_3H_7{-}SO_2Cl}$$

Aromatik karbohidrogenlərin xlorsulfon turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən asanlıqla sulfoxloridlər əmələ gəlir.

$$C_6H_5{-}H + 2ClSO_2OH \longrightarrow \underset{\text{benzolsulfoxlorid}}{C_6H_5{-}SO_2Cl} + H_2SO_4 + HCl$$

4. Aromatik sulfoturşuları aromatik karbohidrogenlərin qatı sulfat turşusu və ya oleumla sulfolaşdırılmasından alırlar.

$$C_6H_6 + SO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}SO_3H$$

Xassələri. Sulfoturşular suda asan həll olan hiqroskopik mayelərdir. Su ilə hidroliz olunmur. Kimyəvi cəhətdən bunlar çox qüvvətli turşular olub, üzvi turşuların reaksiyalarını daşıyır. Sulfoturşular üzvi turşular kimi duzlar, xloranhidridləri, turşu amidləri əmələ gətirir.

$$CH_3SO_2OH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{xloranhidrid}}{CH_3SO_2Cl} + POCl_3 + HCl$$

$$CH_3SO_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{dialkilsulfatlar}}{CH_3O{-}SO_2{-}OC_2H_5} + HCl$$

$$CH_3SO_2Cl + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{sulfamid}}{CH_3{-}SO_2NH_2} + HCl$$

Sulfoturşular ən çox detergentlərin—sintetik yuyucu vasitələrin (SYV) və səthi aktiv maddələrin (SAM) istehsalında istifadə edilir. Əksər sintetik yuyucu vasitələr ali doymuş alkil sulfatların və ya alkil aromatik sulfoturşuların natrium duzlarıdır RCH_2SO_3Na, $R\text{-}Ar\text{-}SO_3Na$. Sənayedəki bir çox effektiv dərman preparatların - sulfamidlərin əksəriyyəti sulfoturşuların törəmələridir. Bunlar sulfamid qrupu olan aromatik turşulardır.

2. Hidroksiturşular, təsnifatı, izomerliyi, nomenklaturası, alınması və xassələri

Molekulunda karboksil qrupu ilə yanaşı bir və ya bir neçə hidroksil qrupu olan turşulara hidroksiturşular deyilir. Hidroksiturşular əsaslığı və atomluğu ilə xarakterizə olunur. Karbon turşularında olduğu kimi hidroksiturşuların əsaslığı karboksil qruplarının sayı ilə, atomluğu isə karboksil qrupunun tərkibinə daxil olan hidroksil qrupu da nəzərə alınmaqla molekuldakı bütün hidroksil qruplarının sayı ilə müəyyən olunur. Məsələn, $CH_3 - CH(OH) - COOH$ hidroksiturşusu birəsaslı, ikiatomlu turşudur.

Hidroksiturşuların homoloji sırası xassəsinə görə xüsusi yer tutan və bu səbəbdən formal olaraq hidroksiturşu hesab olunan hidroksi qarışqa turşusundan – karbonat turşusundan başlanır.

Hidroksiturşular əsasən karbon turşularının hidroksi törəmələri baxımından və elmi nomenklatura ilə adlandırılır. Molekulda hidroksil və karboksil qruplarının qarşılıqlı vəziyyəti yunan əlifbasının hərfləri ilə (α-, β-, γ-, δ- və s.) göstərilir. Elmi nomenklatura ilə hidroksiturşular uyğun karbon turşularının adlarına spirtlərə mənsub hidroksi sözönlüyü əlavə etməklə düzəldilir və nömrələnmə karboksil qrupun karbon atomundan başlanır.

Bəzi hidroksiturşulara tərkibinə daxil olduğu təbii obyektə və alınma üsuluna görə ad verilmişdir. Məsələn, $CH_2(OH)-COOH$ – ilk dəfə etilenqlikolun oksidləşməsindən alındığından qlikol turşusu, $CH_3-CH(OH)-COOH$ turşumuş süddə olduğundan süd turşusu, $HOOC - CH(OH) - CH_2 - COOH$ əsasən yetişməyən meyvələrin, o cümlədən almanın tərkibində olduğundan alma turşusu, $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ çaxırın tərkibində olduğundan çaxır turşusu, $HOOC - CH_2 - C(OH)(COOH) - CH_2 - COOH$ limonun meyvəsində olduğundan limon turşusu adlandırılmışdır.

$HO-CO-OH$ hidroksiqarışqa turşusu və ya karbonat turşusu

$CH_2(OH)-COOH$ qlikol turşusu, hidroksisirkə turşusu, hidroksietan turşusu

$CH_3-CH(OH)-COOH$ süd turşusu, α-hidroksipropion turşusu, 2-hidroksipropan turşusu

$CH_2(OH)-CH_2-COOH$ β-hidroksipropion turşusu, 3-hidroksipropan turşusu

$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-COOH$ γ-hidroksi yağ turşusu, 4-hidroksibutan turşusu

$HOOC-CH(OH)-CH_2-COOH$ alma turşusu, hidroksikəhrəba turşusu,

2-hidroksibutan diturşu

$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ çaxır turşusu, 2,3-dihidroksibutan diturşu $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$ limon turşusu

Tərkibində asimmetrik karbon atomu olan hidroksiturşularda optiki izomerlik müşahidə olunur.

Hidroksiturşuların alınma üsulları.

1. Qlikolların oksidləşməsindən hidroksiturşular alınır:

$$CH_3-CHOH-CH_2-OH + O_2 \longrightarrow CH_3-CHOH-COOH + H_2O$$

2. Halogenturşuların hidrolizindən uyğun hidroksiturşu əmələ gəlir. Reaksiya suyun və ya qələvinin iştirakı ilə aparılır:

$$CH_2Cl-COOH + H_2O \longrightarrow CH_2(OH)-COOH + HCl$$

3. Karboksil qrupuna nəzərən α-vəziyyətdə üçlü karbon atomuna malik karbon turşularının kalium-permanqanatla oksidləşməsindən müvafiq oksiturşu alınır:

$$\underset{\text{izoyağ turşusu}}{(CH_3)_2CH-COOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\alpha\text{-oksiizoyağ turşusu}}{(CH_3)_2C(OH)-COOH}$$

4. Aldehid və ketonlara sianid turşusu ilə təsir etdikdə uyğun oksinitrillərə çevrilirlər ki, onların da hidrolizindən uyğun oksiturşular alınır:

$$CH_3-CHO + HCN \longrightarrow CH_3-CH(OH)CN \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{süd turşusu}}{CH_3-CH(OH)-COOH} + NH_3$$

5. Ketoturşuların reduksiyası

$$CH_3-CO-COOH \xrightarrow{[H]} CH_3-CHOH-COOH$$

6. Aldolların oksidləşməsi

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO \xrightarrow{Cu^{2+},OH^-} \underset{\beta\text{-hidroksi yağ turşusu}}{CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH}$$

7. α-, β- doymamış turşulara suyun birləşməsi.

$$CH_2=CH-COOH + H_2O \xrightarrow{[H^+]} HO-CH_2-CH_2-COOH$$

Hidroksiturşuların kimyəvi xassələri. Hidroksiturşular maye və ya bərk halında birləşmələrdir. Karbon turşularına nisbətən hidroksiturşular suda daha yaxşı həll olur. Hidroksiturşular, xüsusilə α-hidroksiturşular uyğun karbon turşularından daha güclü turşudur. Məsələn, qlikol turşusunun dissosiasiya sabiti sirkə turşusunun dissosiasiya sabitindən 8,5 dəfə artıqdır. Belə fərz etmək olar ki, α-hidroksiturşuların güclü olması salisil turşusunda olduğu kimi molekulda hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Hidroksiturşuların adından və quruluşundan göründüyü kimi, onların molekulunda hidroksil- və karboksil funksional qrupları vardır. Məhz buna görə də bu birləşmələr həm spirtə, həm də turşuya aid reaksiyalara daxil olurlar. Məsələn, qlikol turşusuna etil spirti ilə təsir etdikdə qlikol turşusunun etil efiri alınır, yəni burada hidroksi turşu özünü turşu kimi göstərir. Qlikol turşusu özünü spirt kimi apararaq sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil olur, nəticədə asetoqlikol turşusunu əmələ gətirir:

$$HOCH_2-COOH + CH_3-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3CO-O-CH_2-COOH$$

α-Hidroksiturşular hidrogen-yodidin təsiri ilə asanlıqla karbon turşularına reduksiya olunur.

$$R-CH(OH)-COOH \xrightarrow{HJ} R-CH_2-COOH + J_2 + H_2O$$

α-Hidroksiturşular qızdırıldıqda iki molekul suyun ayrılması ilə iki molekul hidroksiturşu tsikllləşərək *laktid* (latın sözü olub süd turşusu deməkdir) əmələ gətirir:

$$2CH_3-CH(OH)-COOH \xrightarrow[-2H_2O]{} CH_3-\underset{\underset{CO-O-CH-CH_3}{|}}{CH}-O-\underset{|}{CO}$$

β -hidroksiturşuları qızdırdıqda bir molekul su ayrılmaqla doymamış turşuları əmələ gətirir:

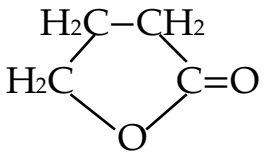
$$\underset{\beta\text{-hidroksiyağ turşusu}}{CH_3-CHOH-CH_2-COOH} \xrightarrow{t} \underset{\text{kroton turşusu}}{CH_3-CH=CH-COOH} + H_2O$$

γ- və δ-hidroksiturşuları sərbəst halda çox davamsızdırlar, ona görə də əksər hallarda onlar yalnız duz halında olurlar. Bunları sərbəst halda almaq üçün onların mövcud olan duzlarına mineral turşularla təsir edirlər:

$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-COONa+HCl \longrightarrow HO-CH_2-CH_2-CH_2-COOH + NaCl$$

Ancaq alınan turşu molekulunda olan hidroksil -OH və -COOH qruplarının fəzadakı yaxınlığının nəticəsi olaraq, onlardan su molekulu ayrılmaqla beş və altıüzvlü laktonlar alınır:

$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-COOH \longrightarrow$$



γ-oksiyağ turşusunun laktonu

Hidroksiturşulara oksiturşular da deyilir, çünki molekulda OH qrupu mövcuddur.

3. Aldehid- və ketonturşuların təsnifatı, nomenklaturası, alınması və xassələri

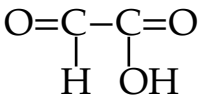
Molekulunda aldehid $H-\overset{\diagdown}{C}=O$ və keton $>C=O$ qrupları olan turşulara uyğun olaraq aldehid- və ketonturşular və ya oksoturşular deyilir (elmi nomenklaturaya görə karbonil qrupu okso qrup adlandığından). Karbonil və karboksil qruplarının molekuldakı vəziyyətinə görə oksoturşular α-, β-, γ-, δ- və s. aldehid- və ketonturşular kimi fərqlənir.

$CH_3-CH_2-CO-COOH$ $CH_3-CO-CH_2-COOH$ $H-CO-CH_2-CH_2-COOH$

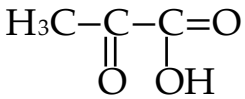
α-ketonturşu β- ketonturşu γ- aldehidturşu

Oksoturşular səmərəli və elmi nomenklatura ilə adlandırılır.

Səmərəli nomenklatura ilə oksoturşular karbon turşularının asiləvəzli törəmələri baxımından adlandırılır. Oksoturşuları elmi nomenklatura ilə adlandırmaq üçün molekuldakı karbon atomlarının sayına müvafiq karbon turşularının adına karbonil qrupunu göstərən okso sözönlüyü əlavə olunur. Onların bəzi nümayəndələrinə alınma mənbəyinə və üsuluna görə də ad verilmişdir: HCOCOOH aldehidturşusu etilenqlikolun oksidləşmə məhsulu baxımından qlioksil turşusu, $CH_3COCOOH$ üzüm turşusunun pirolizindən alındığından piroüzüm turşusu və $CH_3COCH_2CH_2COOH$ – işığın polyarlaşma müstəvisini sola fırlatmasına görə həmçinin levuloza adlandırılan fruktozanın xlorid turşusu iştirakında işlənməsindən alınmasına görə levulin turşusu adlandırılmışdır. Bunlara misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:



qlioksil turşusu, formilqarışqa turşusu, oksoetan turşu



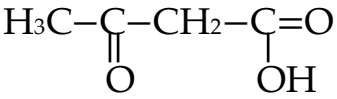
piroüzüm turşusu (α-ketoturşu), 2-oksopropan turşu

$H-CO-CH_2-COOH$

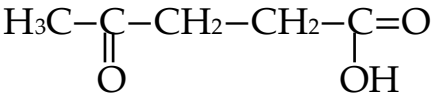
formilsirkə turşusu, 3-oksopropan turşu

$H-CO-CH_2-CH_2-COOH$

formilpropion turşusu, 4-oksobutan turşu

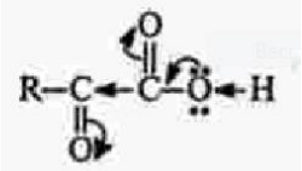


asetosirkə turşusu, 3-oksobutan turşu



levulin turşusu, asetopropion turşusu, 4-oksopentan turşu

Oksoturşular, xüsusilə α -oksoturşular karbon turşularına və hətta uyğun hidroksiturşulara nisbətən daha güclü turşudur. Bu karbonil qrupunun güclü elektronaakseptor xassəyə malik olması ilə izah olunur.



Qlioksil turşusu. Qlioksil turşusu (OHC−COOH) və formil sirkə turşusu ($OHC-CH_2-COOH$) aldehid turşulara misal ola bilər. Qlioksil turşusu—aldehid turşuların birinci nümayəndəsidir. Onu yetişməmiş meyvələrin dadında hiss etmək olur ki, bu da meyvənin yetişməsi zamanı yavaş-yavaş yox olur. Meyvə yetişdikcə, onun miqdarı getdikcə yox olur. Qlioksil turşusunu dixlorsirkə turşusunun hidrolizindən almaq olur. Elə bu reaksiyadan istifadə etməklə də onun quruluşunu təyin etmək mümkün olur.

$$2H_2O + Cl_2CH-COOH \xrightarrow[-HCl]{} [(HO)_2CH-COOH] \longrightarrow OHC-COOH + H_2O$$

Etilenqlikolun yumşaq (zəif oksidləşdiricilərdən istifadə etməklə aparılır) oksidləşməsindən qlioksil turşusu alınır.

$$HO-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{[O]} \underset{\text{qlikol turşusu (oksiturşu)}}{HOCH_2-COOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{qlioksil turşusu (oksoturşu)}}{OHC-COOH}$$

Qlioksil turşusu - sirop kimi özlü mayedir. Bu turşunu qələvi iştirakında qızdırdıqda o, tez bir zamanda qlikol- və oksalat turşusunun duzlarına çevrilir.

$$3KOH + 2OHC-COOH \longrightarrow \underset{\text{qlikol turşusunun kalium duzu}}{KOOC-CH_2OH} + \underset{\text{qlioksil turşusunun kalium duzu}}{KOOC-COOK} + 2H_2O$$

Karbonil və karboksil qruplarının bir-birindən uzaqlığından asılı olaraq ketonturşular α-, β-, γ- və s. tiplərə bölünə bilir.

Piroüzüm turşusu. $CH_3 - CO - COOH$ α -keton turşuların ən sadə nümayəndəsi asetil qarışqa turşusu və ya piroüzüm turşusudur. Piroüzüm turşusu sirkə turşusunun iyinə malikdir. 165°C-də qaynayan mayedir. Piroüzüm turşusu üzüm şirəsinin spirtə qıcqırması zamanı aralıq məhsul kimi alınır.

Piroüzüm turşusu çaxır turşusunun pirolizindən alına bilir.

$$HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} HO-CH_2-CH(OH)-COOH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} [H_2C=C(OH)-COOH] \longrightarrow CH_3-CO-COOH$$

Piroüzüm turşusunu aşağıdakı üsullarla da almaq olar:

1. süd turşusunu oksidləşdirməklə:

$$CH_3-CHOH-COOH \xrightarrow{[O]} CH_3-CO-COOH$$

2. α-, α-dihalogenpropion turşusuna suyun təsiri ilə :

$$CH_3-CCl_2-COOH \xrightarrow{HOH} CH_3-CO-COOH$$

3. asetilxloridə KCN təsiri ilə və alınan nitrilin sabunlaşdırılması ilə:

$$CH_3-COCl + KCN \longrightarrow CH_3-CO-CN + 2H_2O \longrightarrow CH_3-CO-COOH + NH_3$$

Dekarboksilaza fermentinin təsirindən və ya qızdırıldıqda piroüzüm turşusu sirkə aldehidinə və karbon qazına parçalanır.

$$CH_3-CO-COOH \longrightarrow CH_3-CHO + CO_2$$

Piroüzüm turşusu hidroksilaminlə oksim, fenilhidrazinlə hidrazon, spirtlərlə efirlər əmələ gətirir, habelə ketonlar və turşular üçün xarakter olan başqa reaksiyalara girir.

Piroüzüm turşusunu qatı sulfat turşusu ilə qızdırdıqda, dəm qazı ayrılır və sirkə turşusu alınır: $CH_3-CO-COOH \xrightarrow{t} CH_3-COOH + CO$

Asanlıqla hidrogeni birləşdirib, süd turşusuna çevrilir:

$$CH_3-CO-COOH + H_2 \longrightarrow CH_3-CHOH-COOH$$

Asetosirkə turşusu. Asetosirkə turşusu $CH_3-CO-CH_2-COOH$ keton turşuların ən sadə nümayəndəsi olub, özlü mayedir, azacıq qızdırdıqda karbon qazı ayrılır və asetona çevrilir.

$$CH_3-CO-CH_2-COOH \xrightarrow{t} CH_3-CO-CH_3 + CO_2$$

Diabet xəstəliyinə (şəkər xəstəliyinə) tutulmuş adamların sidiyində rast gəlinir.

Levulin turşusu. γ- ketonturşuların ən sadə nümayəndəsi levulin turşusudur ($CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$). Bu turşunu fruktozanı (levulozu) və ya digər karbohidratları qüvvətli turşularla qızıdırdıqda almaq olur. Bu səbəbdən də ona levulin adı verilmişdir. Bundan başqa levulin turşusunu natraset sirkə efirindən aşağıdakı tənliklər üzrə almaq olur.

$$CH_3-CO-CHNa-COOC_2H_5 + CH_2Cl-COOC_2H_5 \xrightarrow[-NaCl]{}$$

$$\longrightarrow CH_3-CO-CH(CH_2-COOC_2H_5)-COOC_2H_5 + HOH \xrightarrow[-CO_2-C_2H_5OH]{}$$

$$\longrightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{sabunlaşma}$$

$$\longrightarrow CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH + C_2H_5OH$$

Levulin turşusu, levulin aldehidi levulin hidroperoksidlə birlikdə kauçukozonidin parçalanmasından da əmələ gəlir. Levulin turşusu 37 ℃-də əriyən və 250 ℃ -də qaynayan bərk kristallik maddədir. Levulin turşusu qaynadıqda başqa keton turşulardan fərqli olaraq CO ayırmır. Levulin turşusu ketonlar və turşulara xas olan reaksiyalara girir.

4. Karbohidratların təsnifatı. Monosaxaridlər, alınması və xassələri

Karbohidratlar təbiətdə çox yayılmışdır. Onlar canlı orqanizmlərin o cümlədən insanın həyatında mühüm rol oynayır, xüsusilə bitkilərdə geniş yayılmışdır. Bitkilərin quru kütləsinin 80%-ni karbohidratlar təşkil edir. İnsan və heyvanların qida məhsullarından biri olan bu maddələr orqanizm üçün lazım olan enerjinin əsas mənbələrindən biri hesab edilir. Qlükoza ($C_6H_{12}O_6$), saxaroza ($C_{12}H_{22}O_{11}$), nişasta ($(C_6H_{10}O_5)_n$) və s. maddələr karbohidratlara aiddir. Karbohidratlar ("sulu karbonlar") adının meydana çıxması onunla əlaqədardır ki, bu sinfin əksər birləşmələrinin kimyəvi tərkibi $C_n(H_2O)_m$ ümumi formulu ilə ifadə olunurdu. Karbohidratların sonrakı tədqiqi göstərdi ki, bu ad dəqiq deyildir. Birincisi, elə karbohidratlar tapılmışdır ki, onların tərkibi bu formula uyğun gəlmir (məsələn, dezoksiriboza $C_5H_{10}O_4$). İkincisi elə birləşmələr (məsələn, formaldehid CH_2O, sirkə turşusu CH_3COOH, süd turşusu $C_3H_6O_3$) məlumdur ki, tərkibləri $C_n(H_2O)_m$ ümumi formuluna uyğun gəlsə də xassələrinə görə onlar karbohidratlardan fərqlənir.

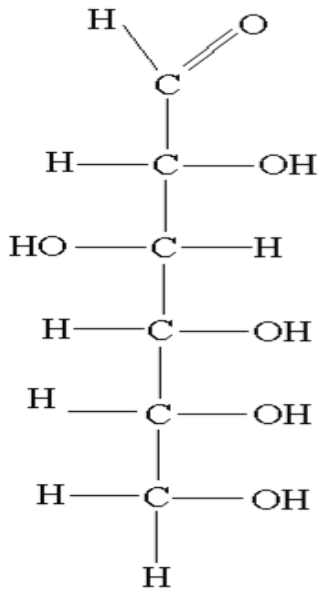
Quruluşlarından asılı olaraq karbohidratları monosaxaridlərə, disaxaridlərə və polisaxaridlərə bölmək olar.

Monosaxaridlərin molekullarında dörddən ona qədər karbon atomu ola bilər. Monosaxaridlərin bütün qruplarının və həm də nümayəndələrinin adları "oza" sonluğu ilə qurtarır. Odur ki, molekuldakı karbon atomlarının sayından asılı olaraq monosaxaridləri tetrozalara, pentozalara, heksozalara və i. a. bölürlər. Heksozalar və pentozaların əhəmiyyəti daha böyükdür. Pentozalara dezoksiriboza və ribozanı, heksozalara qlükoza, qalaktoza və fruktozanı göstərmək olar. Monosaxaridlər hidrolizə uğramırlar.

Disaxaridlər hidrolizə uğrayan və bu zaman iki monosaxarid molekulu alınan karbohidratlardır. Disaxaridlərə saxaroza, maltoza, laktozanı və s. misal göstərmək olar.

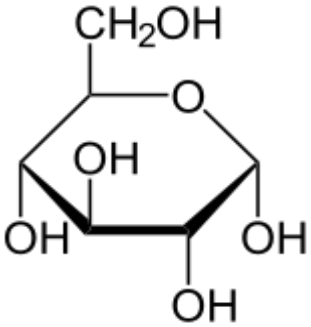
Polisaxaridlər hidrolizə uğradıldıqda çoxlu sayda monosaxarid molekulu əmələ gətirən karbohidratlardır. Nişasta və sellüloza polisaxaridlərə aid olub təbii polimerlərdir.

Molekulunda aldehid qrupu olan monosaxaridlərə aldozalar, karbonil qrupu (keton qrupu) olanlara isə ketozalar deyilir.

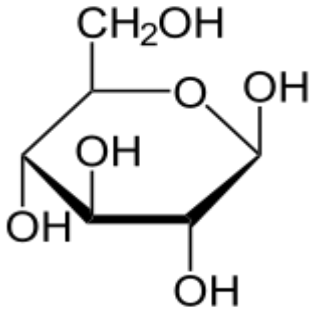


Qlükoza. Qlükozaya ($C_6H_{12}O_6$) demək olar ki, bitkilərin bütün orqanlarında: meyvələri, kökləri, yarpaqları və çiçəklərində rast gəlinir. Qlükoza xüsusən üzüm şirəsində çox olur, buna görə ona bəzən üzüm şirəsi də deyilir. İnsan qanında təqribən 0,1%-ə qədər qlükoza vardır. İnsan orqanizmində qlükoza əzələlərdə və az miqdarda bütün hüceyrələrdə də olur. Qlükoza aldehid spirtdir. Onun molekulunda həm aldehid qrupu (-CHO), həm də beş hidroksil qrupu (açıq zəncirli formasında) vardır.

Qlükoza molekulunda üçüncü karbon atomundakı OH qrupunun fəzadakı vəziyyətinin digər OH qruplarının vəziyyətindən fərqlənir. Qlükoza molekulu məhlulda həm açıq zəncirli (aldehid formasında), həm də qapalı (həlqəvi) formada mövcuddur. 1-ci və 2-ci karbon atomlarındakı OH qrupları, həlqənin yerləşdiyi müstəvinin bir tərəfində olduqda α-qlükoza, müxtəlif tərəfində olduqda isə β-qlükoza əmələ gəlir.

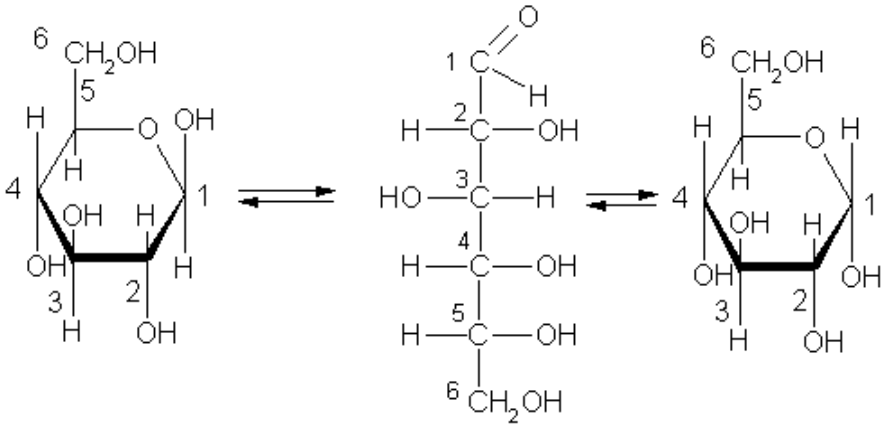


α-qlükoza



β-qlükoza

Qlükoza məhlulda hər üç formaya malik izomerlərin qarışığından ibarətdir və bu izomerlər arasında dinamiki tarazlıq yaranır. İzomerliyin bu növünə tautomerlik deyilir. Qlükoza həm aldozalara, həm də heksozalara aiddir.



Qlükozanın alınması.

1861-ci ildə ilk dəfə A.M.Butlerov kalsium-hidroksid iştirakı ilə formaldehiddən qlükozanı sintez etmişdir.

$$6\ HCHO \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$

Sənayedə qlükozanı nişasta və sellülozanın turş mühitdə hidrolizi ilə alırlar.

$$(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} nC_6H_{12}O_6$$

Təbiətdə qlükoza işığın və katalizator olaraq xlorofilin təsiri ilə bitkilərin yaşıl kütləsində fotosintez reaksiyası ilə əmələ gəlir.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{hv} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Fiziki xassələri.

Qlükoza şirin, suda yaxşı həll olan, ağ rəngli kristal maddədir. Suda məhlulda o, $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ kristal hidratı şəklində ayrılır. Çuğundur şəkərinə nisbətən o az şirindir.

Kimyəvi xassələri.

Digər monosaxaridlər kimi qlükoza da hidrolizə uğramır.

Qlükozanın reduksiyası. Qlükozanı HJ ilə reduksiya etdikdə 2-yod heksan əmələ gəlir. Bu da qlükozanın karbon zəncirində heç bir şaxələnmənin olmadığını sübut edir.

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + 13HJ \longrightarrow CH_3-CHJ-(CH_2)_3-CH_3 + 6H_2O + 6J_2$$

Katalizator iştirakı ilə qlükoza hidrogenlə reduksiya olunaraq altıatomlu spirt-sorbit əmələ gətirir.

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + H_2 \xrightarrow{t,Ni} \underset{\text{sorbit}}{CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH}$$

Qlükozanın oksidləşməsi. Qlükozanın gümüş-güzgü reaksiyasına daxil olması və zəif qızdırıldıqda mis 2-hidroksidlə qarşılıqlı təsirindən qlükon turşusunun alınması onun molekulunda aldehid qrupunun olduğunu göstərir:

$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + Ag_2O \xrightarrow{NH_3,t} \underset{\text{qlükon turşusu}}{CH_2OH-(CHOH)_4-COOH} + 2Ag\downarrow$$

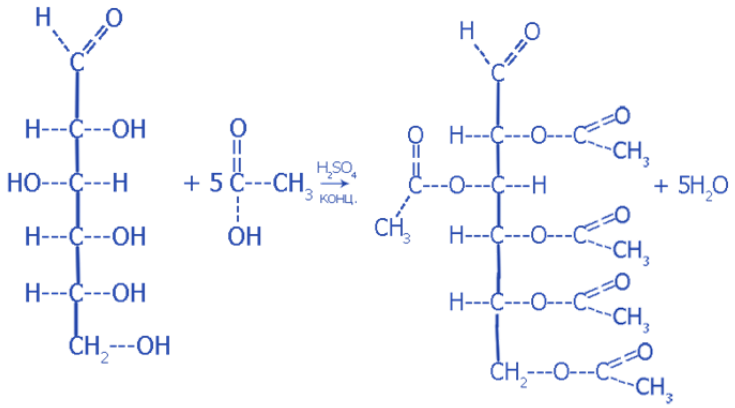
$$CH_2OH-(CHOH)_4-CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} \underset{\text{qlükon turşusu}}{CH_2OH-(CHOH)_4-COOH} + Cu_2O + 2H_2O$$

Bu reaksiyalar qlükozanı təyin etmək üçün keyfiyyət reaksiyası kimi istifadə olunur.

Canlı orqanizmlərdə qlükozanın oksidləşməsi ilə həyat fəaliyyəti üçün lazım olan enerji ayrılır.

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 2920kC$$

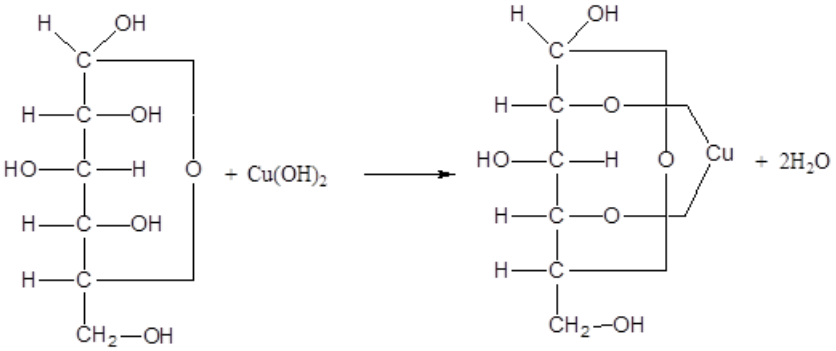
Çoxatomlu spirt kimi qlükozanın daxil olduğu reaksiyalar. Qlükoza karbon turşuları ilə reaksiyaya girərək mürəkkəb efirlər əmələ gətirir. Qlükozanın 1 molunun 5 mol sirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən mürəkkəb efir - pentaasetil qlükozanın alınması onun molekulunda beş hidroksil (OH) qrupunun olmasını göstərir.



pentaasetil qlükoza

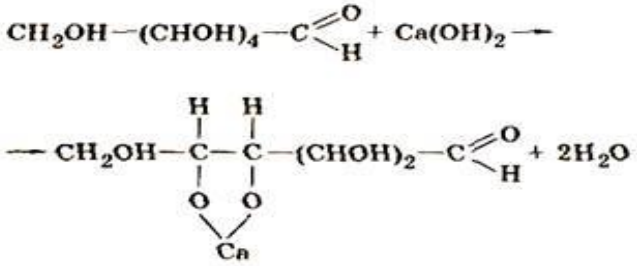
Buradan görünür ki, qlükoza aldehid olmaqla yanaşı, həm də beş atomlu spirtdir.

Qlükoza qələvi mühitdə adi şəraitdə təzə çökdürülmüş $Cu(OH)_2$ ilə parlaq göy rəngli suda həll olan alkoqolyat tipli birləşmə əmələ gətirir.



Bu reaksiya qlükozanın çoxatomlu spirt olduğunu təsdiq edən keyfiyyət reaksiyalarından biridir. Qlükozanın qələvi mühitdə mis 2-hidroksidlə reaksiyasından tibbdə (sidikdə şəkəri təyin etmək üçün) istifadə olunur.

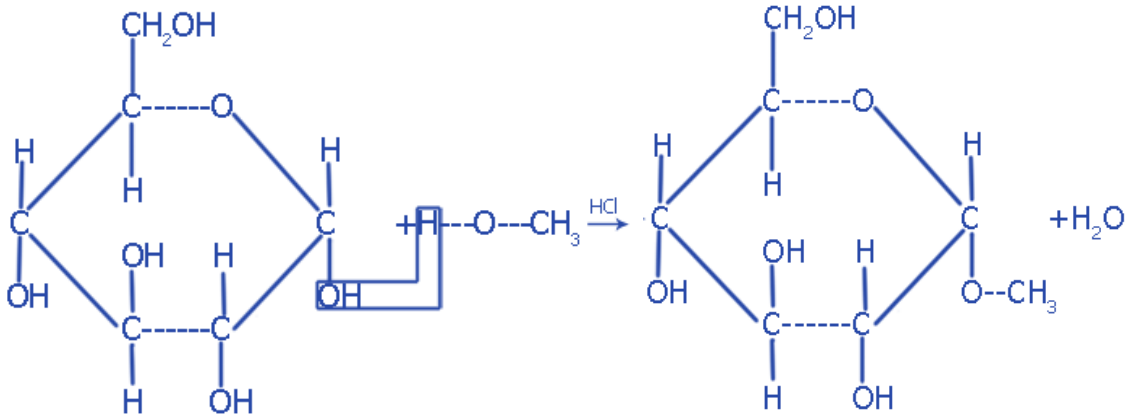
Qlükoza çoxatomlu spirt kimi $Ca(OH)_2$ ilə reaksiyaya daxil olaraq kalsium-alkoqolyatı əmələ gətirir.



Qlükozanın metallarla qarşılıqlı təsirindən spirtlərdə olduğu kimi alkoqolyatlar - saxaratlar əmələ gəlir ki, bu da onun molekulunda qlükozid hidroksil (OH) qrupunun olmasını göstərir.

$$2C_6H_{12}O_6 + 2Na \longrightarrow 2C_6H_{11}O_6Na + H_2$$

Qlükozanın beş hidroksil qrupundan birinin fəallığı digər dörd hidroksil (-OH) qrupundan yüksəkdir. Bu qlükozanın tsiklik (qapalı) formadakı birinci karbon atomuna birləşmiş -OH qrupudur. Bu qrupa qlükozid hidroksili deyilir. Qlükozid hidroksilinin böyük fəallığının səbəbi digər -OH qruplarından fərqli olaraq bu qrupun birləşdiyi karbon atomuna həlqədəki (tsikldəki) oksigen atomunun təsir etməsidir. Buna görə də qlükoza HCl iştirakı ilə biratomlu spirtlərlə reaksiyaya daxil olaraq sadə efirlər - qlükozidlər əmələ gətirir.



Qlükozidlərin canlı orqanizmlərdə böyük rolu vardır. Onların bəziləri dərman maddələridir, onlardan ürək dərmanı kimi istifadə edilir.

Qıcqırma reaksiyaları. Bioloji katalizatorlar olan fermentlərin təsiri ilə qlükozanın parçalanması baş verir. Qlükozanın fermentlərin təsiri ilə parçalanmasına qıcqırma reaksiyaları deyilir. Fermentin təbiətindən asılı olaraq qıcıqırma reaksiyalarının aşağıdakı növləri var:

Spirtə qıcqırma, süd turşusuna qıcqırma, yağ turşusuna qıcqırma.

Spirtə qıcqırma:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{ferment} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Süd turşusuna qıcqırma:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{ferment} 2CH_3{-}CHOH{-}COOH\ (C_3H_6O_3)$$

Yağ turşusuna qıcqırma:

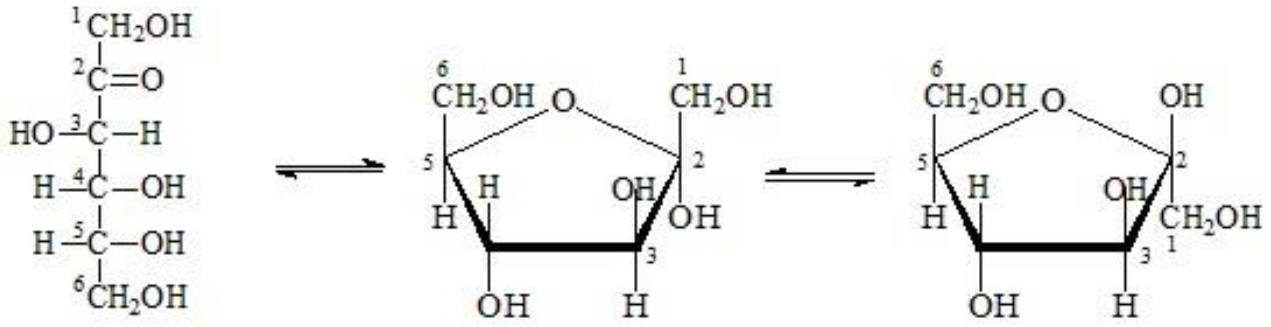
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{ferment} C_3H_7COOH + 2CO_2 + 2H_2$$

Fruktoza qlükozanın izomeridir.

Tətbiqi. Qlükoza qiymətli qida maddəsidir. Orqanizmdə o mürəkkəb biokimyəvi çevrilmələrə uğrayır və bunun nəticəsində fotosintez prosesində toplanan enerji azad olur. Orqanizmə daxil olan qlükozanın çox hissəsi (~70%) hüceyrələrdə oksidləşir. Bu zaman çoxlu istilik ayrıldığından qlükoza orqanizm üçün "yanacaq" rolunu oynayır. İnsan qanının 100 ml-də 80-120 mq qlükoza olur. Bu miqdar 180 mq-dan çox olduqda orqanizmdə karbohidratların mübadiləsi pozulur və şəkər xəstəliyi (diabet) əmələ gəlir. Orqanizm tərəfindən asan mənimsənildiyindən qlükozadan təbabətdə müalicə məqsədilə istifadə edirlər. Qlükozadan reduksiyaedici kimi, güzgü hazırlanmasında, qənnadı, yeyinti və toxuculuq sənayesində geniş istifadə olunur. Qlükozanın oksidləşməsindən canlı hüceyrələrdə ATF sintez olunur.

Qlükozanın qıcqırması prosesinin böyük əhəmiyyəti var. Məsələn, kələmin, xiyarın turşuması və həm də yemlərin siloslaşdırılması zamanı qlükozanın süd turşusuna qıcqırması baş verir. Siloslaşdırmaya uğradılan kütlə kifayət qədər sıxılmasa, onda oraya daxil olan havanın təsiri altında yağ turşusuna qıcqırma baş verir və yem yararsız hala düşür. Praktikada həm də qlükozanın spirtə qıcqırmasından (məsələn, pivə istehsalında) istifadə olunur.

<u>Fruktoza.</u> Qlükozanın izomeri olan fruktoza ($C_6H_{12}O_6$) qlükozadan fərqli olaraq ketonspirtlərə (ketozalara) aiddir, o həm açıq, həm də qələvi (tsiklik) quruluşda olur.



keton forma α-forma β-forma

Fruktoza həm heksozalara, həm də ketozalara, qlükoza isə həm heksozalara, həm də aldozalara aiddir. Fruktozanın açıq zəncirli formasında 3, 4 və 5-ci karbon atomları, tsiklik formalarında isə 2, 3, 4, 5-ci karbon atomları asimmetrikdir. Buradan görünür ki, fruktozanın həm açıq, həm də tsiklik formaları (α və β) optiki aktivdir.

Tərkibində aldehid qrupu olmadığından fruktoza Ag_2O-in ammonyakda məhlulu və $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşmə reaksiyasına daxil olmur, lakin çoxatomlu

spirt kimi $Cu(OH)_2$ çöküntüsünü (qələvi mühitdə) həll edərək alkoqolyat tipli maddə (keyfiyyət reaksiyası), həm karbon turşuları ilə və həm də nitrat turşusu ilə reaksiyaya daxil olduqda isə mürəkkəb efirlər əmələ gətirir. Fruktozanın da 1 molu 5 mol CH_3COOH və 5 mol HNO_3 ilə mürəkkəb efir əmələ gətirir, Na ilə reaksiyaya daxil olduqda H_2 ayrılır.

Fruktoza (meyvə şəkəri) meyvələrdə və balda çoxlu miqdarda olur, qlükozadan 3 dəfə çox şirindir, suda yaxşı həll olur, çox qiymətli qida məhsuludur.

Fruktoza Ag_2O və $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşmədiyi halda güclü oksidləşdiricilərin təsirindən oksidləşir.

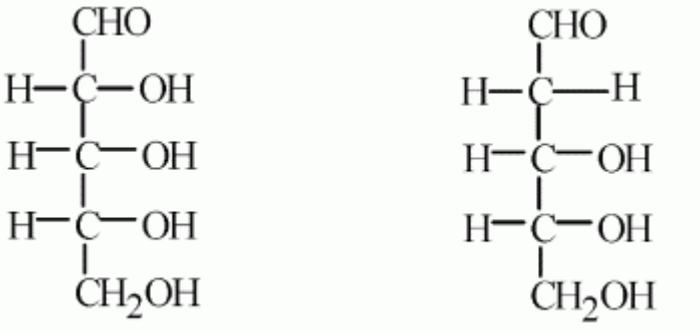
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{[O]} HOOC-COOH + HOOC-(CHOH)_2-COOH + 2H_2O$$

Çaxır turşusunda ($HOOC-(CHOH)_2-COOH$) 2-ci və 3-cü karbon atomu asimmetrikdir. Ona görə də çaxır turşusu da optiki aktivdir. Çaxır turşusunun 1 molu 4 mol Na ilə reaksiyaya daxil olur və 2 mol H_2 ayrılır.

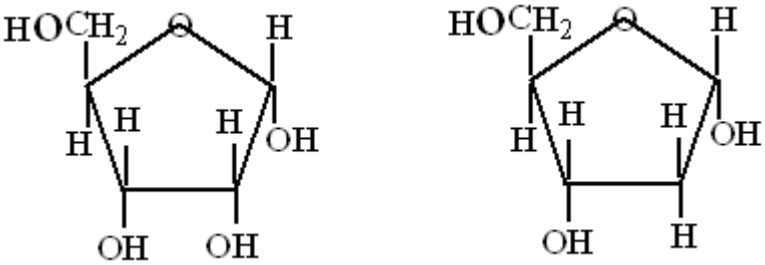
Fruktoza da qlükoza kimi hidrogenləşərək çoxatomlu spirt (sorbit) əmələ gətirir.

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH + H_2 \xrightarrow{t,kat} CH_2OH-(CHOH)_4-CH_2OH$$

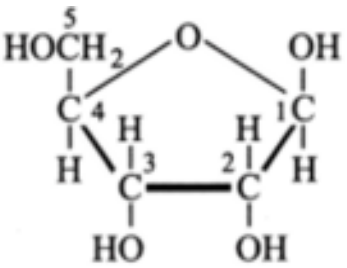
<u>Riboza və dezoksiriboza.</u> Riboza $C_5H_{10}O_5$ və dezoksiriboza $C_5H_{10}O_4$ pentozalara aid olan kristal, şirin dadlı, suda yaxşı həll olan maddələrdir. Riboza dördatomlu, dezoksiriboza isə üçatomlu spirt-aldehiddir. Hər ikisi həm açıq zəncirli həm də həlqəvi (tsiklik) quruluşludur.



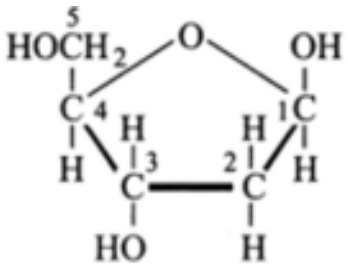
riboza dezoksiriboza



α-riboza



α-dezoksiriboza



β-riboza

β-dezoksiriboza

Dezoksiriboza karbohidrat olmasına baxmayaraq karbohidratların ümumi formuluna $C_n(H_2O)_m$ malik deyildir. Dezoksiribozanın tərkibinin xüsusiyyətləri onun adında göstərilmişdir. "De" ön şəkilçisi kimi "dez" ön şəkilçisi də nəyinsə olmadığını (inkarı) bildirir. (Dehidrogenləşmə, dehidratlaşma və habelə dezaktivləşmə, dezinformasiya və s.). Dezoksiriboza, ribozadan molekulunda bir hidroksil qrupunun (oksiqrupun) az olması ilə fərqlənir, həmin hidroksil qrupu bir hidrogen atomu ilə əvəz olunmuşdur. Maddənin adı (dezoksiriboza) buradan əmələ gəlmişdir. Ribozanın açıq zəncirli formasının molekulunda 3 karbon atomu, qapalı quruluşunda isə 4 karbon atomu asimmetrikdir. Ona görə də ribozanın həm açıq zəncirli, həm də qapalı formaları optiki aktivdir.

Dezoksiriboza da açıq və qapalı formalarda olur. Dezoksiribozanın açıq zəncirli formasının molekulunda 2, qapalı formasının molekulunda isə 3 karbon atomu asimmetrikdir. Ona görə də riboza kimi dezoksiribozanın həm açıq, həm də qapalı formaları optiki aktivdir və optiki izomerlik əmələ gətirir.

Riboza və dezoksiriboza aldehid spirt olduğundan kimyəvi xassələrinə görə qlükozaya oxşardır. Onlarda aldehid kimi Ag_2O-in ammonyakda məhlulu ilə gümüş-güzgü reaksiyasına girir, $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşir, H_2 ilə reduksiya olunurlar. Riboza və dezoksiribozanın Ag_2O və $Cu(OH)_2$ ilə oksidləşmə reaksiyaları onların təyini (keyfiyyət) reaksiyalarıdır.

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CHO + Ag_2O \xrightarrow{NH_3,t} \underset{\text{ribon turşusu}}{CH_2OH-(CHOH)_3-COOH} + 2Ag\downarrow$$

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} \underset{\text{ribon turşusu}}{CH_2OH-(CHOH)_3-COOH} + Cu_2O + 2H_2O$$

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CHO + H_2 \xrightarrow{t,kat} \underset{\text{beşatomlu spirt-ribit}}{CH_2OH-(CHOH)_3-CH_2OH}$$

$$CH_2OH-(CHOH)_2-CH_2-CHO + Ag_2O \xrightarrow{NH_3,t} CH_2OH-(CHOH)_2-CH_2-COOH + 2Ag\downarrow$$

$$CH_2OH-(CHOH)_2-CH_2-CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t} CH_2OH-(CHOH)_2-CH_2-COOH + Cu_2O + 2H_2O$$

$$CH_2OH-(CHOH)_2-CH_2-CHO + H_2 \xrightarrow{t,kat} \underset{\text{dörd atomlu spirt}}{CH_2OH-(CHOH)_2-CH_2-CH_2OH}$$

Riboza və dezoksiriboza çoxatomlu spirt kimi qələvi mühitdə $Cu(OH)_2$ ilə reaksiyaya daxil olaraq suda həll olan saxaratlar əmələ gətirir (keyfiyyət reaksiyası), üzvi karbon turşuları ilə reaksiyaya daxil olaraq mürəkkəb efirlərə çevrilirlər.

Dezoksiribozanın 1 molu 3 mol CH_3COOH və 3 mol HNO_3 ilə reaksiyaya daxil olub mürəkkəb efir əmələ gətirir. Ribozanın 1 molu isə 4 mol CH_3COOH və 4 mol HNO_3 ilə mürəkkəb efir əmələ gətirir.

Riboza ribonuklein turşusunun (RNT), dezoksiriboza isə dezoksiribonuklein turşusunun (DNT) tərkibinə daxildir. Nuklein turşularının tərkibində dezoksiriboza və riboza β-formalı həlqəvi quruluşda olurlar.

Qatı H_2SO_4 monosaxaridləri kömürləşdirir.

$$C_6H_{12}O_6 + H_2SO_{4(qatı)} \longrightarrow 6C + H_2SO_4 \cdot 6H_2O$$

$$C_5H_{10}O_5 + H_2SO_{4(qatı)} \longrightarrow 5C + H_2SO_4 \cdot 5H_2O$$

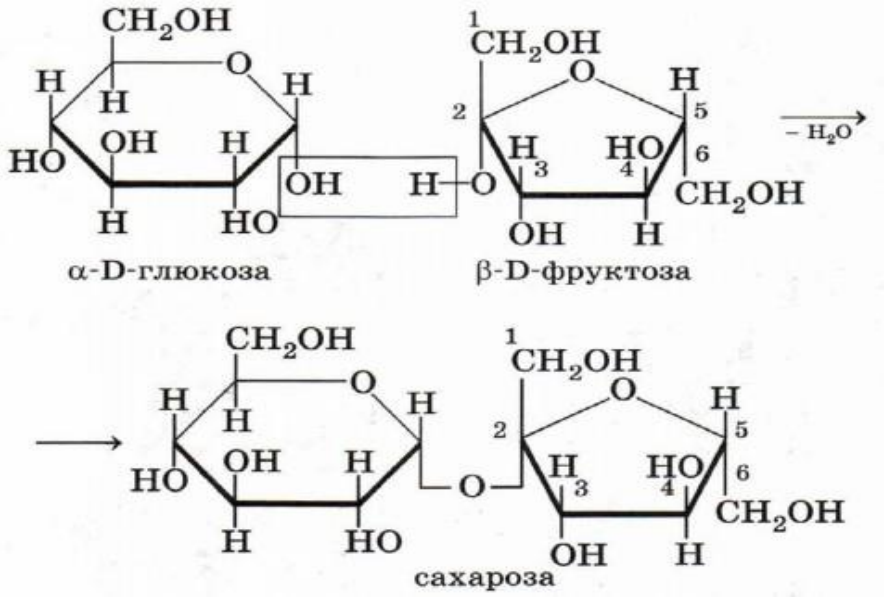
Monosaxaridlərin hamısı adı şəraitdə bərk halda olub, suda yaxşı həll olan maddələrdir, su ilə eynicinsli qarışıq əmələ gətirirlər.

5. Di- və polisaxaridlər, alınması və xassələri

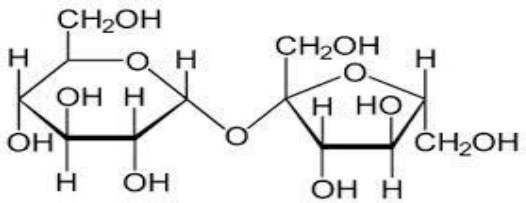
Disaxaridlər. Disaxaridlərə saxaroza, maltoza və laktoza aiddir.

Saxaroza. Gündəlik həyatda şəkər (qənd) adlandırdığımız saxaroza $C_{12}H_{22}O_{11}$ disaxaridlərə aid olub təbiətdə geniş yayılmışdır. O, çoxlu şəkər çuğundurunda (12-20%) və şəkər qamışında (14-26%) olur və buna görə də saxarozanı bu bitkilərdən alırlar. Saxaroza müəyyən miqdar digər bitkilərdə də (qarpız, yemiş, yerkökü və s.) olur. Saxaroza suda yaxşı həll olan, şirin dadlı, rəngsiz kristallardan ibarətdir. Saxarozanın ərimə temperaturu 160°C-dir. Ərimiş saxaroza bərkidikdə amorf şəffaf kütlə - karamel əmələ gətirir.

Quruluşu. Saxaroza ($C_{12}H_{22}O_{11}$) təzə çökdürülmüş $Cu(OH)_2$ ilə qızdırıldıqda qırmızı rəngli Cu_2O çöküntüsü əmələ gətirmir, ammonyak məhlulunda Ag_2O ilə "gümüş-güzgü" reaksiyası vermir. Lakin saxaroza $Cu(OH)_2$ ilə qələvi mühitdə parlaq göy rəngli məhlul əmələ gətirir. Deməli, saxaroza çoxatomlu spirt olub, tərkibində aldehid qrupu saxlamır. Saxarozanın turş mühitdə hidrolizi zamanı α-qlükoza və β-fruktoza əmələ gəlir.



Deməli saxarozanın tərkibində α -qlükoza və β -fruktoza qalıqları var (karbohidratların həlqəvi formullarında çox vaxt həlqədəki karbon atomları göstərilmir).



saxaroza

Alınması. Sənayedə saxaroza şəkər çuğunduru və ya şəkər qamışından alınır. Şəkər çuğunduru təmizlənərək xırdalanır və diffuzor adlanan aparatdan isti su ilə qarışdırılır. Bu zaman saxaroza ilə yanaşı məhlula şəkər çuğundurunda olan üzvi karbon turşuları, zülallar və boya maddələri də keçir. Qarışıqları çökdürmək üçün məhlula əhəng südü $Ca(OH)_2$ əlavə olunur. Əmələ gələn kalsium-saxarat suda həll olduğundan məhlulda qalır. $Ca(OH)_2$-nin artıq miqdarını və kalsium-saxaratdakı kalsiumu çökdürmək üçün məhlula CO_2 verilir:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + Ca(OH)_2 \xrightarrow{+\,H_2O} \underset{\text{kalsium saxarat}}{C_{12}H_{22}O_{11}\cdot CaO\cdot 2H_2O}$$

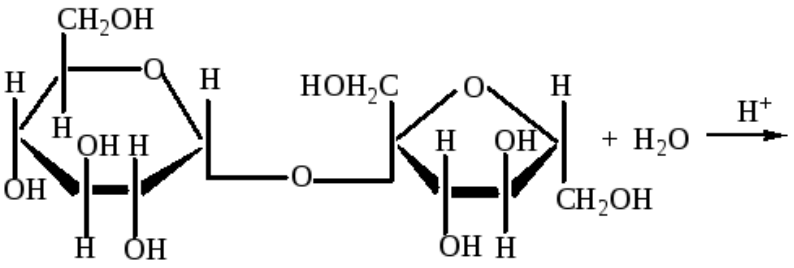
$$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot CaO\cdot 2H_2O + CO_2 \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

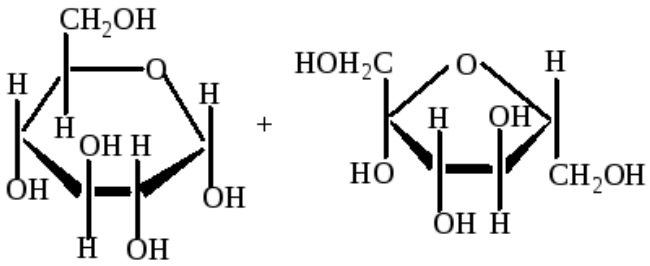
$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Məhlulu süzüb $CaCO_3$ çöküntüsündən ayırırlar və məhluldan saxarozanı kristallaşdırmaqla ayırırlar. Saxarozanın bir hissəsi məhlulda qalır. Bu məhlula melessa deyilir, ondan limon turşusu alırlar. Kristallaşdırılmış saxarozada müəyyən qədər boya maddələri qaldığından onu yenidən suda həll edib məhlulu aktivləşdirilmiş kömürdən keçirirlər. Aktivləşdirilmiş kömür boya maddələrini adsorbsiya edir. Təmizlənmiş saxaroza məhlulu buxarlandırılaraq kristallaşdırılır.

Kimyəvi xassələri. Bütün disaxaridlər kimi saxaroza da hidrolizə uğrayır. Saxarozanın hidroliz məhsulu α-qlükoza və β -fruktozadır.

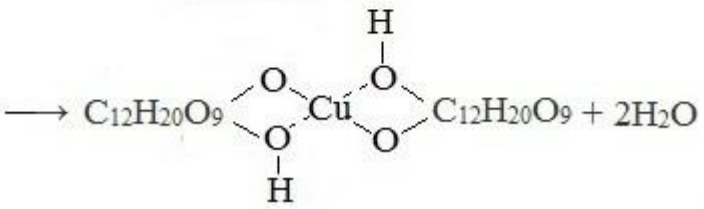
$$\underset{\text{saxaroza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\alpha\text{-qlükoza}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\beta\text{–fruktoza}}{C_6H_{12}O_6}$$





α-qlükoza β–fruktoza

Saxaroza əsaslarla ($Ca(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ və s.) suda həll olan saxaratlar əmələ gətirir. Kalsium saxaratın tərkibini $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot CaO\cdot 2H_2O$ formulu ilə göstərirlər.



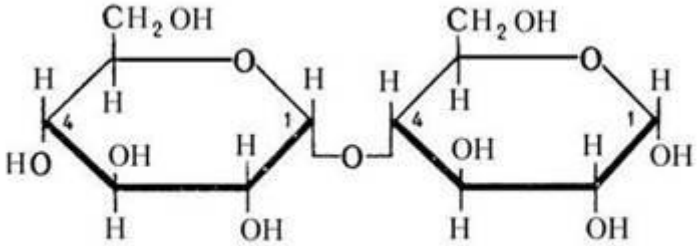
mis (II)-saxarat

Saxarozanın $Cu(OH)_2$ ilə reaksiyasından onu təyin etmək üçün keyfiyyət reaksiyası kimi istifadə edilir. Saxaroza çoxatomlu spirt kimi HNO_3 və CH_3COOH ilə mürəkkəb efir əmələ gətirir. Qatı sulfat turşusu digər karbohidratlar kimi saxarozanı da kömürləşdirir.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_{4(qatı)} \longrightarrow 12C + H_2SO_4\cdot 11H_2O$$

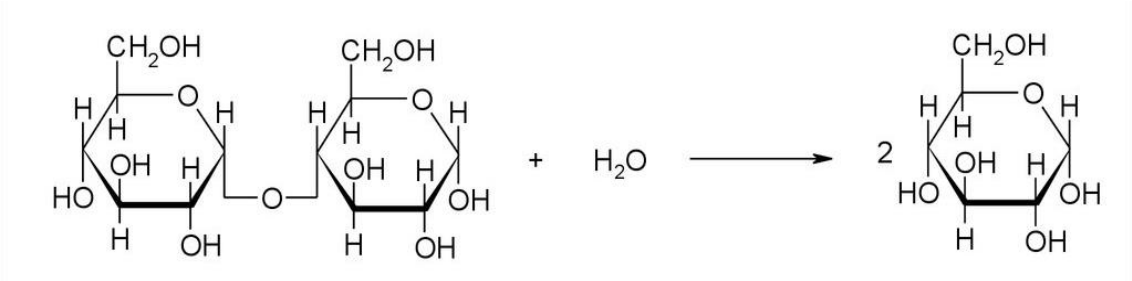
Tətbiqi. Saxaroza mühüm qida maddəsi kimi qənnadı sənayesində istifadə olunur. Onu hidroliz etməklə süni bal alırlar. Təbabətdə dərman maddələrinin, şirələrin alınmasında tətbiq edilir.

Saxarozanın izomerləri. Saxarozanın izomerləri olan digər disaxaridlər maltoza (səməni şəkəri) və laktozadır (süd şəkəri). Maltoza və laktoza saxaroza ilə izomer olduğundan $C_{12}H_{22}O_{11}$ formuluna malikdir. Maltoza nişastanın hidrolizi zamanı, alınan aralıq məhsullardan biridir. Maltozanın molekulu iki α-qlükoza qalığından ibarətdir, yəni iki molekul α-qlükozadan əmələ gəlmişdir.



Saxaroza laktoza və maltozanın molekulunda səkkiz hidroksil (OH) qrupu vardır. Maltozanı hidroliz etdikdə iki α-qlükoza əmələ gəlir.

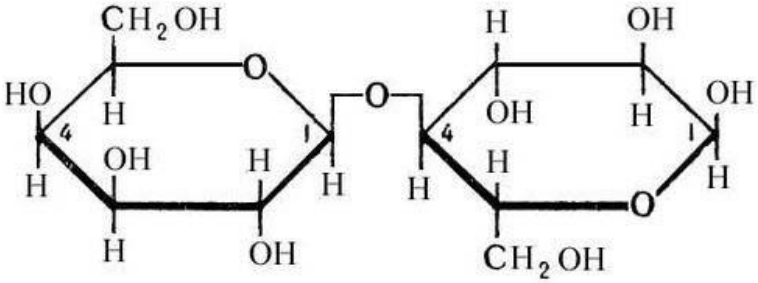
$$\underset{\text{maltoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\alpha\text{-qlükoza}}{2C_6H_{12}O_6}$$



maltoza α-qlükoza

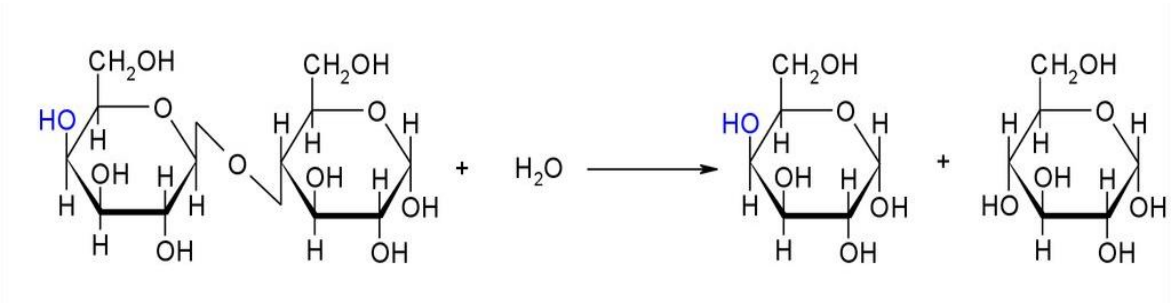
Maltoza saxaroza kimi $Ca(OH)_2$ və $Cu(OH)_2$ ilə reaksiyaya girir, lakin Ag_2O-in ammonyakda məhlulu ilə yəni "gümüş-güzgü" reaksiyasına girmir. Maltozada qlükozid hidroksili olduğu üçün (saxarozada isə yoxdur) bir atomlu spirtlərlə sadə efir əmələ gətirir, HNO_3 və sirkə turşusu ilə mürəkkəb efir əmələ gətirir.

Laktoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$) α-qlükoza və β- qalaktoza qalıqlarından ibarətdir.



laktoza

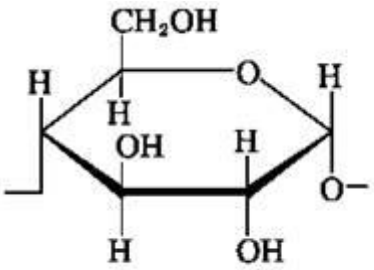
Laktoza digər disaxaridlər kimi turş mühitdə hidrolizə uğrayır, bu zaman qlükoza və qalaktoza əmələ gəlir.



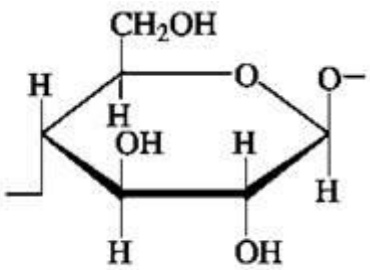
laktoza α-qlükoza qalaktoza

Maltoza və laktozada qlükozid hidroksili olduğundan onlar həlqəvi quruluşla yanaşı aldehid formasına da keçə bilərlər (saxarozada isə hidroksil qrupu olmadığından o yalnız həlqəvi quruluşlu olur) və aldehidlərə xas olan reduksiya reaksiyalarına daxil olurlar. Buna görə də dezoksiriboza, riboza, qlükoza, maltoza və laktoza reduksiya oluna bilən karbohidratlardır (saxaridlərdir).

<u>Polisaxaridlər (təbii irimolekullu birləşmələr).</u> Polisaxaridlərə nişasta və sellüloza aiddir.

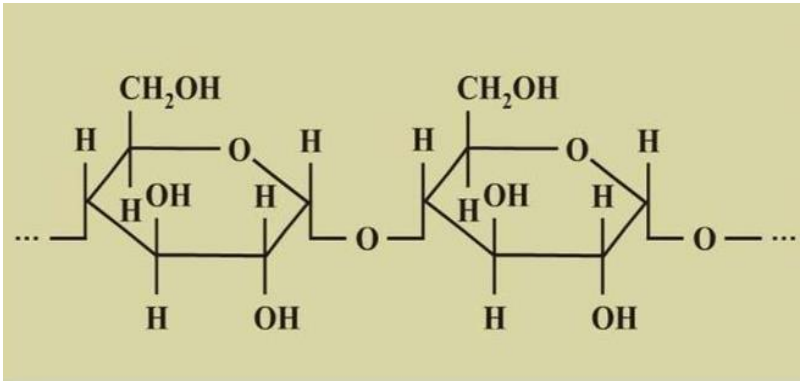


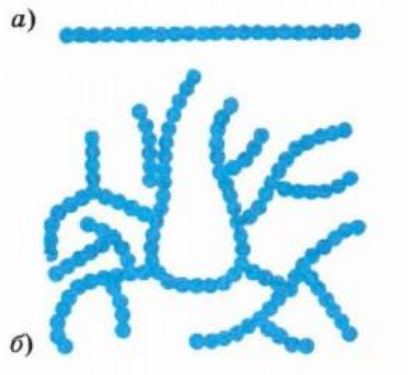
структурное звено крахмала



структурное звено целлюлозы

Nişasta $(C_6H_{10}O_5)_n$. Suda həll olmayan narın ağ rəngli tozdur. İsti suda nişasta şişərək kolloid məhlul olan bişmiş nişasta əmələ gətirir. Nişasta təbii polisaxarid olub bitkilərdə geniş yayılmışdır. Kartofda 20%, buğdada 70%, düyüdə isə 80%-dən çox nişasta var. Nişasta təbii irimolekullu birləşmə olub, α-qlükozanın polikondensləşməsindən əmələ gəlmişdir və $(C_6H_{10}O_5)_n$ formuluna malikdir. Nişasta xətti quruluşlu amilaza və şaxəli quruluşlu amilopektin qarışığından ibarətdir.





a) amilaza b) amilopektin

Nişastanın molekulları bir ölçüdə olmur. Buna görə də onların molekul kütlələri eyni deyildir. Molekul kütləsi bir neçə yüz min olan xətti molekullar amilaza, molekul kütləsi bir neçə milyona çatan şaxəli quruluşlu molekullar amilopektin adlanır.

Alınması. Sənayedə nişasta kartofdan və qarğıdalıdan alınır. Nişasta bitkilərdə fotosintez nəticəsində əmələ gəlir. Əvvəlcə α-qlükoza alınır, onlar da bir-biri ilə polikondensləşərək nişastanın iri molekullarını əmələ gətirir.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{hv} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

$$nC_6H_{12}O_6 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + (n-1)H_2O$$

α -qlükozanın polikondensləşməsi zamanı ayrılan suyun mol miqdarı qlükozanın mol miqdarından 1 mol əskik olur.

Nişasta turş mühitdə hidrolizə uğrayır. Hidroliz mərhələ ilə gedir. Əvvəlcə molekul kütləsi nişastadan kiçik olan polisaxaridlər-dekstrinlər alınır. Dekstrinlər

hidroliz etdikdə maltozaya, maltoza isə α -qlükozaya çevrilir. Canlı orqanizmlərdə bu proses fermentlərin, sənayedə isə H_2SO_4 iştirakı ilə aparılır.

$$\underset{\text{nişasta}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \longrightarrow \underset{\text{dekstrin}}{(C_6H_{10}O_5)_m} \longrightarrow \underset{\text{maltoza}}{n/2C_{12}H_{22}O_{11}} \longrightarrow \underset{\text{qlükoza}}{nC_6H_{12}O_6}$$

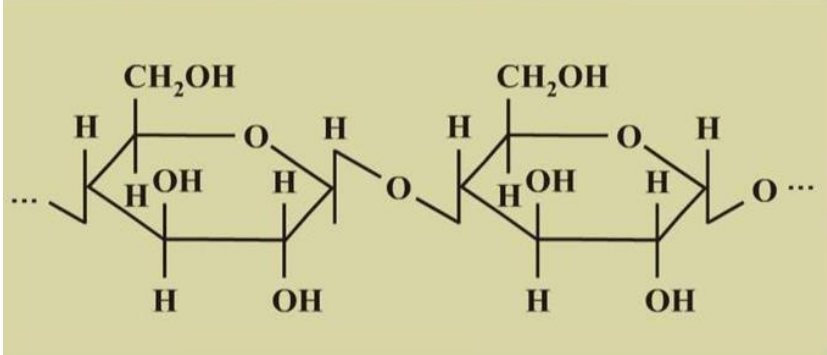
Nişastanın xarakterik xassələrindən biri yod ilə göy rəngli birləşmə əmələ gətirməsidir. Qızdırıldıqda göy rəng itir, soyutduqda isə yenidən əmələ gəlir. Bu nişasta üçün keyfiyyət reaksiyasıdır. Nişasta Ag_2O-i (ammonyakda məhlulu) və $Cu(OH)_2$-ni reduksiya etmir. Deməli nişastada aldehid qrupu yoxdur. Çoxatomlu spirt kimi HNO_3 və CH_3COOH ilə mürəkkəb efir əmələ gətirir.

Tətbiqi. Mühüm qida məhsulu olmaqla yanaşı nişastadan sənayedə qlükoza, etil spirti, patka (dekstrinlər və qlükozanın qarışığı) alınmasında istifadə olunur. Nişasta parçaların nişastalanmasında da istifadə olunur. Nişastalanmış parçanı ütülədikdə istiliyin təsiri ilə nişasta hidroliz nəticəsində dekstrinlərə parçalanır. Dekstrinlərdən əmələ gələn örtük parçanı çirklənmədən qoruyur və parçaya parıltı verir. Orqanizmdə nişasta hidroliz olunaraq qlükozaya çevrilir. Qlükozanın bir hissəsi oksidləşərək orqanizmi enerji ilə təmin edir, digər hissəsi isə qaraciyərdə toplanaraq qlikogenə (heyvani nişasta) çevrilir. Qlikogen orqanizmdə toplanaraq ehtiyat qida mənbəyi rolunu oynayır. Tərkibinə görə qlikogen nişasta ilə eynidir, lakin o nişastaya nisbətən daha böyük molekul kütləsinə malikdir və şaxəlidir. Qaraciyərdə qlikogen xüsusilə çoxdur (10%-ə qədər). Orqanizmdə qlikogen ehtiyat maddəsidir, hüceyrələrdə qlükoza sərf olunduqca qlikogen qlükozaya çevrilir.

Sellüloza. Sellüloza bütün bitkilərin tərkibində olur və bitki hüceyrələrinin qılafını təşkil edir (latınca *sellüla-hüceyrə* deməkdir). Sellüloza bütün bitkilərə lazımi möhkəmlik və elastiklik verir və elə bil ki, onların skeletidir. Pambıq lifinin tərkibində 98%-ə qədər sellüloza vardır, kətan və çətənə lifləri də əsas etibarı ilə sellülozadan ibarətdir, oduncaqda onun miqdarı 50%-ə yaxındır. Kağız, pambıq parçalar sellülozadan hazırlanan məmulatlardır. Təmizlənmiş pambıq və yapışqan vurulmamış süzgəc kağızı saf sellüloza nümunələridir. Təbii materiallardan alınmış sellüloza nə suda, nə də adi üzvi həllədicilərdə həll olmayan bərk lifli maddələrdir.

Quruluşu. Sellüloza nişasta kimi $(C_6H_{10}O_5)_n$ tərkibli təbii polimerdir. Onun makromolekulu çoxlu sayda β -qlükoza molekulları qalıqlarından ibarətdir. Nişastadan fərqli olaraq sellülozanın molekul kütləsi və ya polimerləşmə dərəcəsi

(n) daha böyük olur. Nişasta α -qlükozanın, sellüloza isə β -qlükozanın polikondensləşməsindən əmələ gəlir. Nişasta həm xətti, həm də şaxəli quruluşlu olduğu halda, sellüloza yalnız xətti quruluşlu olur, buna görə də sellüloza lif əmələ gətirmək xassəsinə malikdir.



$$nC_6H_{12}O_6 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + (n-1)H_2O$$

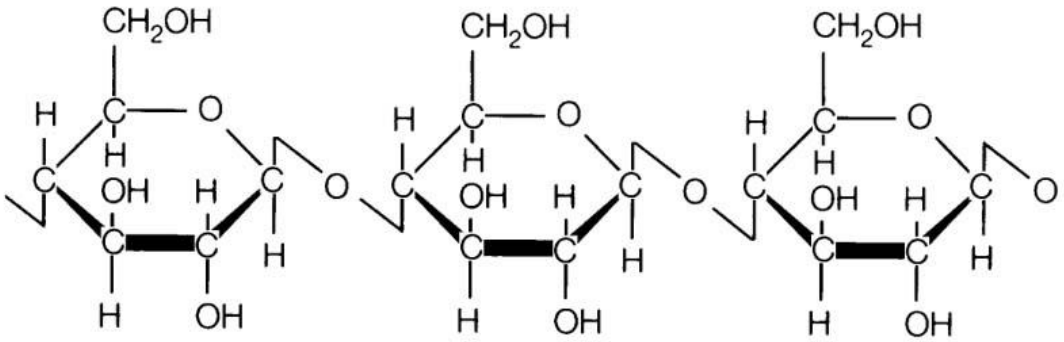
β -qlükoza sellüloza

Alınması. Demək olar ki, təmiz sellüloza nümunəsi təmizlənmiş pambıqdan alınan lifdir. Sellülozanın əsas kütləsini oduncaqdan ayırırlar, orada o başqa maddələrlə birləşmə şəklində olur. Oduncağı sulfat ($NaOH + Na_2SO_4$ qarışığı) və ya sulfit ($Ca(HSO_3)_2$ və ya $NaHSO_3$) üsulu ilə işləyirlər. Bu zaman başqa maddələrin hamısı parçalanır, sellüloza isə nisbətən təmiz şəkildə ayrılır. Onu su ilə yuyurlar, qurudurlar və sonrakı emala, çox hissəsini isə kağız istehsalına göndərirlər.

Fiziki xassələri. Sellüloza suda, spirtdə, efirdə həll olmayan bərk maddədir. Sellüloza Şveytser reaktivində ($Cu(OH)_2$-nin ammonyaklı suda məhlulu), sink-xloridin qatı məhlulunda həll olur.

Kimyəvi xassələri. Disaxaridlər və bütün polisaxaridlər kimi sellüloza turş mühitdə (H_2SO_4) hidrolizə uğrayır. Nişasta kimi onun da hidrolizi mərhələli gedir. Hidrolizin son məhsulu β-qlükozadır.

Sellüloza, nişasta kimi gümüş-güzgü reaksiyası vermir, lakin HNO_3 və üzvi turşularla (məsələn, CH_3COOH) efirləşmə reaksiyasına girərək mürəkkəb efir əmələ gətirir. Sellülozanın quruluş həlqəsindəki hidroksil qruplarını ayrıca göstərərək onun formulunu aşağıdakı kimi yazmaq olar.



Qatı H_2SO_4-ün iştirakı ilə sellülozanın HNO_3 ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində şəraitdən asılı olaraq mono, di və trinitrosellüloza əmələ gəlir ki, bunlar da mürəkkəb efirlərdir.

Sellülozanın nitrat turşusu ilə reaksiyasına nitrolaşma yox, nitratlaşma reaksiyası, əmələ gələn məhsula isə sellülozanı mono-, di- və trinitratı kimi baxmaq lazımdır.

$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right]_n + nHNO_3 \rightarrow \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\ONO_2\end{matrix}\right]_n + nH_2O,$$

мононитроцеллюлоза

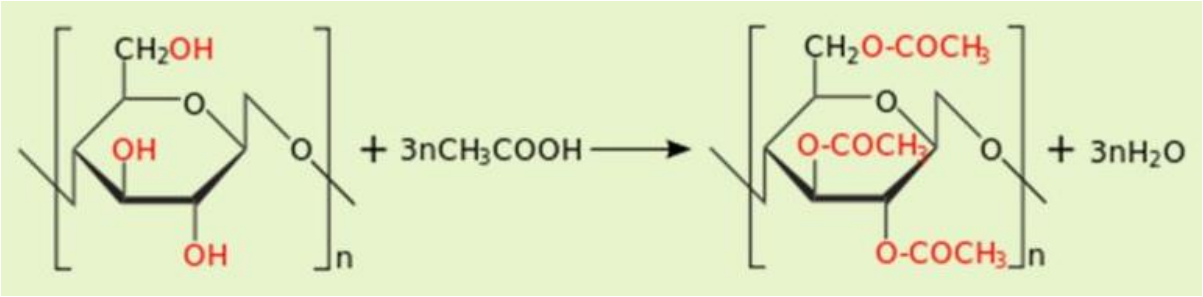
$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right]_n + 2nHNO_3 \rightarrow \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right]_n + 2nH_2O,$$

динитроцеллюлоза

$$\left[C_6H_7O_2\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right]_n + 3nHNO_3 \rightarrow \left[C_6H_7O_2\begin{matrix}ONO_2\\ONO_2\\ONO_2\end{matrix}\right]_n + 3nH_2O.$$

тринитроцеллюлоза

Sellülozanın sirkə turşusu və ya sirkə anhidridi ilə reaksiyası zamanı da mürəkkəb efirlər əmələ gəlir. Reaksiya şəraitindən asılı olaraq mono-, di- və triasetilsellüloza alınır.



Triasetilsellüloza xüsusi həlledicilərdə (etanol və dixlormetan qarışığı) həll edilir. Triasetilsellülozanın məhlulu filyerdən (çoxlu deşikləri olan metal qapaq)

keçirildikdə həlledici isti hava axınında buxarlanır və məhlul asetat ipəyinin saplarına çevrilir.

Sellülozadan süni viskoz ipəyi də istehsal olunur. Bu məqsədlə onu qatı qələvi məhlullarının təsiri ilə alkoqolyatlara çevirirlər.

$$[(C_6H_7O_2)(OH)_3]_n + nNaOH \longrightarrow [(C_6H_7O_2)(OH)_2ONa]_n + nH_2O$$

Alınan maddəni karbon-disulfidlə (CS_2) işlədikdən sonra alınmış filyerdən nazik sap şəklində duru sulfat turşusu məhlulundan keçirirlər. Bu zaman ksantogenat ilkin sellülozaya qədər hidroliz olunur. Alınan sellüloza saplarından viskoz ipəyi istehsal olunur. Viskozu filyerlərdən yox, dar uzun yarıqdan keçirdikdə selofan alınır. Havasız şəraitdə qızdırıldıqda sellüloza parçalanır. Bu zaman ağac kömürü, su və uçucu üzvi maddələr - metil spirti, sirkə turşusu, aseton və digər məhsullar alınır. Sellülozanın tədriclə hidrolizindən daha sadə quruluşlu polisaxaridlər, məsələn, amiloid əmələ gəlir. Kağızı 80%-li H_2SO_4 məhlulu ilə qısamüddətli işlədikdə onun səthində amiloid əmələ gəlir və bu yolla su keçirməyən perqament kağızı hazırlanır. Bütün üzvi maddələr kimi sellüloza yanır. Havasız şəraitdə sellülozanı qızdırdıqda o pirolizə uğrayır və ağac kömürü, su, metil spirti (oduncaq spirti), sirkə turşusu, aseton və s. əmələ gəlir.

Tətbiqi. Sellülozanın efirləşmə məhsulları böyük əhəmiyyətə malikdir. Məsələn, triasetilsellülozadan asetat ipəyi alınır. Asetilsellüloza həm də yanmayan plyonkanın və ultrabənövşəyi şüaları keçirən üzvi şüşənin istehsalında istifadə olunur. Trinitrosellülozadan (piroksilindən) partlayıcı maddə kimi və tüstüsüz barıtın istehsalında istifadə olunur. Bundan ötrü trinitrosellülozanı etilasetatda və ya asetonda həll edirlər. Həlledicilər buxarlandıqdan sonra kompakt kütləni xırdalayır və tüstüsüz barıt alırlar.

Dinitrosellüloza (kalloksilin) kallodiumun alınmasında tətbiq olunur. Bu məqsədlə onu spirt və efir qarışığında həll edirlər. Həlledicilər buxarlandıqdan sonra sıx plyonka - kallodium əmələ gəlir ki, bu da tibbdə tətbiq edilir. Dinitrosellüloza həm də sellüloid plastik kütləsinin istehsalına sərf olunur. Dinitrosellülozanı kamfora ilə əritmək yolu ilə sellüloidi alırlar. Sellüloza kətan, pambıq şəklində parça istehsalında istifadə olunur. Sellülozanın daha çox miqdarı kağız, etil spirti istehsalına sərf olunur. Sellülozanın hidrolizindən alınan qlükozanın qıcqırması ilə etil spirti alınır. Bu cür alınan spirt hidroliz spirti adlanır. Oduncağın kimyəvi emalından kinoplyonkalar, skipidar, ağac kömürü, yem mayaları istehsal olunur.

6. Aminspirtlər və aminturşular, alınması və xassələri

Aminspirtlər. Tərkiblərində amin və hidroksil qrupu olan birləşmələr amin spirtlər adlanır. Bunların ən sadə nümayəndəsi aminmetil spirti və ya metanolamin $HOCH_2-NH_2$ sərbəst yaşamır, ammonyak və qarışqa aldehidinə parçalanır. Bunların sabit, sadə nümayəndəsi aminetil spirti etanolamindir:

$$H_2N-CH_2-CH_2-OH$$

Etanolamin α-aminspirtlərdən olub, etilenxlorhidrinə və ya etilenoksidə ammonyakın təsiri ilə (suyun katalizatorluğu) alına bilir:

$$CH_2OH-CH_2Cl + NH_3 \xrightarrow[-HCl]{} CH_2OH-CH_2NH_2 + HCl$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + NH_3 \longrightarrow CH_2OH-CH_2NH_2$$

Oksidin miqdarından asılı olaraq bu zaman dietanolamin və trietanolamin də alına bilər.

$$\begin{matrix} HO-CH_2-CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad NH \\ HO-CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix} \qquad \begin{matrix} HO-CH_2-CH_2 \diagdown \\ HO-CH_2-CH_2-N \\ HO-CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}$$

Monoetanolamin (kolamin) 171°C-də qaynayan qatı mayedir. Suda və spirtdə yaxşı, efirdə pis həll olur. Etanolaminlər aminlərdən daha qüvvətli əsaslardır. Bunlar turşularla duzlar əmələ gətirir, aminlərin və spirtlərin reaksiyalarını verir. Etanolaminlər qarışığından texnikada geniş istifadə edirlər.

Qazları CO_2, H_2S, HCN-dən təmizləmək üçün onların qarışığını etanolaminlərin məhlulu içərisindən buraxırlar. Bu zaman karbon qazı və hidrogen-sulfid etanolaminlər məhlulunda udulur və onunla birləşərək, duzlar əmələ gətirir, başqa qazlar isə udulmayaraq ayrılır. Sonra qazla doymuş etanolamin məhlulunu qızdırmaqla udulmuş qazları ayrıca almaq və etanolamini təzədən işə buraxmaq olar.

Etanolaminlərdən sürtgü yağları və kosmetik vasitə kimi, bundan başqa dəri və toxuculuq sənayesində, hətta zəhərləyici maddələr almaq üçün də istifadə etmək olur.

Aminspirtlərin fizioloji cəhətdən əhəmiyyətli nümayəndəsi trimetil-β-oksietilammoniumhidroksid və ya xolindir. Qüvvətli qələvi xassəyə malik olan xolin insan, heyvan və bitki toxumalarında rast gəlinir. Xolin qan təzyiqini

azaldır. Xolinin azlığından bədəndə yağ mübadiləsi çətinləşir, bu da qaraciyərin piylənməsi ilə nəticələnə bilər.

Xolini aşağıdakı tənlik üzrə sintez etmək olar:

$$CH_2-CH_2 + H_2O + N(CH_3)_3 \longrightarrow CH_2OH-CH_2-N(CH_3)_3OH$$

Xolinin əhəmiyyətli törəmələrindən asetilxolin $CH_3COOCH_2-CH_2-N(CH_3)_3OH$ sintetik üsulla xolindən alınır və təbabətdə işlənir. Neyrin $CH_2{=}CH-N(CH_3)_3OH$ xolinin qıcqırması nəticəsində alınır. Neyrin olduqca zəhərli maddədir.

Aminturşular. Molekulunda eyni zamanda amin və karboksil qrupu saxlayan birləşmələrə aminturşular deyilir. Aminturşuların ən sadə nümayəndəsi qlisindir: NH_2CH_2COOH

Amin qrupunun karboksil qrupuna nəzərən yerləşməsinə görə aminturşuları α-, β-, γ- və s. olur.

$CH_3CH(NH_2)COOH$	$NH_2CH_2CH_2COOH$	$NH_2(CH_2)_3COOH$
α-amin propion turşusu	β- amin propion turşusu	γ-amin yağ turşusu

Aminturşuları oxuyarkən sistematik və empirik üsullardan istifadə edilir.

NH_2CH_2COOH	aminsirkə turşusu	aminetan turşusu	qlisin
$CH_3CH_2(NH_2)COOH$	α-amin propion turşusu	2-amin propan turşusu	alanin
$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	α-amin izovalerian turşus	2-amin 3-metil butan turşusu	valin
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	α-amin izokapron turşusu	2-amin 3-metil pentan turşusu	izoleysin
$(CH3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	α-amin izokapron turşusu	2-amin 4-metil pentan turşusu	leysin

Aminturşu molekulunda bir və ya bir neçə karboksil qrupu olur. Məsələn,

$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ asparagin turşusu

$H_2NOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ asparagin

$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ qlutamin turşusu

$H_2NOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ qlutamin

Aminturşu molekulunda bir və bir neçə amin qrupu yerləşə bilir. Məsələn,

$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

2,6-diaminheksan turşusu və ya lizin

$H_2N-C-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$

NH

2-amin 5-quanidin pentan turşusu və ya arginin

Alınma üsulları.

1. Aminturşular monohalogenəvəzli turşuların duzuna ammonyakın təsiri ilə alınır: $NH_2-H + ClCH_2COONH_4 \xrightarrow[-HCl]{} H_2NCH_2COONH_4$

Hazırda əsasən bu üsulun köməyi ilə sənayedə aminturşular alınır.

2. Sianhidrin üsulu. Bu üsulda əvvəlcə oksinitril alınır.

$$CH_3{-}CHO + HCN \longrightarrow CH_3{-}CH(OH){-}CN$$

Sonra ona ammonyak ilə təsir edilir:

$$CH_3{-}CH(OH){-}CN + NH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH(NH_2){-}CN \xrightarrow{+H_2O}$$
$$\longrightarrow CH_3{-}CH(NH_2){-}COOH$$

N.D.Zelinski göstərmişdir ki, aldehid və ketonlara kalium-sianidin və ammonium-xloridin sulu məhlulu ilə təsir edib, sonra isə onu hidroliz etdikdə aminturşuları almaq olar. $NH_4Cl + KCN \longrightarrow NH_4CN + KCl$

$$RCHO + NH_4CN \xrightarrow[-H_2O]{} RCH(NH_2)CN \xrightarrow{+H_2O} RCH(NH_2)COOH$$

3. α-nitroturşuları, α-oksoturşuları, oksim və ya hidrazonları reduksiya etdikdə α-aminturşular alınır:

$$(CH_3)_2CHCH(NO_2)COOH + 3H_2 \xrightarrow{[Ni,Pd,Pt]} (CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH + 2H_2O$$

Ketoturşuları katalitik reduksiya etdikdə α-aminturşular alınır:

$$CH_3COCOOH + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} [CH_3{-}\underset{\underset{NH}{||}}{C}{-}COOH] \xrightarrow{H_2\,[Ni]} CH_3{-}CH(NH_2){-}COOH$$

4. Doymamış turşulara ammonyakın birləşməsi ilə β-alanin alınır:

$$CH_2{=}CHCOOH + 2NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2COONH_4$$

5. V.M.Rodionov üsulu ilə malon turşusundan β-aminturşu alınır:

$$CH_3CHO + CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{+2NH_3} CH_3CH(NH_2)CH_2COOH + H_2O + CO_2$$

6. Zülalları hidroliz etdikdə təxminən 25 müxtəlif aminturşu alınır. Qarışıqda aminturşuları bir-birindən ayırmaq olduqca çətin məsələdir. Adətən hidroliz zamanı bir-iki aminturşu daha çox alınır. Belə halda onları ayırmaq asan olur.

7. Mikrobioloji üsulla yemlərə əlavənin alınması. Kənd təsərrrüfatı heyvanlarına və quşlarına yem kimi mikrobioloji üsulla aminturşu qalığı alınır. Nişasta, şəkər çuğundurunun tullantısından (melissa), tam şəkərləşməmiş nişastadan (patka) xammal kimi istifadə edərək biotexnoloji yol ilə qlutamin, asparagin, treonin, alanin, triptofan, metionin və lizin kimi aminturşuları almaq mümkün olur. Mikrobioloji kütlə kimi tərkibində keratin olan buynuz, dırnaq və lələkdən istifadə olunur.

Fiziki xassələri. Aminturşular yüksək temperaturda əriyən və bu xassəsinə görə bir-birindən fərqlənməyən maddələrdir. Ərimə temperaturunda

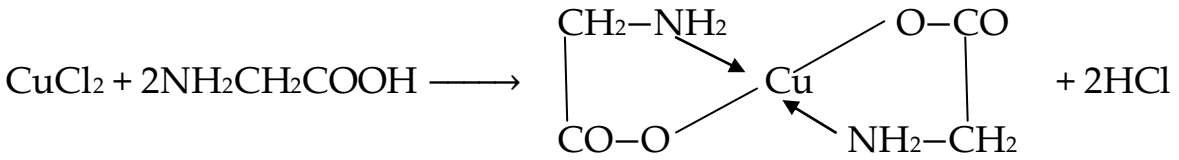
parçalanırlar. Suda yaxşı həll olurlar və məhlulları onların quruluşundan asılı olaraq neytral reaksiya verir. Spektrdə karboksil və amin qrupuna xarakter zolaqların olmaması, yüksək temperaturda əriməsi aminturşuların səciyyəvi xüsusiyyətidir.

Kimyəvi xassələri. Aminturşular daxili duz əmələ gətirir. $H_3^+NCH_2COO^-$

Belə ionlar turş mühitdə özlərini kation, qələvi mühitdə isə anion kimi aparır: $^+NH_3CH_2COOH \xrightarrow{H^+} {}^+NH_3CH_2COO^- \xrightarrow{OH^-} NH_2CH_2COO^-$

Aminturşular həm turşulara, həm də aminlərə xas reaksiyalara daxil olur. Bəzi hallarda hər iki qrupun bir-birinə qarşılıqlı təsiri özünü göstərir.

1. Aminturşular əsaslar ilə duz əmələ gətirir. Ağır metallar ilə daxili komplekslər əmələ gətirir. Bütün α-aminturşuları mis duzları ilə göy rəngli daxili kompleks (xelat) əmələ gətirir.



2. Efirlərin əmələ gəlməsi. Aminturşular spirtlərlə hidrogen xloridin iştirakında efirləşir:

$$H_2NCH_2COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{+HCl} Cl^-[H_2N^+CH_2COOC_2H_5] \xrightarrow{+NaOH}$$
$$\longrightarrow H_2NCH_2COOC_2H_5$$

Aminturşuların amin qrupunda gedən reaksiyaları.

1. Turşular ilə duz əmələ gətirir:

$$NH_2CH_2COOH + HCl \longrightarrow [^+NH_3CH_2COOH]Cl^-$$

2. Nitrit turşusunun təsiri ilə amin turşular oksiturşulara çevrilir:

$$H_2NCH_2COOH + HONO \longrightarrow HOCH_2COOH + N_2 + H_2O$$

Bu reaksiyaların köməyi ilə aminturşularda amin qrupunu təyin etmək olur.

3. Xloranhidridlər və anhidridlər ilə aminturşular reaksiyaya girir və aminturşuların N-asil törəmələrini əmələ gətirir:

$$C_6H_5COCl + H_2NCH_2COONa \xrightarrow{-HCl} C_6H_5CONHCH_2COONa$$

4. Formalinin aminturşularla qarşılıqlı təsirindən N-metilen törəmələri alınır:

$$CH_3{-}CH(NH_2){-}COOH + CH_2O \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3{-}\underset{\underset{N=CH_2}{|}}{CH}{-}COOH$$

α-aminturşuların xarakter reaksiyaları.

1. Dekarboksilaza və bəzi mikroorqanizmlərin təsiri ilə α-aminturşular dekarboksilləşmə reaksiyasına uğrayaraq aminlərə çevrilir:

$$RCH(NH_2)COOH \longrightarrow RCH_2NH_2 + CO_2$$

Məsələn, zülallar çürüyəndə dekarboksilləşməyə uğrayır, lizin və ornitin kimi aminturşuları putraessin $H_2N(CH_2)_4NH_2$ və kadaverinə $H_2N(CH_2)_5NH_2$ çevrilir.

2. Aminturşular aminsizləşmə reaksiyasına uğrayır və ketoturşuları əmələ gətirir. Ketoturşular da aldehid və karbon qazına parçalanır:

$$RCH(NH_2)COOH \xrightarrow{[O]} RCOCOOH + NH_3$$

$$RCOCOOH \longrightarrow RCHO + CO_2$$

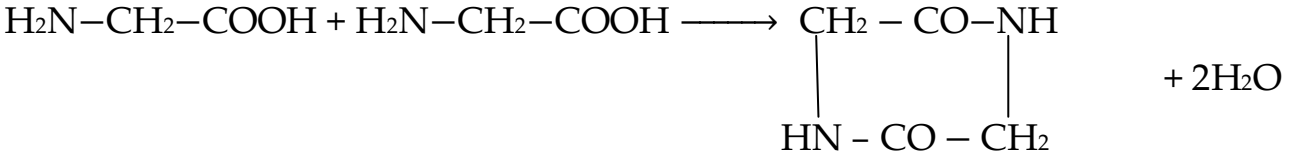
3. Ketoturşular aminturşular ilə qarşılıqlı reaksiyaya girərək yenidən aminləşir:

$$RCH(NH_2)COOH + R'COCOOH \xrightarrow{[O]} RCOCOOH + R'CH(NH_2)COOH$$

Aminsizləşmə, dekarboksilləşmə və yenidən aminləşmə reaksiyaları canlıorqanizmlərində xüsusi fermentlərin təsiri ilə yumşaq şəraitdə baş verir.

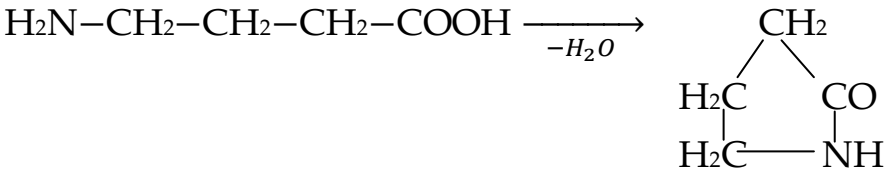
Aminturşuları qızdırdıqda çevrilmələri.

α-aminturşular və onların efirlərini qızdırdıqda halqavi amidlər əmələ gətirir. Bunlara diketopiperazinlər deyilir:



β-aminturşular isə özlərindən ammonyak ayıraraq, doymamış turşulara çevrilir: $RCH(NH_2)CH_2COOH \longrightarrow RCH{=}CH{-}COOH + NH_3$

γ- və σ-aminturşuları molekulundan asanlıqla su ayırır və daxili amidlərə - laktamlara çevrilir:



Aminturşu molekulunda karboksil qrupu amin qrupu ilə beş və daha çox karbon atomu ilə ayrıldıqda, qızma zamanı su ayrılmaqla polikondensləşmə reaksiyası baş verir və "baş-quyruq" tipində polipeptid zəncirli polimerləri əmələ gətirir: $H_2N(CH_2)_nCOOH \xrightarrow[-H_2O]{} ...HN(CH_2)_nCONH(CH_2)_nCO...$

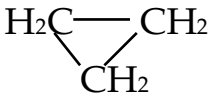
n=5,6,7

7. Tsikloalkanlar, alınması, xassələri və tətbiqi

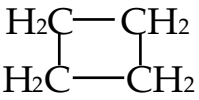
Karbon atomlarının zəncirindən qapalı halqa əmələ gətirən və aromatik xassə daşımayan karbohidrogenlərə tsikloalkanlar (tsikloparafinlər, tsiklanlar) deyilir. Onların ümumi formulu C_nH_{2n}-dir ($n \geq 3$). Bu karbohidrogenlərdə karbonlar bir-biri ilə σ-əlaqəsi ilə birləşmişlər.

V.V.Markovnikov Qafqaz neftinin quruluşunu öyrənərkən ilk dəfə neftdə üç, dörd- və beş üzvlü tsiklik birləşmələr müəyyənləşdirmişdir ki, onlara *naftenlər* adının verilməsini təklif etmişdir.

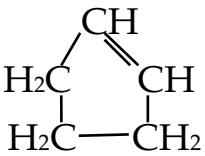
Tsikloalkanlar və tsikloalkenlərin adları eyni sayda karbon atomu olan müvafiq atsiklik karbohidrogenlərin adının əvvəlinə tsiklo- sözünü artırmaqla alınır.



tsiklopropan

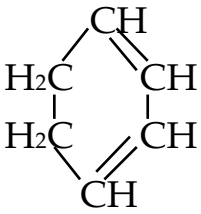


tsiklobutan

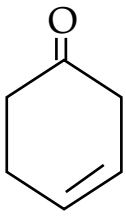


tsiklopenten

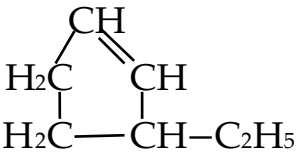
Əvəzləyicilər və ikiqat rabitənin yeri elə nömrələnir ki, rəqəmlərin minimal kombinasiyası alınsın.



1,3-tsikloheksadien



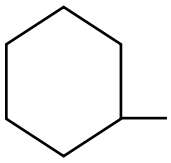
3-tsikloheksenon



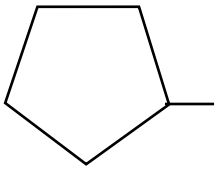
3-etil tsiklopenten

Sadəlik üçün tsikloalkanları həndəsi fiqurlar: üçbucaq, kvadrat və s. çoxbucaqlılar kimi təsvir edirlər.

Tsikloalkanlardan şərti olaraq hidrogenin qopardılmasından alınan karbohidrogen qalığı - tsikloalkil adlanır.



tsikloheksil



tsiklopentil

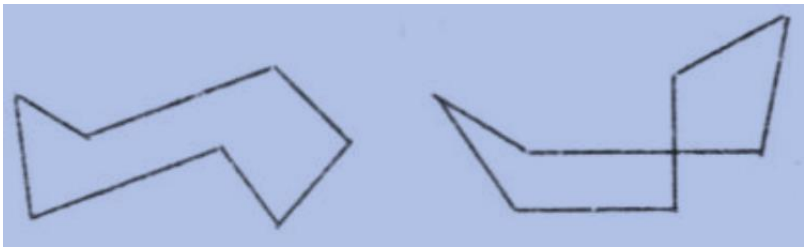
Fiziki xassələri. Tsiklik karbohidrogenlər atsiklik karbohidrogenlərə oxşasalar da onların qaynama temperaturları və sıxlıqları bir qədər yüksəkdir. Tsiklik karbohidrogenlər qeyri-polyar və ya az polyar olmağına baxmayaraq

onlar efir, benzin, aromatik həlledicilər kimi qeyri-polyar və az polyar həlledicilərdə yaxşı həll olurlar.

Tsiklik karbohidrogenlərin quruluşu. Tsiklopropan tsikloalkanların sadə nümayəndəsidir. Onun quruluşunu araşdırmağa çalışaq. Bu cür həndəsi fiqurda bucaq 60^0 dərəcə olmalıdır. Karbonun tetraqonal bucaqları isə $109,5^0$-dir. Əgər doymuş karbohidrogenlərdə bu bucaq dəyişməz olsaydı, onda üç, dörd və beş karbondan ibarət olan tsiklik birləşmələr mövcud ola bilməzdi. Ancaq, bu cür birləşmələr mövcud olduğundan bucaqların anomal qiyməti qəbul olunmalıdır. İlk dəfə 1885-ci ildə alman alimi A.Bayer tsiklik birləşmələrdə standart valent bucaqlarının tetraedrin bucaqlarından kənaraçıxma hallarının mümkünlüyünü qəbul etmişdir. Bu cür kənaraçıxma normal tetraedrik rabitəli birləşmələrdən fərqli olaraq tsiklik birləşmələrin molekulunu gərildir. Nəticədə bu cür birləşmələr (tsiklopropan, tsiklobutan) tsiklin qırılması ilə nəticələnə bilən kimyəvi reaksiyalara daxil olurlar. Tsiklopropanda karbon atomlarının hibrid orbitlərinin bir-birini maksimum örtməsi üçün onlar arasındakı bucaq 60^0 olmalıdır, ancaq əslində bu 104^0-də reallaşır. Nəticədə karbouna atomları arasında qövsvari orbitlər əmələ gəlir ki, buna qövsü və ya banan bucaqları da deyilir.

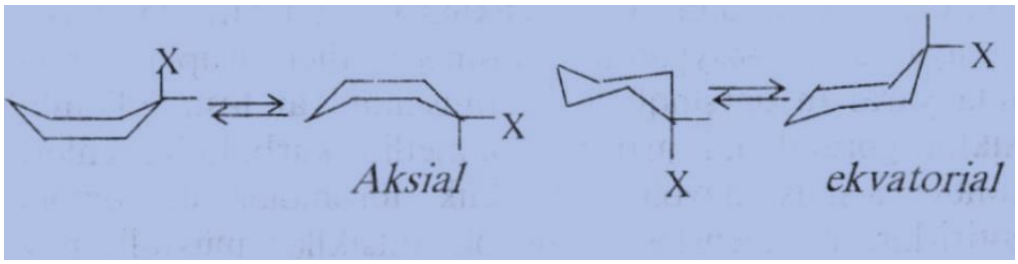
Kiçik tsikllilərin gərilməsindən həmçinin orbitalların bir-birini zəif örtməsindən belə nəticə çıxartmaq olar ki, tsiklik birləşmələrdə karbon-karbon rabitəsi açıq zəncirli birləşmələrə nisbətən davamsız olmalıdır. Bunu tsiklopropan və onun törəmələrinin kimyəvi xassələrini öyrənəndə daha real görmək mümkündür. Təbiətdə üç- və dörd karbondan ibarət tsiklik birləşmələrə az rast gəlinir və onlar çətin alınır.

Üç-, dörd- və beşüzvlü tsikllər demək olar ki, müstəvi üzərindədir. Əgər tsikloheksan həlqəsi müstəvi üzərində olsaydı C-C-C bucaqları 120^0 olmalı idi. Ancaq tsikloheksanda karbon-karbon arasındakı bucaq müvafiq olaraq $109,5^0$-dir. Həlqənin yerləşdiyi müstəvi sərbəst dəyişir və nəticədə iki struktur və ya konformasiya - kreslo və vanna alınır.



kreslo *vanna*

Belə olan halda tsikloheksan molekulunda iki qrup hidrogen atomları olur. Altı hidrogen atomları həlqənin yerləşdiyi müstəvidən kənarda yerləşdiyindən, onlar ekvatorial hidrogenlər, digər altı hidrogen atomları isə ekvatorial hidrogen atomlarına nisbətən şaquli istiqamətdə yuxarı və aşağı yönəldiyindən onlar aksial hidrogenlər adlanır.



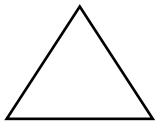
aksial rabitələr *ekvatorial rabitələr*

Vanna konformasiyalı tsikloheksanda dörd aksial və dörd ekvatorial rabitələrdən ikisi vannanın daxilinə yönəlmiş - onlara flaqşton (A), qalan ikisinə buşprit (B) rabitələr deyirlər. Bu iki konformasiya asanlıqla bir-birinə çevrilirlər. Əvəzləyicilər ekvatorial vəziyyətdə daha davamlı olduğundan, bu vəziyyətdə onlar həlqənin atomları ilə zəif qarşılıqlı təsirə girirlər. Kreslo konformasiyası daha davamlıdır.

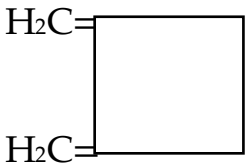
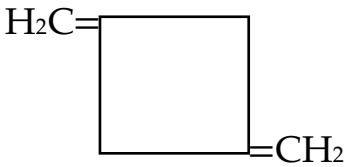
Alınma üsulları.

Üç-, dörd- və altıüzvlü tsiklik birləşmələrə çox vaxtı naftenlər də deyirlər. Onların C_5 və C_6 olan nümayəndələri neft məhsullarında rast gəlinir. Ancaq sənayedə naftenlər sintetik yolla da alınır.

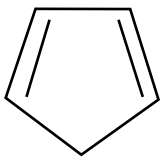
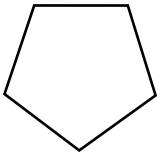
Dihalogenli alkanlara Zn metalı ilə təsir etməklə tsiklik alkanları almaq mümkündür:

$Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}Cl + Zn \xrightarrow{125°C}$  $+ ZnCl_2$

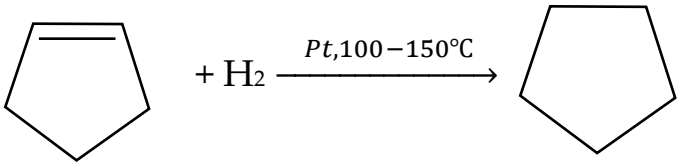
Dördüzvlü tsikloalkanları allen birləşmələrinin dimerləşməsindən almaq mümkündür.

$2H_2C{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{t}$  + 

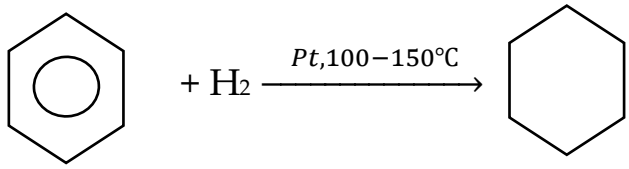
Beş- və altıüzvlü tsiklik birləşmələri müvafiq tsikloalkenləri və aromatik karbohidrogenləri hidrogenləşdirməklə alırlar.

 $+ H_2 \xrightarrow{Pt, 100-150°C}$ 

tsiklopentadien tsiklopentan



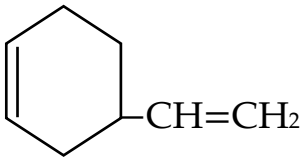
tsiklopenten tsiklopentan



benzol tsikloheksan

Sənayedə 200°C və 40 atm təzyiq şəraitində nikel katalizatorundan istifadə etməklə benzolun hidrogenləşməsindən tsikloheksan alınır.

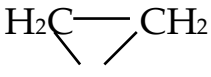
Doymamış altıüzvlü tsiklləri dien sintezi reaksiyası əsasında (Dils-Alder) asanlıqla almaq mümkündür.

$2H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{t}$  tsiklodimerləşmə

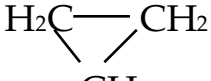
divinil (1,3-butadien) 4-vinil tsikloheksen

Kimyəvi xassələri.

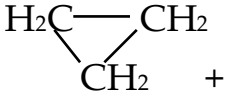
Tsikloalkanların xüsusi xassələri onların yüksək kimyəvi aktivliyə malik olması, həlqənin qırılması ilə müşahidə olunan çevrilmələridir. Daxili bucaqları bir o qədər də gərilməyən tsiklanlar kimyəvi xassələrinə görə atsiklik alkanlara oxşayırlar. Tsiklopentan və tsikloheksan müvafiq olaraq pentan və heksandan ancaq iki hidrogen atomu ilə fərqlənsələr də, kimyəvi xassələrinə görə çox oxşardırlar. Tsiklopropan və tsiklobutan daha çox gərildiyindən onların iştirakı ilə birləşmə reaksiyaları həlqənin qırılması ilə sona çataraq nəticədə atsiklik məhsullar alınır.



$+ H_2 \xrightarrow{Ni,80°C} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$



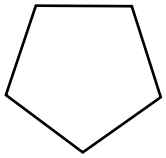
$+ Br_2 \xrightarrow{CCl_4} BrCH_2{-}CH_2{-}CH_2Br$



$+ HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl$

Bu reaksiyalarda propan zəncirinin hər iki ucuna reagentin iki atomu birləşərək C-C rabitəsi qırılır.

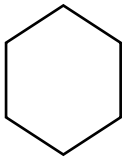
Tsiklopropandan fərqli olaraq, tsiklobutan və tsiklopentanın hidrogenləşməsi müvafiq olaraq 200°C və 300°C-də gedir.



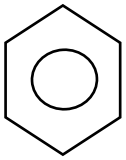
$$+ H_2 \xrightarrow{Pt,300°C} C_5H_{12}$$

$$H_2C—CH_2 \quad + H_2 \xrightarrow{Ni,200°C} C_4H_{10}$$
$$H_2C—CH_2$$

Altıüzvlü tsiklanlar eyni katalizatorların iştirakı ilə qızdırılmaqla da hidrogenləşərək aromatik karbohidrogenlərə çevrilirlər.



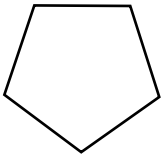
$$\xrightarrow{Pd,Pt,500°C}$$



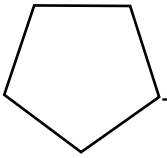
$$+ 3H_2$$

Bu reaksiya benzin fraksiyasının aromatikləşdirilməsi kimi tanınan mühüm sənaye proseslərindən biridir.

Tsikloalkanlar üçün xarakterik reaksiya hidrogenlərin əvəz olunmasıdır.

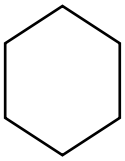


$$+ Br_2 \xrightarrow{300°C}$$

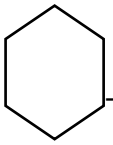


—Br

bromtsiklopentan



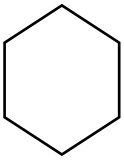
$$+ Cl_2 \xrightarrow{hv}$$



— Cl

xlortsikloheksan

Güclü oksidləşdiricilərin təsirindən tsikloalkanlar eyni sayda karbonu olan ikiəsaslı karbon turşularına çevrilirlər.



$$\xrightarrow{[O]} HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$$

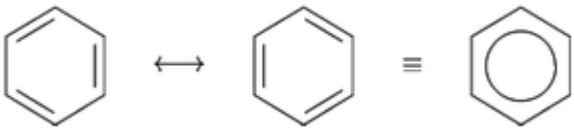
adipin turşusu

Tətbiqi. Tsiklopropan narkotik xassəyə malikdir. Onun buxarları ilə tənəffüs edən insan heç bir ağrını hiss etmir. Alimlər və texnoloqlar tsikloheksandan xassə, hadisə və prosesləri öyrənmək üçün səmərəli model kimi istifadə edirlər. Sənayedə süni liflərin istehsalında tsikloheksan, tsikloheksanol və tsikloheksanondan geniş istifadə edilir. Xlorlu törəmələrdən (məsələn, heksaxlortsikloheksan) insektisid kimi istifadə edilir.

8. Aromatik karbohidrogenlər.
Benzol, quruluşu, alınması, xassələri və tətbiqi

Molekulunda bir və ya bir neçə benzol həlqəsi olan və C_nH_{2n-6} ümumi formuluna malik karbohidrogenlərə aromatik karbohidrogenlər və ya arenlər deyilir. Arenlər bir-birindən CH_2 qrupu ilə fərqlənən homoloji sıra əmələ gətirir. Bu sıra karbohidrogenlərin insanlara məlum olan ilk nümayəndələri xoş iyli olduğundan onlara tarixən aromatik karbohidrogenlər adı vermişdilər. Sonralar müəyyən edilmişdir ki, quruluşu və xasssələri ilə şübhəsiz bu qrupa mənsub olan maddələrin çoxunda xoş iy yoxdur. Aromatik karbohidrogenlərin ən sadə və ən mühüm nümayəndəsi benzoldur (C_6H_6).

Benzolun quruluşunu ilk dəfə F.A.Kekule (1865-ci ildə) təklif etmişdir.



Bu formula görə benzol molekulunda üç birqat və üç ikiqat rabitə olmalıdır. Lakin tədqiqatlar nəticəsində məlum oldu ki, benzol doymamış karbohidrogenlərdən (alken, alkin, alkadien) fərqli olaraq bromlu suyu və $KMnO_4$-ün suda məhlulunu rəngsizləşdirmir və onun molekuldakı bütün C-C rabitələrinin uzunluğu eyni olub 0,140 nm-ə bərabərdir, valent bucağı isə 120^0-dir. Bu isə benzol üçün Kekulenin verdiyi quruluş formulunun onun həqiqi formuluna uyğun gəlmədiyini sübut edir. Sonralar benzol üçün daha bir sıra quruluşlar təklif olunmuşdur. Müasir təsəvvürlərə görə benzol molekulundakı karbon atomlarının altısı da sp^2 hibridləşmə halındadır və hər bir karbon atomunun bir p-elektronu hibridləşmədə iştirak etməmişdir. Hər bir karbon atomunun sp^2 hibrid buludundan 2-si qonşu karbon atomlarının hibrid elektron buludları ilə üçüncüsü isə hidrogen atomunun s-elektron buludu ilə örtülərək siqma rabitələr əmələ gətirir. Karbon atomlarının hibridləşməmiş p-elektron buludları σ-rabitələrin yerləşdiyi müstəviyə perpendikulyar olmaqla bir-birini yan tərəfdən örtür və 6 elektronlu ümumi π-rabitə əmələ gətirir.

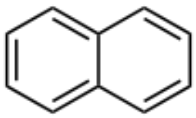
Aromatik karbohidrogenlər və ya arenlər quruluşuna görə iki qrupa bölünür: bir nüvəli və çox nüvəli arenlər.

Birnüvəli arenlərə benzol və onun homoloqları (yan zəncirində alkil radikalı olanlar) aiddir. Çoxnüvəli arenlər də bir neçə qrupa bölünür.

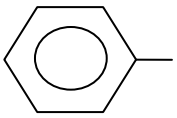
a) iki və daha çox benzol nüvələri bir-biri ilə σ-rabitə ilə birləşir. Məs. difenil ($C_6H_5 – C_6H_5$)

b) di və poliarilalkanlar. Məs. difenilmetan ($C_6H_5 –CH_2–C_6H_5$)

c) kondensləşmiş nüvəli aromatik karbohidrogenlər. Məs. naftalin

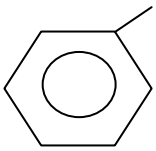


Benzol molekulunda hidrogen atomlarını müxtəlif radikallarla əvəz etdikdə benzolun homoloqları əmələ gəlir.

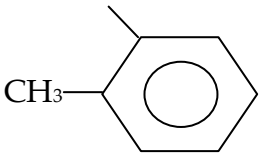


CH_2— CH_3 etil benzol

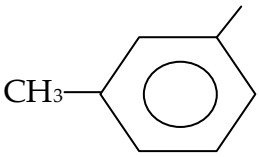
Benzol nüvəsindən bir hidrogen atomu qopardıqda əmələ gələn radikallar aril radikalı adlanır və Ar ilə işarə edilir.



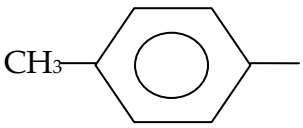
Fenil



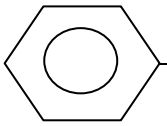
o-tolil



m-tolil

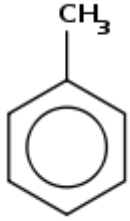


p-tolil

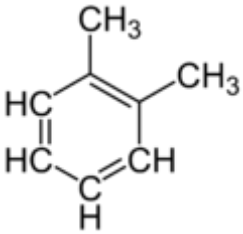


CH_2— benzil (C_6H_5–CH_2–) (aril radikalı deyil)

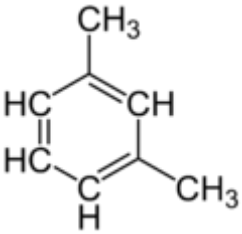
Benzolun homoloqlarının çoxu trivial (tarixi) ada malikdir. Rasional nomenklaturaya görə onları monoalkil, dilakil və s. benzollar kimi təsvir edirlər. Çoxəvəzli birləşmələr olduğu halda əvəzedicinin birləşdiyi karbonun nömrəsi rəqəmlə göstərilir. Nömrələnmə kiçik radikalın birləşdiyi karbon atomundan başlayır və benzol nüvəsindəki karbon atomları elə nömrələnir ki, radikalların birləşdiyi karbon atomlarının nömrələrinin cəmi minimum olsun. İki əvəzedicisi olan izomerlərdə orto (qısaca o-), meta (qısaca m-), para (qısaca p-) sözönlükləri işlədilir.



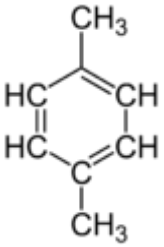
Toluol (metil benzol)



o-ksilol (1,2-dimetilbenzol)



m-ksilol (1,3-dimetilbenzol)



p-ksilol (1,4-dimetilbenzol)

Aromatik karbohidrogenlərin alınması üsulları

1. Tsikloalkanların dehidrogenləşməsi (Zelinski reaksiyası)

$$\underset{\text{tsikloheksan}}{C_6H_{12}} \xrightarrow{Pt,300°C} \underset{\text{benzol}}{C_6H_6} + 3H_2$$

$$\underset{\text{metiltsikloheksan}}{C_6H_{11}—CH_3} \xrightarrow{Pt,300°C} \underset{\text{toluol}}{C_6H_5—CH_3} + 3H_2$$

Həmin şəraitdə n-heksan və n-heptan da arenlərə çevrilir.

$$\text{n-heksan } (C_6H_{14}) \xrightarrow{Pt,300°C} C_6H_6 + 4H_2$$

$$\text{n-heptan } (C_7H_{16}) \xrightarrow{Pt,300°C} C_6H_5{-}CH_3 + 4H_2$$

$$\text{2-metil heksan} \xrightarrow{Pt,300°C} C_6H_5{-}CH_3 + 4H_2$$

2. Benzoy turşusunun duzlarını qələvilərlə qızdırdıqda benzol alınır.

$$C_6H_5COONa + NaOH \xrightarrow{t} C_6H_6 + Na_2CO_3$$

3. Fenolu Zn tozu ilə qızdırdıqda benzol alınır.

$$\underset{\text{fenol}}{C_6H_5OH} + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$$

4. Asetileni aktivləşdirilmiş kömür üzərindən keçirdikdə 450-500°C-də benzol alınır. (N.D.Zelinski və V.A.Kazanski üsulu) $3\ C_2H_2 \xrightarrow{450-500°C,\ C_{akt}} C_6H_6$

5. Benzolun homoloqlarının alınması.

a) *Vürs-Fittiq reaksiyası* (1863-cü il). Alkanların Vürs reaksiyası üzrə alınmasına oxşar olaraq, halogen benzollar və alkil halogenidlərin natriumla qarşılıqlı təsiri zamanı benzolun homoloqları alınır. Bu reaksiyalarda da həmişə üç məhsul alınır. Əsas məhsul alkil benzoldur.

$$3C_6H_5X + 3R\text{-}X \longrightarrow \begin{cases} R - R \text{ alkan} \\ C_6H_5 - R \text{ alkil benzol} \\ C_6H_5 - C_6H_5 \text{ difenil} \end{cases}$$

X⇒ Cl, Br, J R⇒ alkil radikalıdır

b) Vürs-Qrinyar reaksiyası. Benzolun homoloqları, eləcə də fenil maqnezium-halogenidlərin alkil halogenidlərlə qarşılıqlı təsirindən alına bilər.

$C_6H_5X + Mg \longrightarrow C_6H_5MgX + RX \longrightarrow C_6H_5R + MgX_2$ X⇒ Cl, Br, J R⇒ alkil radikalıdır

Məsələn, $\underset{\text{xlorbenzol}}{C_6H_5Cl} + Mg \longrightarrow C_6H_5MgCl + CH_3Cl \longrightarrow \underset{\text{toluol}}{C_6H_5{-}CH_3} + MgCl_2$

c) Fridel-Krafts üsulu ilə alkilləşmə. $AlCl_3$ –ün katalitik iştirakı ilə arenlər alkilhalogenidlərlə və ya alkenlərlə alkilləşir. Məsələn:

$$C_6H_6 + CH_3X \xrightarrow{t,\ AlCl_3} C_6H_5{-}CH_3 + HX$$

(X⇒ Cl, Br, J)

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}C_2H_5$$

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CH(CH_3)_2 \text{ izopropil benzol və ya kumol}$$

Alkilləşdirici agent kimi eləcə də spirtlər və onların qeyri-üzvi turşularla əmələ gətirdiyi mürəkkəb efirlər də tətbiq olunur.

6. Daş kömür qətranının distilləsindən benzol və ksilollar alınır.

Aromatik karbohidrogenlərin fiziki xassələri. Arenlər də alkanlar, tsikloalkanlar, alkenlər, alkinlər və alkadienlər kimi suda həll olmurlar. Benzol adi şəraitdə rəngsiz, suda həll olmayan özünə məxsus iyli mayedir.

Soyudulduqda benzol ərimə temperaturu 5,5°C olan ağ kristal kütlə şəklində donur. Benzolun qaynama temperaturu 80,1°C-dir. Maye benzol və onun buxarı zəhərlidir. Benzolun homoloji sırasının ilk üzvləri, toluol, etil benzol və onun izomerləri olan ksilollar spesifik iyə malik rəngsiz mayelərdir. Onlar sudan yüngüldür və suda həll olmurlar. Üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar. Benzol və onun homoloqlarının özləri əksər üzvi maddələr üçün yaxşı həlledicilərdir. Arenlərin hamısı onların molekullarında karbonun çoxluğu hesabına hisli alovla yanır. Arenlərin qaynama temperaturu molyar kütlələri artdıqca artır. Arenlərin ərimə və qaynama temperaturları eyni sayda karbon atomu olan digər karbohidrogenlərinkindən çoxdur.

Aromatik karbohidrogenlərin kimyəvi xassələri

Benzol və onun homoloqları üçün əvəzetmə, birləşmə, izomerləşmə, oksidləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

1. Əvəzetmə reaksiyaları. Benzol nüvəsi çox davamlıdır. Arenlərin əvəzetmə reaksiyalarına meyllili də bununla izah edilir. Üç valentli dəmirin halogenidlərinin (FeX_3, X ⇒ Cl, Br) katalitik iştirakı ilə benzol əvəzetmə reaksiyasına daxil olur. $C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{t,\ FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{t,\ FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

Yod bu tip reaksiyaya daxil olmur. $FeCl_3$-ü $AlCl_3$ ilə əvəz etdikdə benzolun bütün hidrogen atomları xlorla əvəz olunur.

$$C_6H_6 + 6Cl_2 \xrightarrow{t,\ AlCl_3} \underset{\text{heksaxlorbenzol}}{C_6Cl_6} + 6HCl$$

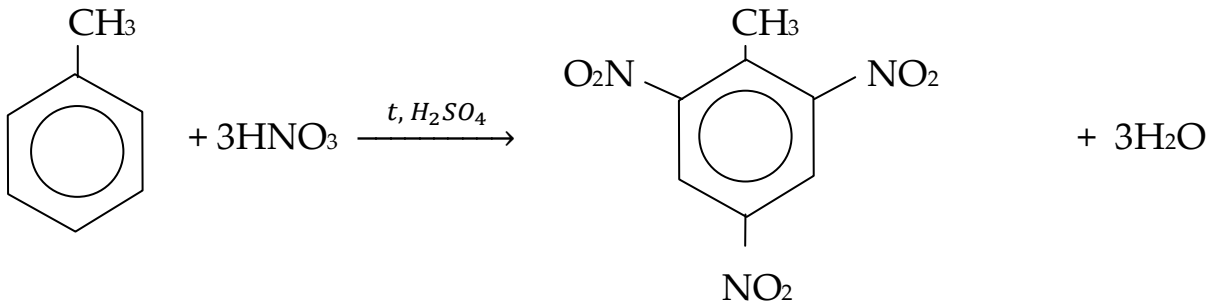
Heksaxlorbenzol rəngsiz kristal maddədir, toxumların dərmanlanmasında və oduncağın konservləşdirilməsində istifadə olunur.

Benzolun qatı H_2SO_4 iştirakı ilə nitrolaşması reaksiyası da əvəzetmə reaksiyalarına aiddir. $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{t,\ H_2SO_{4qatı}} C_6H_5NO_2 + H_2O$

Benzolun sulfolaşma reaksiyası da əvəzetmə reaksiyalarına aiddir.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} \underset{\text{benzolsulfoturşu}}{C_6H_5SO_3H} + H_2O \ (SO_3H \text{ – sulfoqrup adlanır})$$

Benzoldan fərqli olaraq, onun homoloqları, məsələn, metilbenzol (toluol) $C_6H_5{-}CH_3$ əvəzetmə reaksiyasına nisbətən daha asan (hətta qızdırılmadan) daxil olur. Deməli, metil qrupu benzol nüvəsinə təsir edir.



toluol trinitrotoluol, 1-metil 2,4,6-trinitrobenzol

2,4,6-trinitrotoluol, tol və ya trotil adı ilə məşhur olan partlayıcı maddədir.

Benzol nüvəsindəki bütün əvəzedicilər öz istiqamətləndirici təsirinə görə iki qrupa bölünür:

I növ əvəzedicilər özlərindən elektron sıxlığını benzol nüvəsinə tərəf istiqamətləndirən atom və atom qruplarıdır (F, Cl, Br, J, OH, OR, NH_2, NR_2, NHCOR, SH, O, R) burada R-alkil radikalıdır. Yəni benzol nüvəsində bu radikallardan hər hansı biri olsa nüvədə əvəzetmə toluoldakı kimi, 2,4,6 vəziyyətində gedəcəkdir.

II növ əvəzedicilər elektron sıxlığını benzol nüvəsindən özlərinə tərəf cəzb edən atomlar qrupudur (NO_2, SO_3H, CHO, COR, COOH, COOR, CN, CCl_3, NH_3^+, N^+R_3). Əgər benzol nüvəsinə onlardan hər hansı biri birləşərsə, onda benzol nüvəsində əvəzetmə reaksiyası meta (3, 5) vəziyyətində gedəcəkdir. I növ əvəzedicilərdə ikiqat və üçqat rabitə olmur. II növ əvəzedicilər üçün isə ikiqat rabitənin və müsbət yükün olması xarakterikdir. Benzolun homoloqlarının Vürs-Fittiq və Vürs-Qrinyar, Fridel-Krafts üsulları ilə alınması reaksiyaları da (benzola alkenlərin birləşməsindən başqa) əvəzetmə reaksiyalarıdır.

Benzolun və onun homoloqlarının daxil olduğu əvəzetmə reaksiyalarında benzol nüvəsinin π –sistemi saxlanılır. Benzolun homoloqlarındakı alkil radikalları xassəcə alkanlara oxşardır. Onlardakı hidrogen atomları halogenlərlə sərbəst radikal mexanizmi ilə əvəz olunur. Ona görə də katalizator iştirak etmədikdə və ya ultrabənövşəyi şüalarla şüalandırma zamanı yan zəncirdə radikal mexanizmlə əvəzetmə reaksiyası gedir.

Benzol nüvəsinin alkil əvəzedicisinə (alkil radikalına) təsiri ona gətirib çıxarır ki, əvəzetmə həmişə benzol nüvəsi ilə birbaşa birləşmiş karbon atomunda (α (alfa) karbon atomunda) gedir.

$$C_6H_5{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5{-}CH_2Cl + HCl$$

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5{-}CH(Cl){-}CH_3 + HCl$$

2. Birləşmə reaksiyaları. Günəş işığının və ya ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə benzol birləşmə reaksiyalarına daxil olur. Məs. benzol işıqda xloru birləşdirir.

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$$ (heksaxlortsikloheksan və ya heksaxloran)

Heksaxlor tsikloheksan (heksaxloran) kristal maddə olub, kənd təsərrüfatı zərərvericilərinə qarşı insektisid kimi istifadə edilir. Benzol suyu və hidrogen-halogenidləri özünə birləşdirmir. Benzol və onun homoloqlarının hidrogenləşməsi reaksiyaları da birləşmə reaksiaysına aid olub katalizator iştirakı ilə qızıdırdıqda gedir.

$$\underset{\text{aren}}{C_nH_{2n-6}} + 3H_2 \xrightarrow{t,kat} \underset{\text{tsikloalkan}}{C_nH_{2n}}$$

$$\underset{\text{benzol}}{C_6H_6} + 3H_2 \xrightarrow{t,kat} \underset{\text{tsikloheksan}}{C_6H_{12}}$$

3. Oksidləşmə reaksiyaları. Benzol və onun homoloqları hisli alovla yanır. Arenlərin yanma reaksiyasının ümumi tənliyi aşağıdakı kimidir.

$$C_nH_{2n-6} + \frac{3n-3}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n-3)H_2O$$

$$2C_6H_6 + 15O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

Benzol $KMnO_4$ ilə oksidləşmə reaksiyasına daxil olmur. Benzoldan fərqli olaraq alkil benzollar nisbətən asan oksidləşir. Benzolun homoloqlarına qüvvətli oksidləşdiricilərlə (məsələn, $KMnO_4$-ün qələvidə məhlulu) təsir etdikdə yalnız yan zəncirlər oksidləşməyə uğrayır. Benzol nüvəsində bir normal quruluşlu alkil radikalı olan arenlərin oksidləşməsi zamanı yan zəncirin uzunluğundan asılı olmayaraq həmişə benzoy turşusu əmələ gəlir.

$$C_6H_5{-}CH_3 + 3[O] \xrightarrow{KOH,\ KMnO_4} \underset{\text{benzoy turşusu}}{C_6H_5{-}COOH} + H_2O$$

$$\underset{\text{n-propil benzol}}{C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} + 5[O] \xrightarrow{KOH,\ KMnO_4} \underset{\text{benzoy turşusu}}{C_6H_5{-}COOH} + \underset{\text{sirkə turşusu}}{CH_3COOH} + H_2O$$

$$\underset{\text{izopropil benzol}}{C_6H_5{-}CH(CH_3){-}CH_3} + O_2 \xrightarrow{H_2SO_4,\ 65°C} \underset{\text{fenol}}{C_6H_5{-}OH} + \underset{\text{aseton}}{CH_3COCH_3}$$

İki yan zənciri olan olan benzolun homoloqları (dialkilbenzollar) oksidləşdikdə həmişə ikiəsaslı aromatik turşu əmələ gəlir.

$$\underset{\text{p-ksilol}}{CH_3{-}C_6H_4{-}CH_3} + 6[O] \xrightarrow{KOH,\ KMnO_4} \underset{\text{tereftal turşusu}}{HOOC{-}C_6H_4{-}COOH} + 2H_2O$$

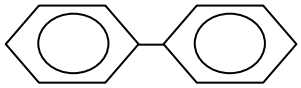
4. İzomerləşmə reaksiyaları. Benzoldakı yan zəncirin şaxələnməsi və ya radikalların yerinin dəyişməsi ilə baş verir.

Aromatik karbohidrogenlərin tətbiqi. Benzol və onun törəmələrindən boyaların, partlayıcı maddələrin, plastik kütlələrin və sintetik liflərin alınmasında, bitkilərin mühafizəsində istifadə edilir. Benzol həm də bir çox üzvi maddələr üçün yaxşı həlledicidir. Toluol boyaların, partlayıcı maddə olan trinitrotoluolun (trotilin) istehsalında tətbiq olunur. Məsələn, sürməyə qarşı mübarizə məqsədilə dənli bitkilərin toxumlarını heksaxlorbenzolla (C_6Cl_6) dərmanlayırlar. Benzol və onun homoloqlarından ətirli maddələr və s. də almaq olur.

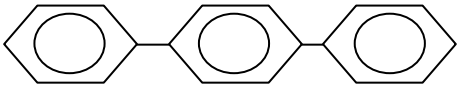
9. Çox nüvəli aromatik karbohidrogenlər, alınması, xassələri və tətbiqi

Tərkibində iki və daha çox benzol nüvəsi olan aromatik birləşmələrə çoxnüvəli aromatik birləşmələr deyilir. Bunlar 3 tipdə ola bilər.

1. Bifenil tipi. Benzol nüvələrinin bilavasitə bir-biri ilə birləşdiyi çox nüvəli aromatik birləşmələrə bifenil və ya difenil tipli birləşmələr deyilir. Bunlara misal olaraq bifenili və ya fenil benzolu, difenilbenzolu və başqalarını göstərmək olar:

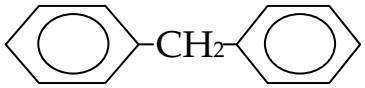


bifenil

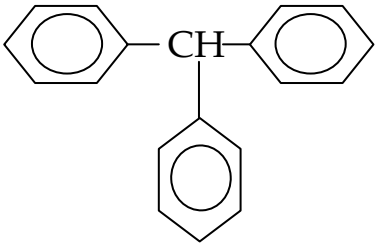


difenilbenzol

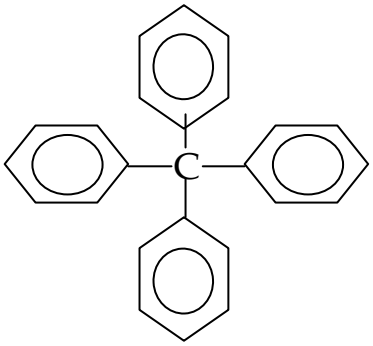
2. Difenilmetan tipi. Benzol nüvələrinin bir və ya bir neçə alifatik karbon atomu vasitəsilə birləşdiyi çox nüvəli birləşmələrə difenilmetan tipli birləşmələr deyilir. Bunlara misal olaraq aşağıdakı birləşmələri göstərmək olar.



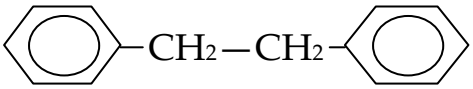
difenil metan



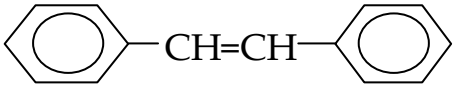
trifenil metan



tetrafenil metan



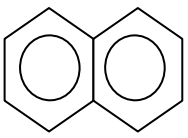
difenil etan



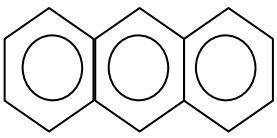
difenil etilen

3. Naftalin tipi və ya ortaq karbonlu çoxnüvəli birləşmələr. Bu birləşmələrdə benzol nüvələri bir-biri ilə birləşərək ortaq karbonlara malik olur. Məs. iki benzol nüvəsinin kondensləşmə məhsulu olan naftalində iki karbon atomu nüvələrin ortaq karbonları olub, hər iki nüvəyə aiddir. Buna görə də ikinüvəli naftalində on iki yox, on karbon atomu vardır.

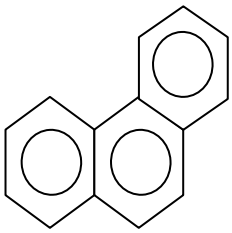
Bunlara misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:



naftalin



antrasen



fenantren

Bu tip birləşmələrə kondensləşmiş nüvəli aromatik birləşmələr də deyilir.

Bifenil tipli birləşmələr. Bifenil tipli birləşmələrin ən sadəsi bifenil və ya difenildir. $C_6H_5-C_6H_5$

Difenil, daş kömür qətranında rast gəlinir və benzolu yüksək temperaturda közərmiş borulardan buraxmaqla alırlar. $2C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5-C_6H_5 + H_2$

Sənayedə difenil almaq üçün benzol buxarlarını ərinmiş qurğuşundan keçirirlər. Bundan başqa difenil və onun homoloqlarını, Fittiq reaksiyası vasitəsilə, müvafiq halogenli birləşmələrə natrium metalı ilə təsir etməklə alırlar.

$$2C_6H_5Br + 2Na \longrightarrow C_6H_5-C_6H_5 + 2NaBr$$

Difenil 70°C-də əriyən, 254°C-də qaynayan bərk maddə olub, suda həll olmur, spirtdə və efirdə yaxşı həll olur. Bir sıra kimyəvi xassələrinə görə difenil benzola bənzəyir, onun kimi asan nitrolaşır və sulfolaşır. Benzoldan fərqli olaraq difenilin bir əvəzli törəmələri üç izomer (orto-, meta-, para-) şəklində ola bilər. Difenilin özünü benzolun birəvəzli törəməsi kimi təsəvvür etsək, birəvəzli difenilin üç izomer halında olacağını dərk etmək çətin deyildir.

Difenil metan tipli birləşmələr. Difenil metan ($C_6H_5-CH_2-C_6H_5$) almaq üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edirlər.

1. Fridel—Krafts üsulu ilə, metilen xloridə və ya benzilxloridə benzolun təsiri:

$$CH_2Cl_2 + 2C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + 2HCl$$

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + HCl$$

2. Benzolun qarışqa aldehidi ilə kondensasiyası:

$$2C_6H_6 + CH_2O \longrightarrow C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + H_2O$$

Difenilmetan 26°C-də əriyən və 262°C-də qaynayan portağal iyli maddədir. Suda həll olmur, spirtdə və efirdə yaxşı həll olur.

Difenilmetandakı metilen qrupunun hidrogenləri onunla qonşu fenil qruplarının təsiri nəticəsində mütəhərrik olub asan əvəz olunur, çünki difenilmetana bromla təsir etdikdə əvvəlcə metilen qrupundakı hidrogenlər əvəz olunur.

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{difenil brom metan}}{C_6H_5-CHBr-C_6H_5} + HBr$$

Difenilmetan yenə yuxarıdakı səbəbdən asan oksidləşir. Bu zaman onun metilen qrupu karbonil qrupuna çevrilib, difenilketon və ya benzofenon əmələ gəlir.

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + [O] \longrightarrow \underset{\text{benzofenon}}{C_6H_5-CO-C_6H_5} + H_2O$$

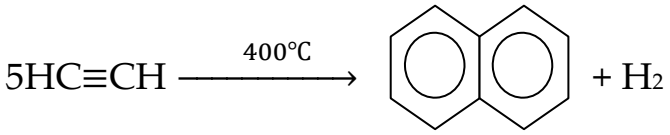
Benzofenon çoxnüvəli aromatik birləşmələrə mənsub difenilmetan törəməsidir.

Naftalin. Naftalin benzoldan qabaq 1819-cu ildə Qarden tərəfindən kəşf edilmişdir. Onun tərkibi A.A.Voskresenski tərəfindən, kondensləşmiş iki benzol halqasından ibarət olması Erlenmeyer və Qrebe tərəfindən benzolun Kekule formulundan istifadə etməklə təyin edilmişdir. Naftalin daş kömür qətranının

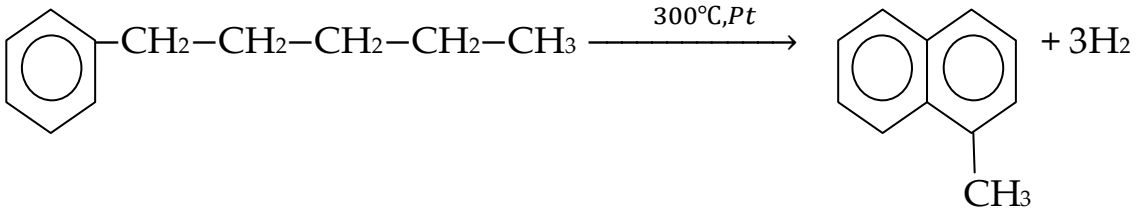
təxminən 5%-ni təşkil edir. Onu neftin pirolizi zamanında əldə etmək mümkündür.

Naftalin ağ kristallik maddədir, 80 °C -də əriyir, çox asanlıqla (otaq temperaturunda belə) sublimə oluna bilir.

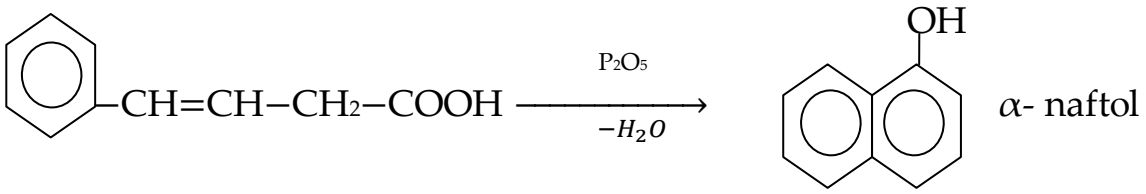
H.D.Zelinski və B.A.Kazanski ağac kömürünün üzərindən 400°C-də asetileni buraxmaqla benzolla yanaşı naftalini də almışlar:



Benzolun yan zəncirində 4 və ya daha çox karbon atomu homoloqlarından dehidrotsiklləşmə nəticəsində naftalin və ya (yan zəncirin uzunluğundan asılı olaraq) onun homoloqlarını sintez etmək mümkündür. Reaksiyanı H.D.Zelinski, B.A.Kazanski, A.F.Plate, S.İ.Xromov 300°C-də platin katalizatorunun iştirakında aparmışlar.



Erlenmeyer və Qrebe fenilvinil sirkə turşusunu P_2O_5-in iştirakında α-naftola çevirmişlər.

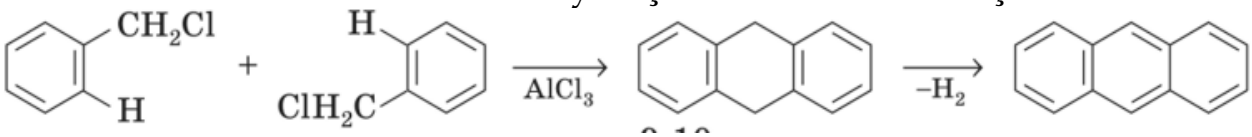


Naftalinin nitrolaşmasından α-nitronaftalin alınır ki, onun da oksidləşməsindən α-nitroftal turşusunun anhidridi alınır. α-nitronaftalinin reduksiyasından isə α-naftilaminin oksidləşmələrindən isə hər üç halda ftal anhidridi alınır. Naftalin praktiki cəhətdən çox əhəmiyyətlidir. Ondan ipək və yun parçaları güvədən qorumaq üçün işlədilir. Habelə ondan cürbəcür boyaqlar, dərmanlar, partlayıcı maddələr və s. almaq üçün istifadə edirlər.

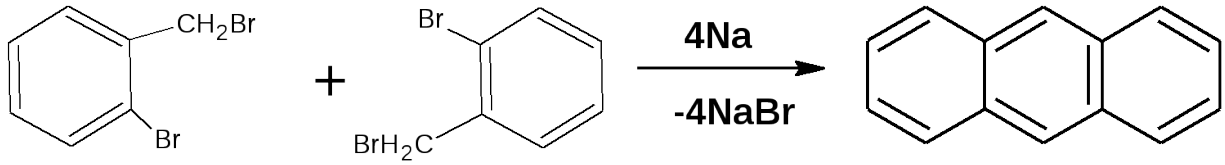
Antrasen. Antrasen ($C_{14}H_{10}$) daş kömür qətranının antrasen yağı fraksiyasında rast gəlinir və qətranın 0,25—0,45%-ni təşkil edir. Antrasen yağında antrasenlə bərabər fenantren və başqa karbohidrogenlər də rast gəlinir. Antraseni oradan çıxarmaq üçün onu dondurub bərkidir, bərk hissəni sıxıb piridin və ya solventdə həll etməklə, başqa bərk karbohidrogenlərdən ayırır və kristallaşdırırlar. Təmiz antrasen 217°C-də əriyir, 354°C-də qaynayır, suda həll olmur, spirt və efirdə çətin, qaynar benzolda yaxşı həll olur.

Antrasen və onun törəmələrini sintetik üsullarla da almaq olar.

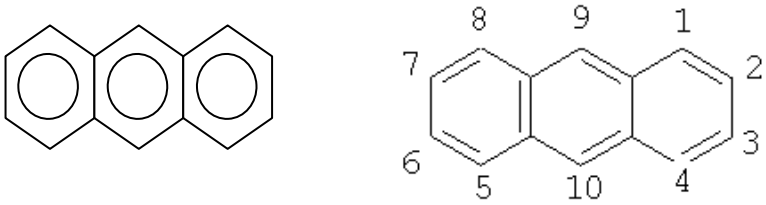
1. benzilxlorid Fridel-Krafts reaksiyası şəraitində antrasenə çevrilir



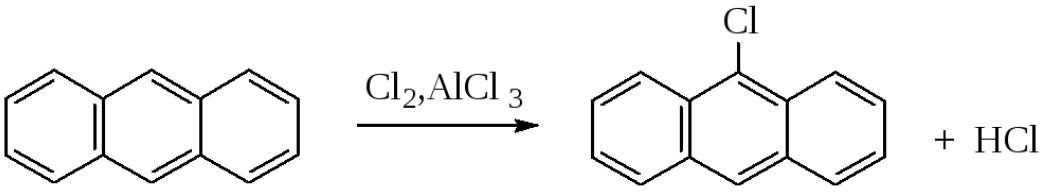
2. Orto-brombenzilbromidlə natriumun qarşılıqlı təsirindən



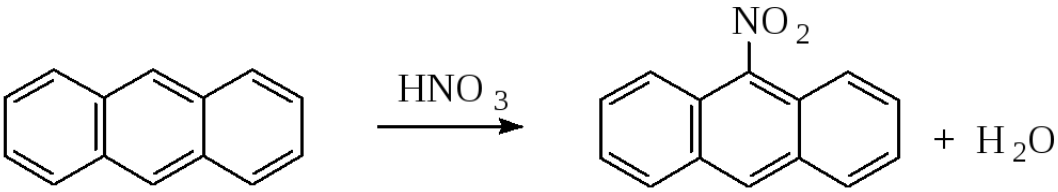
Aşağıda antrasenin sadə formulu və karbon atomlarının nömrələnməsi verilir.



Antrasen başqa aromatik karbohidrogenlər kimi halogenləşmə, sulfolaşma və nitrolaşma reaksiyalarına qabildir.

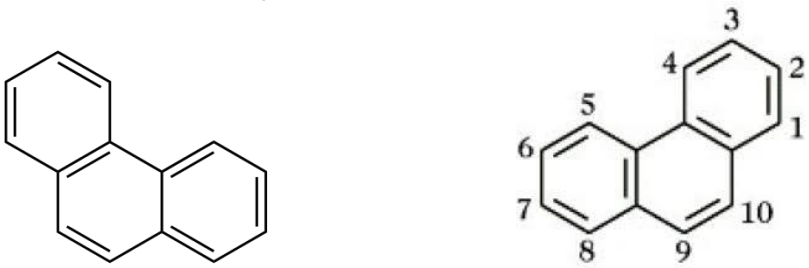


9-xlor antrasen



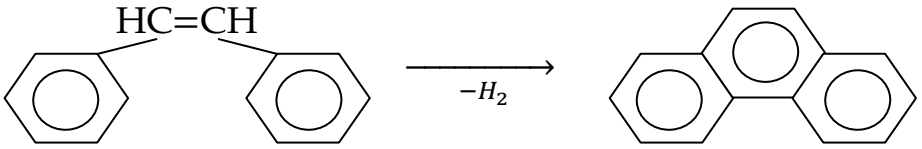
9-nitro antrasen

Fenantren. Fenantren ($C_{14}H_{10}$) antrasenin izomeri olub, onunla bərabər daş kömür qətranının antrasen yağı fraksiyasında rast gəlinir. Fenantren efirdə, benzolda və spirtdə antrasenə nisbətən asan həll olur. Bundan istifadə edərək onu antrasendən ayırırlar. Daş kömür qətranında fenantrenin miqdarı antrasendən daha artıq olmasına baxmayaraq hələ indiyə qədər ondan boyaq və başqa faydalı maddələr almaq mümkün olmamışdır.

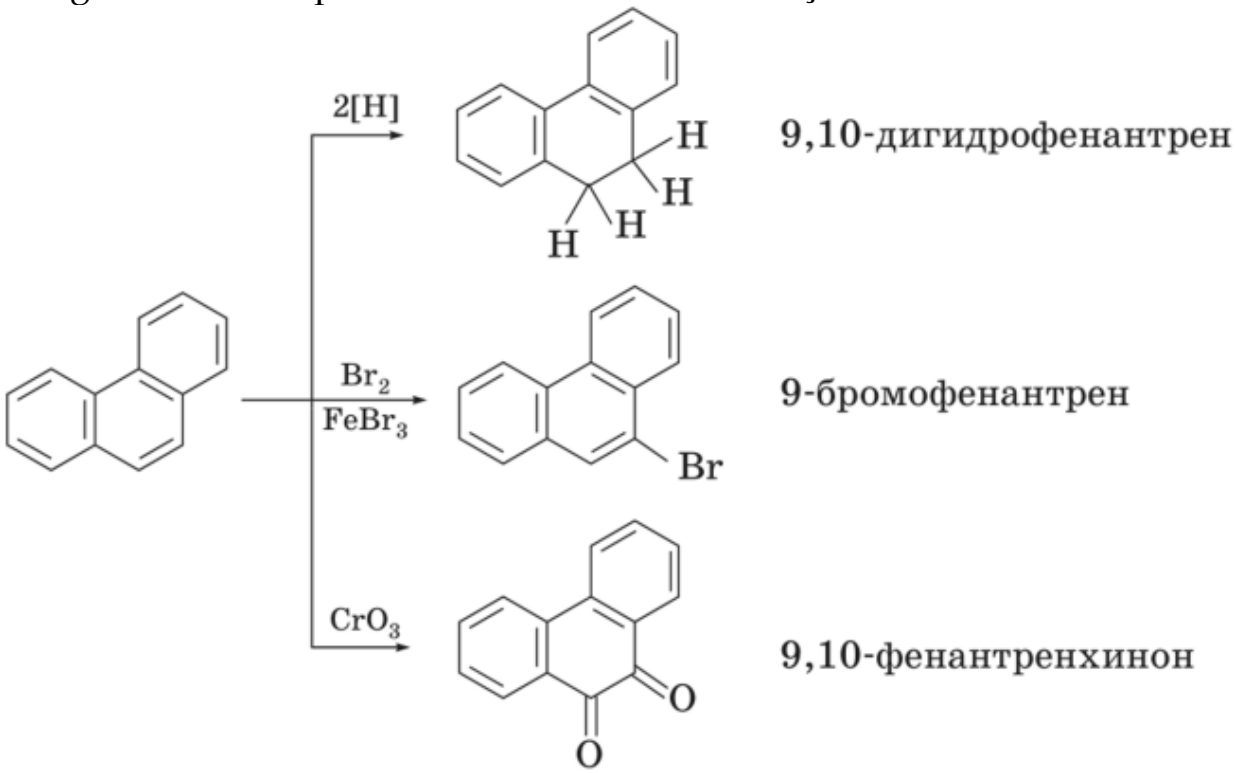


Fenantrenin öyrənilməsi nəzəri cəhətdən maraqlıdır, çünki fenantren nüvəsi morfin, kodein kimi bəzi təbii alkaloidlərin, steroidlərin və başqa təbii birləşmələrin tərkibində vardır.

Fenantreni 650—800°C temperaturda asetilendən və ya ortoditolil, dibenzil, stilben kimi bəzi benzol törəmələri buxarlarından (yüksək temperaturda qızarmış boru içərisindən buraxmaqla) sintez edirlər. Məs.



Fenantren 101°C-də əriyir, 340,2°C-də qaynayır. Fenantren antrasen kimi zəif aromatik xassəli maddədir. Elektron quruluşunun xüsusiyyəti ilə əlaqədar olaraq fenantrenin 9 və 10-cu karbonları arasındakı rabitə adi ikiqat rabitənin xassələrinə yaxın təbiətdə olur, o biri atomlara nisbətən 9 və 10-cu karbonlar daha asan birləşmə, əvəzetmə reaksiyalarına girir. Fenantreni hidrogeni, halogenləri və başqa reagentləri asanlıqla 9 və 10-cu karbonlara birləşdirə bilir.



10. Aromatik aminlər, təsnifatı, izomerliyi, nomenklaturası, alınması, xassələri və tətbiqi

Ammonyak molekulunda hidrogen atomlarını müxtəlif radikallarla əvəz etdikdə alınan birləşmələrə aminlər deyilir. Ammonyak molekulunda hidrogen atomları aril radikalları ilə əvəz edildikdə, alınan aminlərə aromatik aminlər deyilir. Onların ilk nümayəndəsi anilindir.

Alınma üsulları.

1. Nitrobirləşmələri adətən metalların (Fe, Sn, Zn) turş məhluldakı reaksiyasından ayrılan hidrogenlə reduksiya etdikdə aromatik aminlər alınır.

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Aromatik aminlər alifatik aminlərə nisbətən zəif əsasi xassə göstərir. Onların sudakı məhlulu lakmus və fenolftaleinə təsir etmir. Qüvvətli turşular ilə duz əmələ gətirirlər: $C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2{\cdot}HCl$

Karbonat turşusu ilə anilin duz əmələ gətirmir.

2. Aromatik aminlər müvafiq aromatik birləşmələrin halogenli törəmələrinə ammonyak ilə təsir etməklə alınır. Reaksiya yüksək təzyiq altında, yüksək temperaturda, mis və onun duzlarının iştirakı ilə aparılır.

$$C_6H_5Cl + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$$

3. Turşuların amidlərinə natrium-hipobromitin təsiri zamanı Hofman reaksiyası üzrə birli aromatik aminlər alınır.

$$C_6H_5CONH_2 + NaOBr \longrightarrow C_6H_5NH_2 + CO_2 + NaBr$$

İkili aromatik aminləri almaq üçün birli aromatik aminləri spirtlər və ya alkilhalogenidlərlə alkilləşdirirlər.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3J \longrightarrow C_6H_5NHCH_3{\cdot}HJ$$

4. Sənayedə anilin ilə metil spirtinin qarşılıqlı təsirindən metil- və dimetilanilinin qarışığı alınır.

$$C_6H_5NH_2{\cdot}HCl + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5NHCH_3{\cdot}HCl + H_2O$$

$$C_6H_5NHCH_3{\cdot}HCl + CH_3OH \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2{\cdot}HCl + H_2O$$

5. Azometinlərin reduksiyasından da ikili alkilarilaminlər alınır.

$$C_6H_5N{=}CHCH_3 + 2H_2 \longrightarrow \underset{\text{etilanilin}}{C_6H_5NHCH_2CH_3}$$

6. Difenilamin almaq üçün anilini onun hidrogen xlorid duzu ilə birlikdə qızdırmaq lazımdır.

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2{\cdot}HCl \longrightarrow (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl$$

Üçlü aromatik aminlərin alınması.

1. Üçlü aromatik aminləri almaq üçün birli və ikili aromatik aminləri alkilləşdirmək lazım gəlir.

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3OH \xrightarrow{H^+} C_6H_5N(CH_3)_2 + 2H_2O$$

2. Üçlü aromatik aminlərin sintezi çətindir. Bunun üçün difenilamin ilə fenilyodidin reaksiyası mis katalizatoru iştirakında aparılır.

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5J \xrightarrow{Cu} (C_6H_5)_3N + HJ$$

Fiziki xassələri.

Aromatik aminlər maye və bərk halda olan pis iyli, güclü zəhərliliyə malik maddələrdir. Onlar suda az həll olur. Molekulda amin qruplarının sayı artdıqca suda həllolma asanlaşır.

Kimyəvi xassələri. Aromatik aminlər həm aminə xarakter olan reaksiyalara daxil olur, həm də nüvədə əvəzetmə reaksiyalarına məruz qalır.

1. Anilin alifatik aminlər kimi alkilləşir və ikili, üçlü aminləri əmələ gətirir.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3J \longrightarrow C_6H_5NHCH_3{\cdot}HJ$$

$$C_6H_5NHCH_3 + CH_3J \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2{\cdot}HJ$$

2. Asilləşdiricilərin təsiri ilə birli və ikili aminlər asilləşir. Məsələn, anilin asetanilidə çevrilir.

$$C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5NH_2{\cdot}CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

3. Aromatik aminləri aromatik aldehidlərlə birlikdə qızdırdıqda asanlıqla Şiff əsasları alınır. $C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5N{=}CHC_6H_5 + H_2O$

4. Aromatik aminləri xloroform və qələvinin spirtdəki məhlulu ilə qızdırdıqda karbilamin və ya izosianidə çevrilir.

$$C_6H_5NH_2 + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow C_6H_5N{\equiv}C + 3H_2O + 3KCl$$

Bu reaksiyaların köməyi ilə birli aminləri təyin etmək olar.

5. Aromatik aminlər nitrit turşusu ilə reaksiyaya daxil olaraq, diazonium duzlarını əmələ gətirir.

$$C_6H_5NH_2{\cdot}HCl \xrightarrow{+HONO,\,0^\circ C} [C_6H_5{-}N{\equiv}N]^+Cl^- + 2H_2O$$

$$[C_6H_5{-}N{\equiv}N]^+Cl^- + H_2O \xrightarrow{>5^\circ C} C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

Diazonium duzları boyaların alınmasında geniş istifadə olunur.

6. Aromatik aminlər alifatiklərdən fərqli olaraq, asanlıqla oksidləşməyə məruz qalır. Heç də təsadüfi deyildir ki, onları saxladıqda rəngləri tündləşir. Məsələn, anilin qaldıqda qonur rəngə boyanır. Anilini qüvvətli oksidləşdiricilər ilə oksidləşdirdikdə xinona çevrilir. Xromat turşusu ilə oksidləşdirdikdə isə anilin «qara anilin» boyasını əmələ gətirir.

Aromatik aminlərin nüvədə əvəzetmə reaksiyaları.

1. Amin qrupu benzol nüvəsini güclü fəallaşdırır. Adi şəraitdə qüvvətli elektrofil reagentlərin (HNO_3, H_2SO_4 və s.) təsiri ilə anilin molekulu parçalanır. Ona görə də amin qrupu asilləşdirməklə mühafizə edilir.

$$C_6H_5{-}NH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}NH_2{\cdot}H_2SO_4 \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{sulfanil turşusu}}{HO_3S{-}C_6H_4{-}NH_2}$$

2. Üçlü aromatik aminlər zəif elektrofil reagentlərin təsiri ilə kondensləşir.

$$CH_2O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 + H_2O$$

3. Anilin nikel katalizatorunun iştirakı ilə hidrogenləşir və tsikloheksilaminə çevrilir.

$$C_6H_5NH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_{11}NH_2$$

11. Diazobirləşmələr və onların xassələri

Birli aminlərə nitrit turşusu ilə təsir etdikdə diazobirləşmələr alınır. Ümumi şəkildə bu reaksiya aşağıdakı kimi ifadə olunur.

$$C_6H_5NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}OH + H_2O$$

Ona diazolaşma reaksiyası deyilir.

Diazobirləşmələr üçün adətən $C_6H_5N_2X$ empirik formulu yazılır. Bu formulda X çox vaxt halogenləri (Cl, Br, J, turşu qalıqlarını SO_4H, NO_2 və s.) hidroksil qrupunu, bəzən də amin və başqa qrupları ifadə edir.

Ən sadə diazobirləşmə olan diazobenzolxloridi və ya fenildiazonium xloridi almaq üçün anilinin xlorid turşusu və ya sulfat turşusu məhlulunu hazırlayırlar. Bunun üçün bir mol anilin və iki mol birəsaslı turşu götürülür.

Əmələ gələn diazobirləşmə suda məhlul halında olur və bu halda müsbət 5-6°C temperaturda uzun müddət saxlana bilir. Temperatur artdıqda diazobirləşmə parçalanaraq azotu çıxarıb fenola çevrilir.

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

Praktikada adətən sərbəst halda diazobirləşməni alıb saxlamırlar, lazım olduqca onu alır və sulu məhlulunu emal edib, lazım olan birləşməyə çevirirlər.

Bərk diazobirləşmə almaq üçün çox vaxt anilin-hidroxlorid duzunun spirtdə məhluluna amilnitritin spirtdə məhlulu ilə təsir edirlər. Bu zaman aşağıdakı tənlikdə diazobenzolxloridin spirtdə məhlulunu alırlar.

$$C_6H_5NH_2{\cdot}HCl + C_5H_{11}ONO \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}Cl + C_5H_{11}OH + H_2O$$

Alınan spirt məhluluna efir əlavə edirlər, efir diazobenzolxloridin həll olmasına mane olur və onun spirt məhlulunda bərk halda çökməsinə səbəb olur. Bərk halda olan sərbəst diazobenzolxlorid stabil maddə deyil, saxlamaq təhlükəlidir. Xüsusən quru olduqda o, çox asan partlayır, zərbə, temperatur yüksəlməsi, hətta sürtünmə belə onun partlayışla parçalanmasına səbəb ola bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, bəzi diazobirləşmələr nisbətən stabil birləşmələrdir. Diazobirləşmələrin stabilliyi benzol nüvəsindəki əvəzedicilərdən, eləcə də onun tərkibindəki anionların təbiətindən asılıdır. Misal olaraq sulfanil turşusunun diazolaşmasını göstərmək olar. Bu reaksiya 30-40°C temperaturda belə aparıla bilər, çünki bu zaman alınan sulfodiazobenzolxlorid $HO_3S - C_6H_4 - N_2Cl$ parçalanmır.

Diazobirləşmələrin quruluşu. Diazobirləşmələrə iki quruluş formulu verilir:

1. $C_6H_5-N=N-X$ diazobirləşmə

2. $[C_6H_5-N\equiv N]^+X^-$ diazonium duzları

Birli aminlər diazolaşma reaksiyası nəticəsində, adətən diazonium duzları əmələ gətirir. Diazonium duzları suda həll olaraq rəngsiz neytral məhlullar əmələ gətirir. Diazonium duzlarının məhluluna qələvilərlə təsir etdikdə həmin duzların sərbəst əsasları - diazonium hidroksid alınır.

$$[C_6H_5-N\equiv N]^+Cl^- + AgOH \longrightarrow [C_6H_5-N\equiv N]^+OH^- + AgCl$$

Diazonium-hidroksid ammonium-hidroksid kimi qüvvətli əsasdır. Onlar qələvinin artıq miqdarı ilə reaksiyaya girərək, dərhal izomerləşib, diazotat duzlarına çevrilir.

$$[C_6H_5-N\equiv N]^+OH^- + NaOH \longrightarrow C_6H_5-N=N-ONa + H_2O$$

Diazotatlara mineral turşularla ehtiyatla təsir etdikdə onların turşularını, daha doğrusu diazohidratları almaq olur.

$$C_6H_5-N=N-ONa + HCl \longrightarrow C_6H_5-N=N-OH + NaCl$$

Bu turşular mineral turşuların təsirindən diazonium duzlarına çevrilir.

$$C_6H_5-N=N-OH + HCl \longrightarrow [C_6H_5-N\equiv N]^+Cl^- + H_2O$$

Diazobirləşmələrin kimyəvi xassələri. Diazobirləşmələrin hamısı az stabil olub, çox asanlıqla bir sıra reaksiyalara girir. Onların vasitəsilə müxtəlif aromatik birləşmələri almaq olur. Diazobirləşmələrin reaksiyalarını iki tipə ayırmaq olar.

I - azotun çıxması ilə gedən reaksiyalar.

II - azotun çıxmaması ilə gedən reaksiyalar.

I. Azotun çıxması ilə gedən reaksiyalara aşağıdakıları misal göstərmək olar:

1. Diazonium duzlarını su ilə qızdırdıqda azot çıxır və fenol əmələ gəlir.

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

2. Diazonium duzlarına kalium-yodid məhlulu ilə təsir etdikdə azot çıxır və yod benzol alınır.

$$C_6H_5N_2SO_4H + KJ \longrightarrow C_6H_5J + N_2 + KHSO_4$$

3. Diazonium duzlarına spirtlə təsir etdikdə onlardan azot çıxması ilə aromatik karbohidrogen və ya aromatik efirlər əmələ gəlir.

$$C_6H_5-N_2SO_4H + C_2H_5OH \begin{cases} \longrightarrow C_6H_6 + CH_3CHO + N_2 + H_2SO_4 \\ \longrightarrow C_6H_5-O-C_2H_5 + N_2 + H_2SO_4 \end{cases}$$

4. Diazoqrupu aromatik radikalla əvəz etməklə çoxnüvəli aromatik karbohidrogen (difenil) almaq üçün aşağıdakı reaksiyadan istifadə etmək olar.

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}C_6H_5 + N_2 + HCl$$

5. Diazonium duzlarına mis-sianid duzları ilə təsir etdikdə onların diazoqrupu sian qalığı ilə əvəz olunur və benzilnitril əmələ gəlir.

$$2C_6H_5N_2Cl + KCu(CN)_2 \longrightarrow 2C_6H_5CN + N_2 + CuCl + KCl$$

6. Fenildiazonium civə xlorid ilə kompleks duz əmələ gətirir ki, o da mis tozunun təsiri ilə azot çıxararaq civənin qarışıq metal üzvi birləşməsinə çevrilir.

$$C_6H_5N_2Cl{\cdot}HgCl_2 + 2Cu \longrightarrow C_6H_5HgCl + N_2 + 2CuCl$$

II. Diazobirləşmələrin azot çıxmaması ilə gedən reaksiyalarına aşağıdakıları misal göstərmək olar.

1. Diazonium duzlarına fenollarla təsir etdikdə oksi azobirləşmələr əmələ gəlir.

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5OH \longrightarrow \underset{\text{oksiazobenzol}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OH} + HCl$$

2. Diazonium duzlarına aminlərlə təsir etdikdə aminazobirləşmələr əmələ gəlir. Bu reaksiya üçlü aminlər üçün yaxşı gedir, amin qrupu azoqrupa qarşı para-vəziyyət tutur, reaksiya üçün dimetil anilin götürdükdə dimetilamin - azobenzol alınır.

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5{-}N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2 + HCl$$

Diazonium duzlarına birli aminlərlə təsir etdikdə, adətən aminazobirləşmə alınmır, diazoamin birləşməsi alınır. Anilin üçün bu reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir.

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5 + HCl$$

Alınan diazoamin benzolu aminazobenzola çevirmək üçün ona anilinin duzu ilə təsir edirlər.

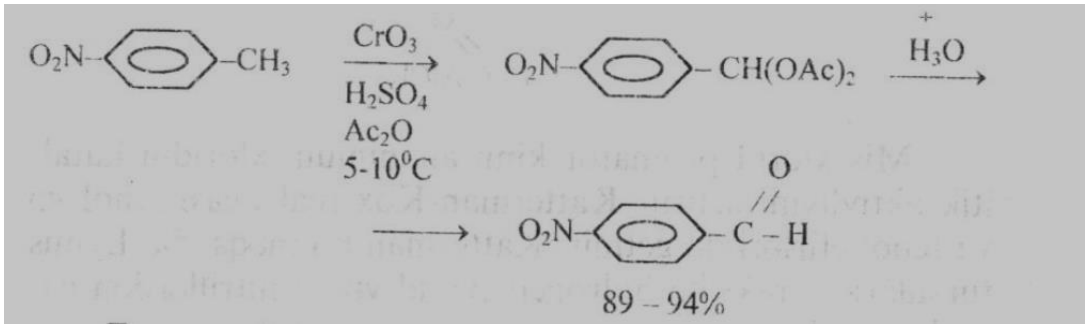
$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}C_6H_5 + C_6H_5NH_2{\cdot}HCl \rightarrow \underset{\text{aminazobenzolhidroxlorid}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2{\cdot}HCl} + C_6H_5NH_2$$

3. Diazobirləşmələri reduksiya etdikdə onlardan aromatik hidrazinlər alınır.

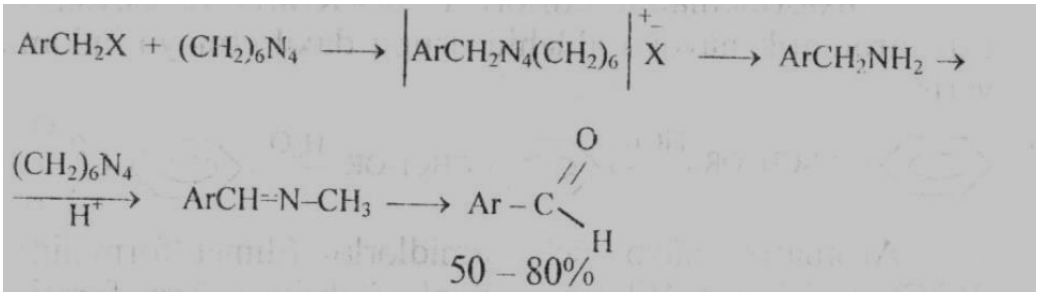
$$C_6H_5N_2Cl + 4H \longrightarrow \underset{\text{fenil hidrazin hidroxlorid}}{C_6H_5{-}NH{-}NH_2{\cdot}HCl}$$

12. Aromatik aldehid və ketonların təsnifatı, izomerliyi, nomenklaturası, alınması və xassələri

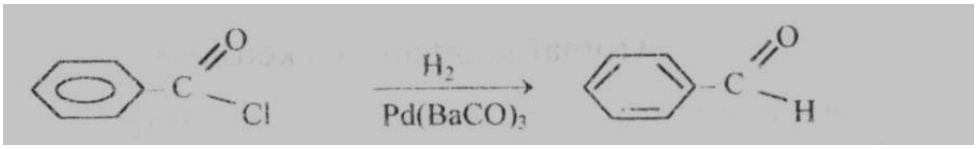
Aromatik nüvə karbohidrogeninin karbonil qrupu ilə əvəz olunma məhsulu aromatik aldehid və ketonlardır. Aromatik ketonlar alkilaromatik və ya saf aromatik ola bilərlər. Bu sinfin nümayəndələrini məlum klassik üsullar tətbiq etməklə sintez etmək olar. Aromatik aldehidlərin xüsusi sintez üsulları məlumdur. Toluol buxarı və hava qarışığını 500 °C temperaturda uran və molibden oksidləri üzərindən keçirdikdə 30 – 35% çıxım ilə benzaldehid alınır. Nitro- və ya sianotoluol xromat anhidridinin sirkə turşusu anhidridindəki məhlulu ilə uyğun aldehidə oksidləşir.



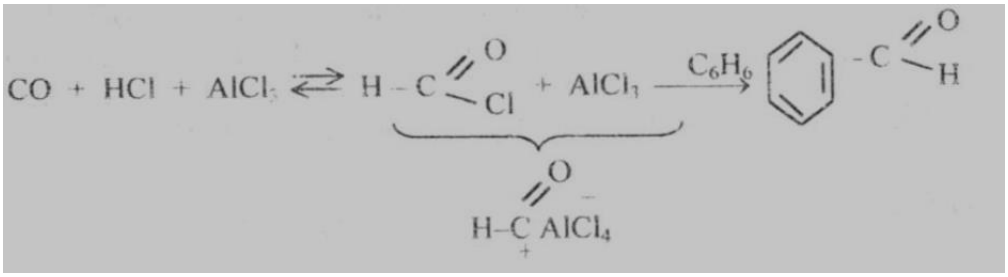
Etar reaksiyalarında göstərilən çevrilməni xromilxloridin (CrO_2Cl_2) karbon sulfid məhlulunda da aparmaq olur. Benzol nüvəsinə birləşmiş metil və ya metilen qrupu manqan 4-oksidlə də oksidləşərək karbonilə keçir. Sommle reaksiyası üzrə xlormetil əvəzləyicili aromatik birləşmə heksametilen tetraaminlə aromatik aldehidə çevrilir.



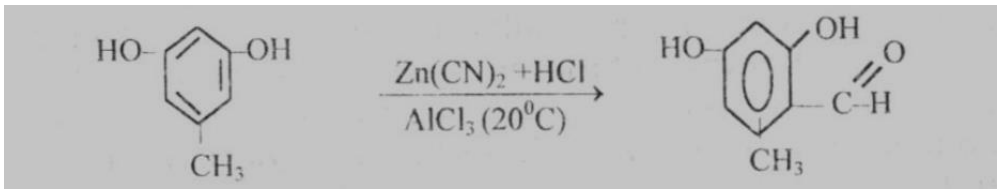
Xlormetil əvəzli aril törəməsi dimetilsulfoksid təsiri ilə aldehidə oksidləşir. Rozenmund reaksiyası üzrə aromatik aldehidlər uyğun xloranhidridlərin katalitik (Pt, Pd) hidrogenləşməsindən alınır.



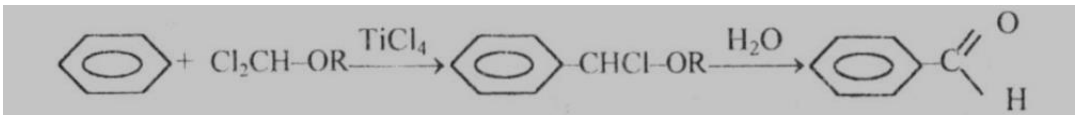
Aromatik aldehidlərin əlverişli sintez üsulu Kotterman-Koxa görə karbon iki oksidlə hidrogen xlorid qarışığının təzyiq altında Lyuis turşularının katalizator olmaqla aromatik nüvəyə təsiridir.



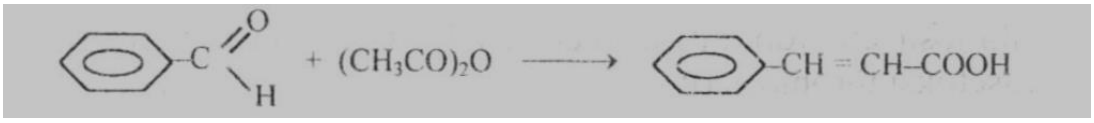
Mis xlorid promotor kimi alüminium xloridin katalitik aktivliyini artırır. Katterman – Kox reaksiyası fenol və ya fenol efirləri ilə getmir. Katterman bu məqsədlə Lyuis turşuları iştirakı ilə hidrogen sianid və ya nitrillərdən istifadə etmişdir.



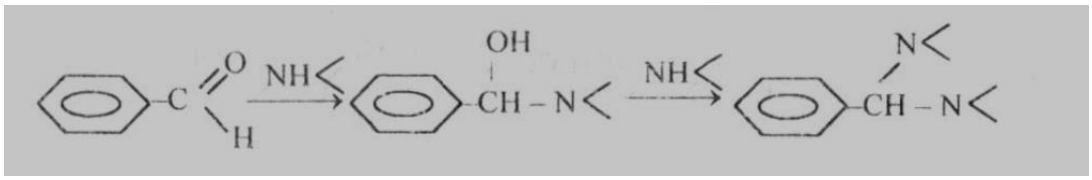
Dixlormetil alkil efirləri Fridel-Krafts reaksiyaları üzrə aromatik nüvəyə aldehid qrupu daxil etməyə imkan verir.



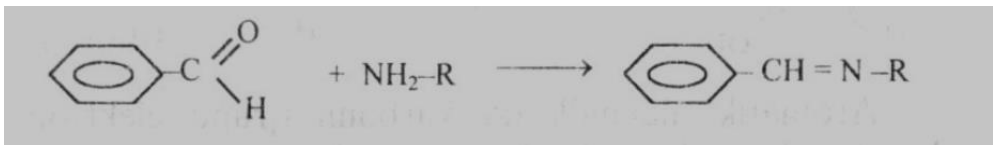
Aromatik nüvə üçlü amidlərlə (dimetilformalid) $POCl_3$ təsirindən Vilsmeyer-Xaak reaksiyası üzrə formilləşir. Aromatik aldehid törəmələri Timan-Reymer reaksiyası üzrə fenollara qələvi mühitdə xloroform ilə təsir etdikdə də alınır. Aromatik aldehidlər Perkin reaksiyası üzrə sirkə anhidridi ilə kondensləşir.



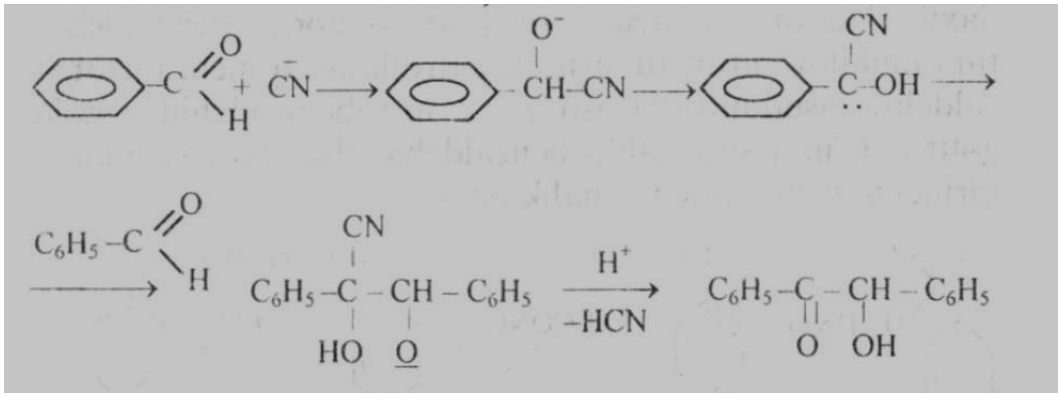
Aromatik aldehidlər karbonilə qonşu olan və ya onun birləşdiyi karbon atomunda hidrogen olmadığından ilk kondensləşmə məhsulu olan aminospirt ayıra bilmədiyindən ikili aminlərlə aminallar əmələ gətirir.



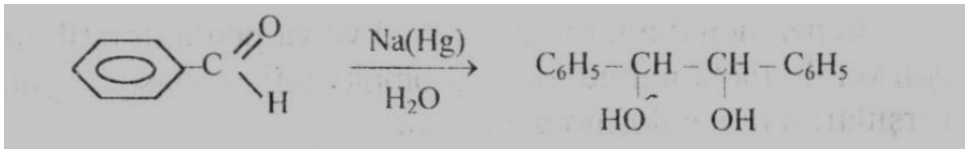
Benzoy aldehidi ammonyak və ya birli aminlərlə Şiff əsasları əmələ gətirir.



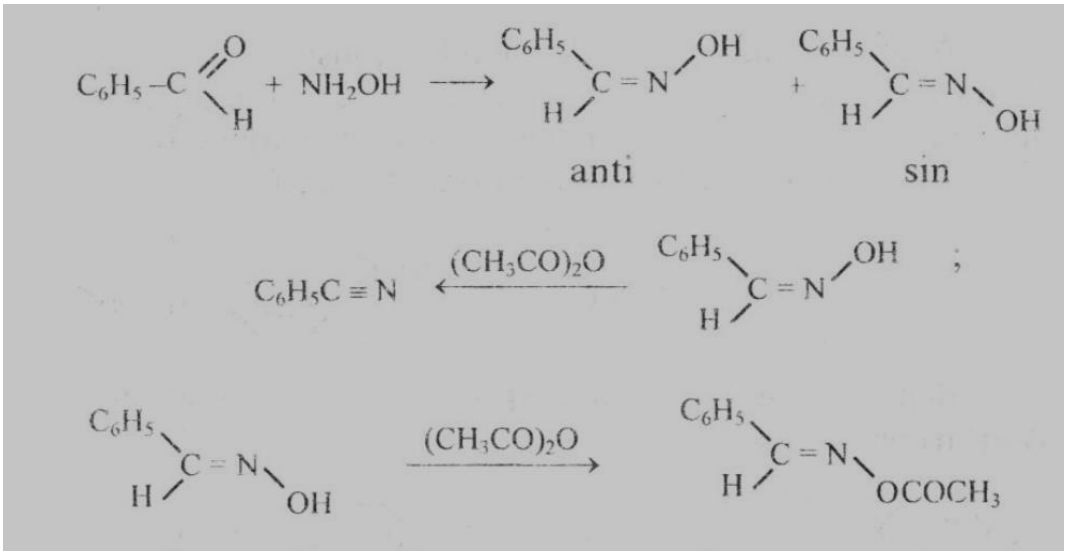
Kalium-sianidin su-spirt məhlulunda aromatik aldehidlərlə benzoin kondensləşməsinə daxil olur.



Benzoy aldehidi natrium amalqaması iştirakı ilə hidrobenzoinə çevrilir.

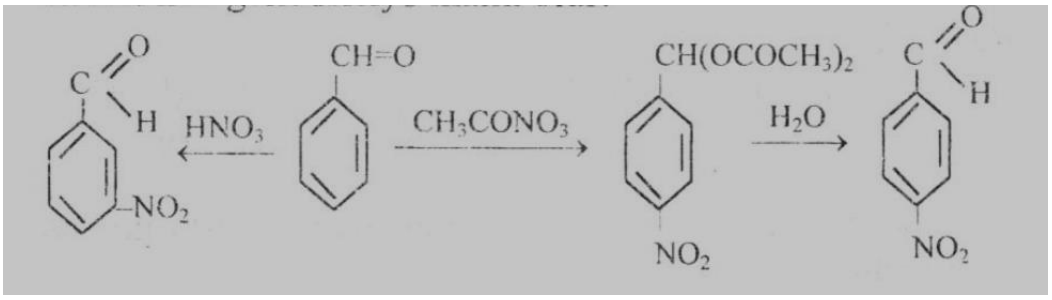


Aromatik aldehidlər karbonilə məxsus reaksiyalara girirlər. Onlar hidroksilaminlə oksim əmələ gətirir və oksimin sin və anti forması olur ki, onlara asetat anhidiridi ilə təsir etdikdə anti izomer dehidratlaşır. Sin izomeri isə asetoksi törəmə verir.



Aromatik aldehidlərdə karbonil qrupu elektronoakseptor kimi benzol nüvəsində elektron sıxlığını azaltmaqla elektrofil əvəzləməni zəiflədir və həmçinin yeni daxil olan qrupu meta vəziyyətə göndərir. Benzaldehid turş mühitdə nitrat turşusu ilə nitrolaşaraq meta nitrobenzaldehid asetilnitratla isə

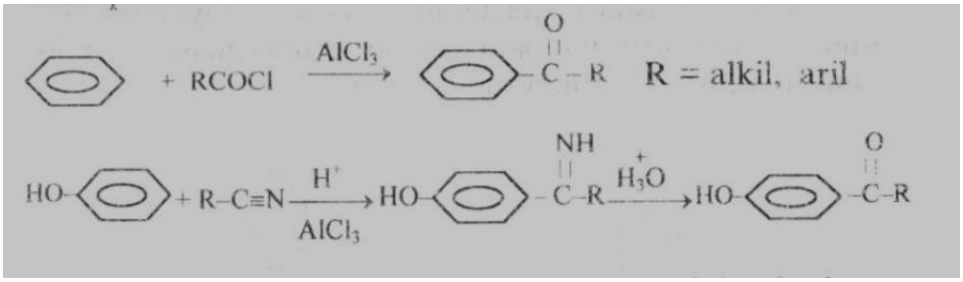
para nitrobenzaldehid əmələ gətirir. Çünki son halda benzaldehid diasetata keçməklə birinci növ göndəriciyə malik olur.



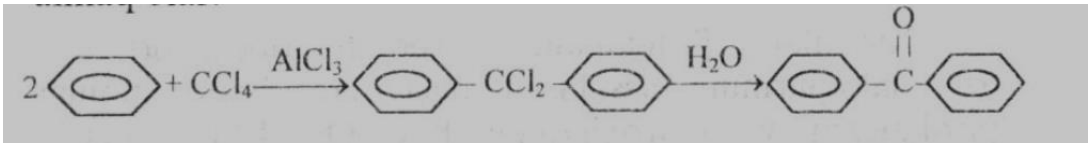
Benzaldehid alüminium xlorid və ya pentaxlorstibium iştirakı ilə meta haloid aldehid əmələ gətirir. Başqa Lyuis turşuları halogenləşməni aparmır.

Aromatik aldehidlər aktiv kömür üzərində olan palladium katalizatoru təsiri ilə dekabonilləşərək aromatik törəməyə çevrilir. Bu tip çevrilməni daha yumşaq şəraitdə radiumxloridin trifenilfosfin kompleksi ilə benzol məhlulunda aparırlar.

Aromatik ketonları əsasən benzol nüvəsinin asilləşdirilməsi ilə və ya elektronodonor qrupu olan benzol nüvəsinə Heş reaksiyası üzrə nitrillərə təsir etməklə almaq olar.

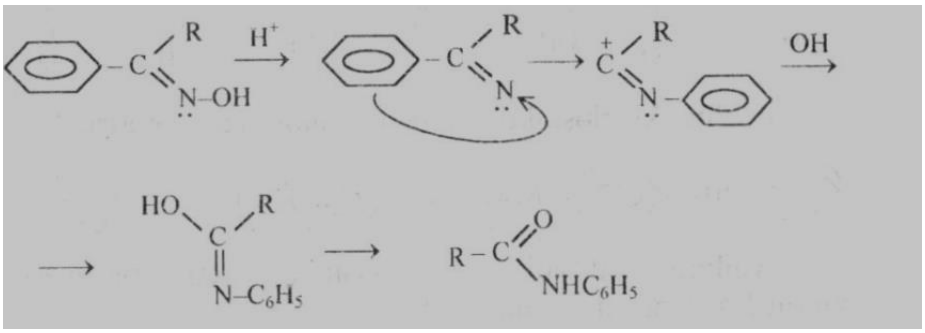


Təmiz arilketonları benzol nüvəsini karbon 4-xloridlə Fridel-Krafts reaksiyası üzrə alkilləşdirməklə almaq olar.



Alkilaril- və ya diarilketon törəmələrini Fris qruplaşmasından da almaq olur.

Arilalkil və diaril ketonlar bütün karbonil reaksiyalarına daxil olurlar. Onların oksimləri Bekman qruplaşmasına uğradığından bu proses sinxron getdiyi üçün məlum törəmə əmələ gətirir.



13. Aromatik karbon turşularının təsnifatı, nomenklaturası, alınması və xassələri

Karboksil qrupu bilavasitə nüvə hidrogenini əvəz etmiş aromatik törəmələr aromatik karbon turşuları adlanırlar. Bunlar bir və çox əsaslı ola bilərlər. Aromatik monokarbon turşuları kristallik maddələr olub eyni molekul kütləli alifatik analoqlarından yüksək temperaturda qaynayır və nisbətən yuxarı ərimə temperaturuna malik olurlar. Benzoy turşusu sirkə turşusundan qüvvətli turşudur. Benzoy turşusunda karbonil qrupu benzol nüvəsində π-elektronları ilə qoşulmuş vəziyyətdədir və onun dissosiasiya sabiti (pKa=4,16) akril turşusunun uyğun kəmiyyətindən (4,26) çoxdur.

Aromatik turşular alifatik analoqlarının sintez üsullarını tətbiq etməklə alına bilir. Bundan başqa onların sintezi üçün xüsusi üsullar da məlumdur. Benzolun alkil törəmələri əsasən alkilin təbiətindən asılı olmayaraq oksidləşdirildikdə ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ və s. oksidləşdiricilərlə) alkil əvəzləyicili karboksil qrupuna çevrilir.

$$C_6H_5{-}CH_2{-}R \xrightarrow{O_2} C_6H_5{-}COOH$$

Aromatik turşuları benzol nüvəsini Fridel-Krafts reaksiyası üzrə karbonat turşusu xlorefiri və ya fosgenlə asilləşdirməklə almaq olur.

$$C_6H_6 \xrightarrow{COCl_2,AlCl_3} C_6H_5COCl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOH$$

$$C_6H_6 \xrightarrow{ClCOOR,AlCl_3} C_6H_5COOR \xrightarrow{H_3O} C_6H_5COOH$$

Benzol nüvəsini asilləşdirməklə alınmış alkil aril ketonların oksidləşdirilmə məhsulu aromatik turşulardan ibarət olur. Bu məqsədlə metil aril ketonların natrium hipoxloridlərlə oksidləşdirilməsi daha sərfəlidir.

$$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{NaClO} C_6H_5COONa$$

Aromatik turşuları sulfoduzların NaCN və ya uyğun aminlərin diazolaşmasından alınan diazonium duzuna birvalentli mis ionları iştirakı ilə KCN təsirindən alınan nitrillərin hidrolizindən alırlar.

$$C_6H_5SO_3Na + NaCN \longrightarrow C_6H_5CN + Na_2SO_3$$

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{HNO_2,HCl} [C_6H_5N{=}N]^+Cl^- + KCN \xrightarrow[Cu^+]{} C_6H_5CN$$

$$C_6H_5CN + H_3^+O \longrightarrow C_6H_5COOH$$

Aril maqneziumbromid və ya arilnatrium törəmələri karbon qazı təsiri ilə karboksil birləşmələrinə keçirlər.

$$ArMgBr + CO_2 \longrightarrow ArCOOMgBr \xrightarrow{HCl} ArCOOH$$

$$C_6H_6 + C_2H_5Na \longrightarrow C_6H_5Na \xrightarrow{+CO_2} C_6H_5COONa$$

Toluol fotokimyəvi üsulla xlorlaşaraq benzotrixlor törəməsi verir ki, o da asanlıqla hidroliz olunaraq benzoy turşusuna çevrilir.

$$C_6H_5CH_3 + 3Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{} C_6H_5CCl_3 + 2H_2O \xrightarrow[-3HCl]{} C_6H_5CHO$$

Arilbromid və ya arilyodidlər mis sianidlə uyğun nitrillərə çevrilir.

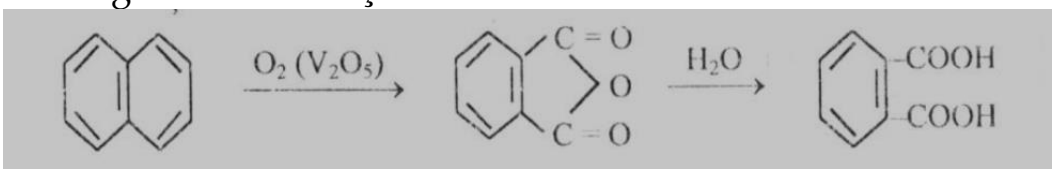
$$C_6H_5Br + CuCN \xrightarrow[CuBr]{} C_6H_5CN$$

İki əsaslı aril turşularını da yuxarıda göstərilən sintez üsullarını tətbiq etməklə almaq olar. İkiəsaslı ftal turşuları orto (ftal), meta (izoftal), para (tereftal) izomerlərə malik olub uyğun ksilolların oksidləşdirilməsindən alınırlar.

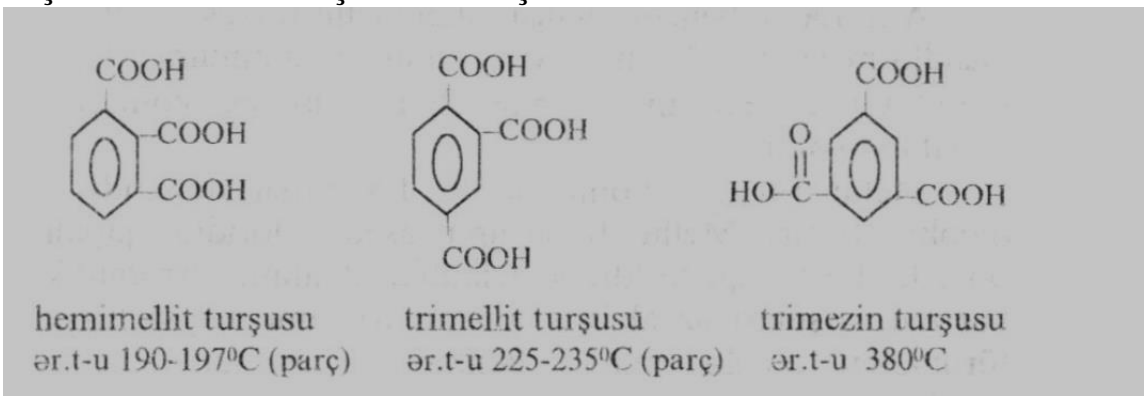
$$\underset{\text{o-ksilol}}{CH_3C_6H_4CH_3} \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\text{ftal turşusu}}{HOOCC_6H_4COOH}$$

$$\underset{\text{m-ksilol}}{CH_3C_6H_4CH_3} \xrightarrow{KMnO_4} \underset{\text{izoftal turşusu}}{HOOCC_6H_4COOH}$$

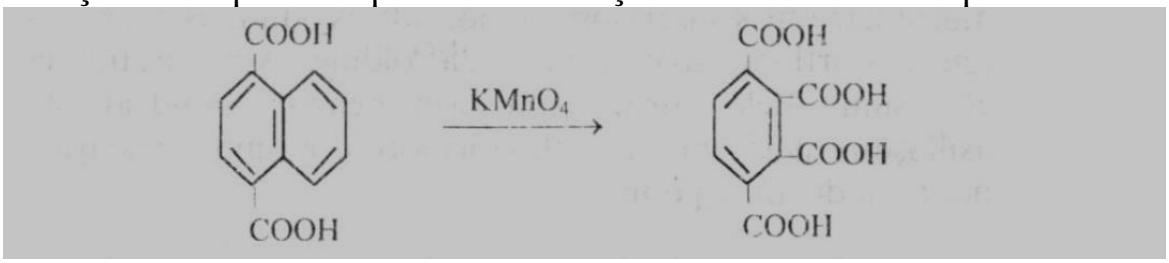
Ftal turşusu və ya ftal anhidridini naftalini vanadium 5-oksidin katalitik təsiri ilə hava oksigeni ilə oksidləşdirilməsindən alırlar.



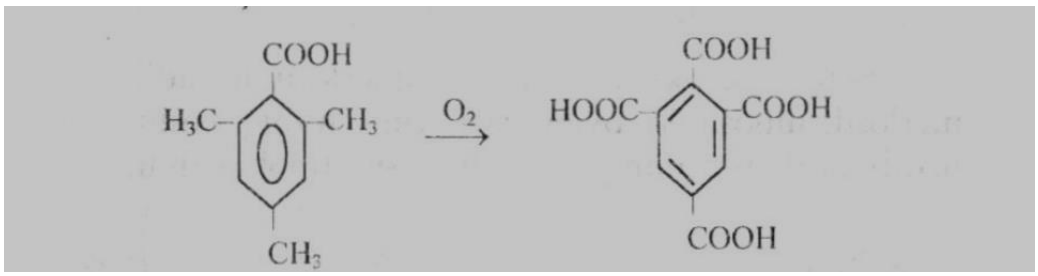
Üç əsaslı aril turşuları da uyğun metil törəmələrinin oksidləşməsindən alınırlar. Üç əsaslı benzol turşularının üç izomeri var.



Dörd əsaslı benzol turşularının üç izomeri var. Prenit turşusunu 1,4-naftalin dikarbon turşusunun permanqanatla oksidləşdirilməsindən almaq olar.



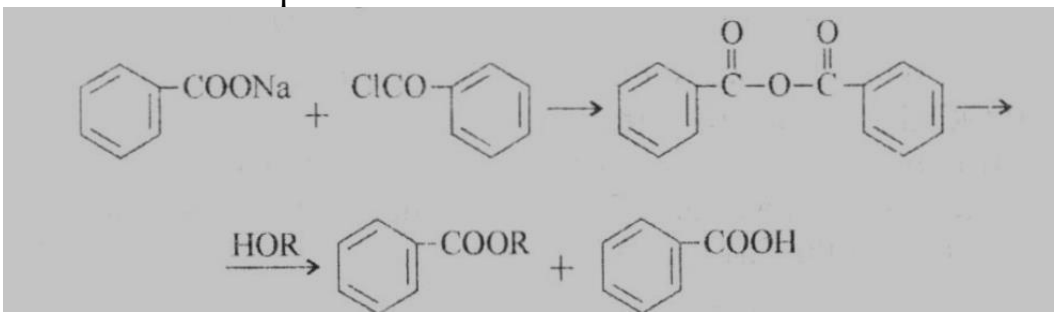
Prenit turşusu suda yaxşı həll olur. Prenit turşusu 196°C-də əriyən dianhidrid əmələ gətirir. Benzol 1,2,3,5-tetrakarbon benzol turşusu (mellofan turşusu) mezitilen karbon turşusunun 170 – 180 °C temperaturda azot turşusu ilə oksidləşməsindən alınır.



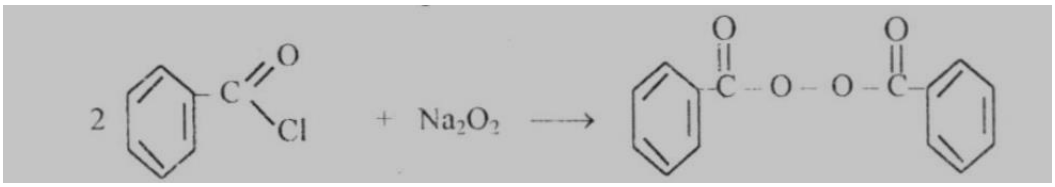
Benzol 1,2,4,5 tetrakarbon turşusu (piromelmet turşusu) durolun azot turşusu ilə oksidləşməsindən əmələ gəlir. Onun dianhidridi 286 ℃ -də temperaturda əriyir.

Altıəsaslı benzol turşusu olan mellit turşusu qrafitin oksidləşməsindən alınır və onun alüminium duzu ($Al_2C_{12}O_{12}\cdot 18H_2O$) mellit mineralı adı ilə boz kömürün tərkibində olur.

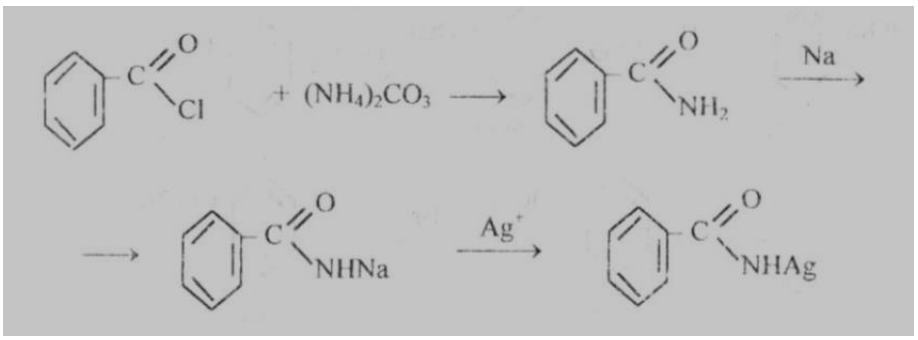
Mellit turşusu tionilxloridlə 1,4 turşu dianhidridi əmələ gətirir. Mellit turşusunu asetil xloridlə qapalı boruda 160℃ qızdırıldıqda trianhidrid alınır. Aromatik karbon turşuları öz alifatik analoqları kimi uyğun turşu törəmələri əmələ gətirir. Benzoy turşusunun qlisinlə əmələ gətirdiyi birləşmə benzoamid hippur turşusu adlanır və ən çox at sidiyinin tərkibində olur. Orqanizmdən benzoy turşusu bu şəkildə sidiklə xaric olunur. Benzoy turşusunun natrium duzu konservant kimi yeyinti məhsullarının konservləşdirilməsində işlədilir. Benzoy turşusu spirtlərlə üzvi turşularda olduğu kimi asanlıqla efirləşmir. Belə efirləri spirtlərin benzoy anhidridi ilə asilləşdirilməsi və ya sulfoefirlərlə dəyişmə reaksiyası nəticəsində almaq olur.



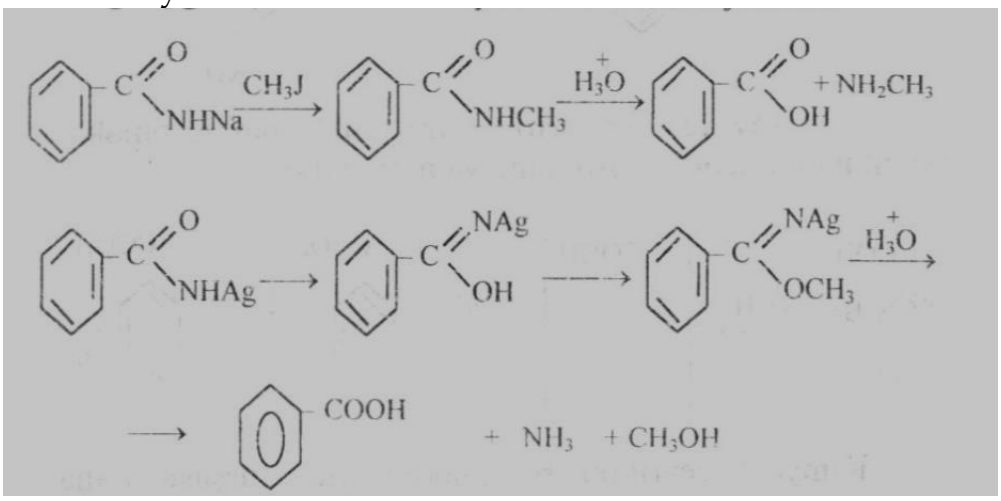
Benzoil peroksid vinil monomerlərinin radikal polimerləşdirilməsində oyandırıcı kimi tətbiq edilir və benzoilxloridə natrium peroksidlə təsir etməklə alınır.



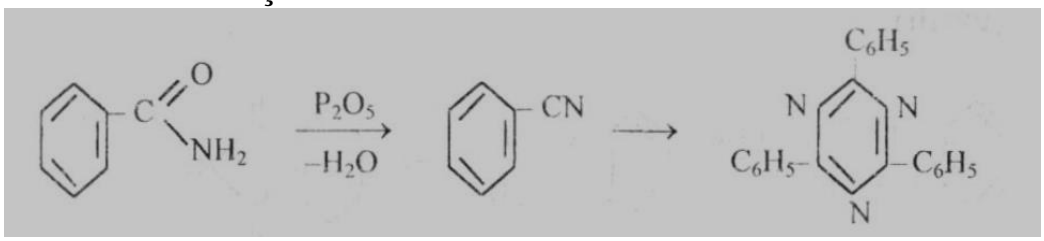
Benzoy turşusu xloranhidridi ammonium karbonatla alifatik turşulardan asan benzamid əmələ gətirir və onun amin hidrogeni asanlıqla metallarla əvəz edilir.



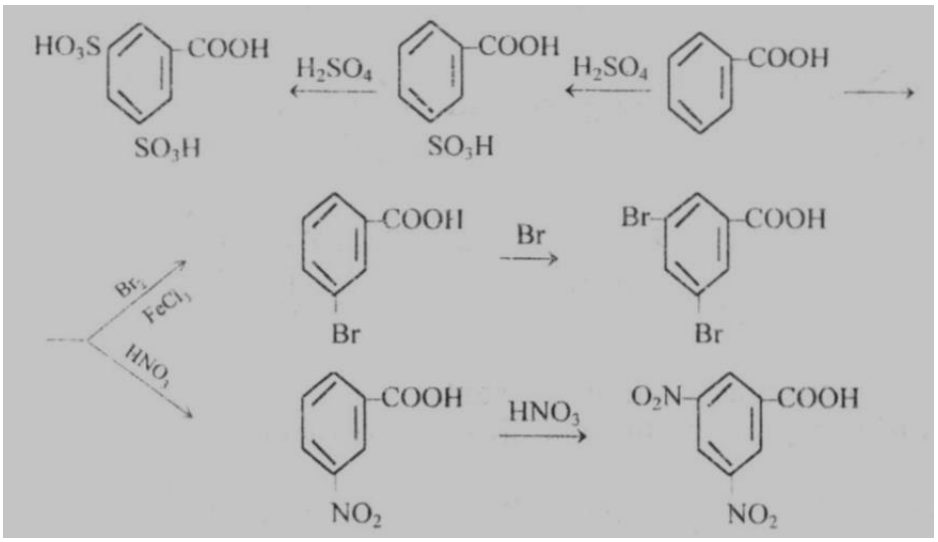
Benzamid tautomer halda olur və o formaların varlığı uyğun çevrilmə reaksiyaları ilə sübuta yetirilir.



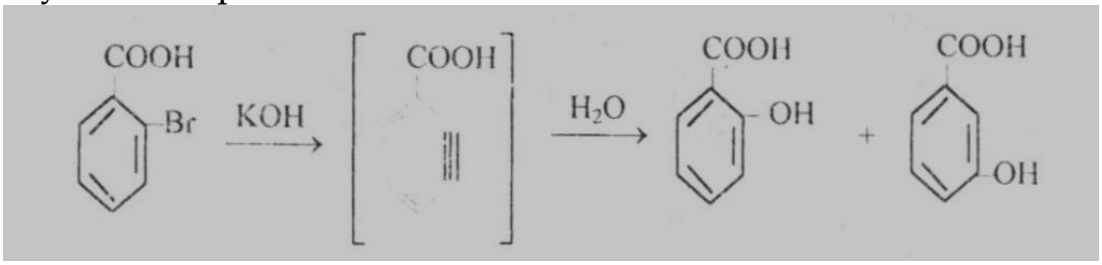
Benzamid fosforbeşoksid ilə qızdırıldıqda benzonitrilə çevrilir və axırıncı natrium təsirindən trimerləşir.



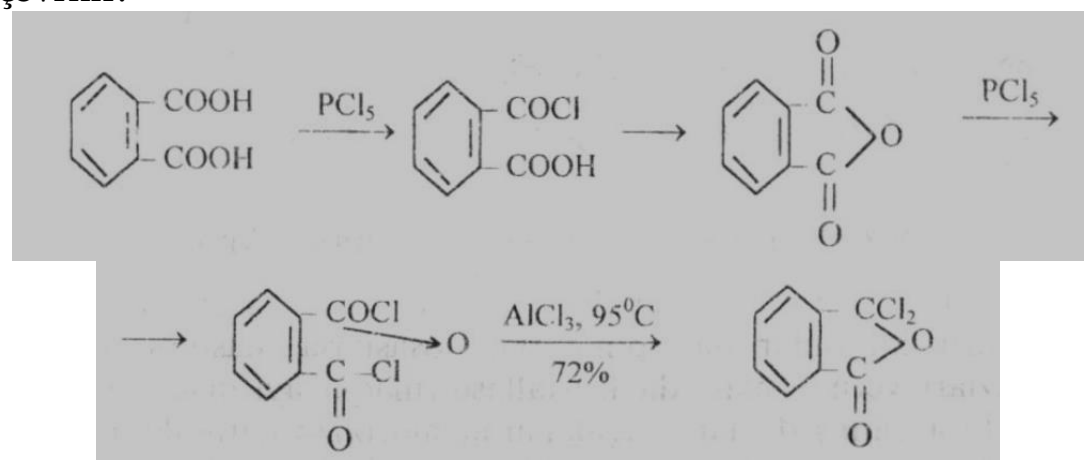
Karboksil qrupu ikinci növ göndərici kimi aril turşularda benzol nüvəsində elektron sıxlığı azaltmaqla elektrofil əvəzolunmanı çətinləşdirir və nüvəyə daxil olacaq qrupu meta vəziyyətə göndərir. Benzoy turşusu sulfolaşır, halogenləşir və nitrolaşır.



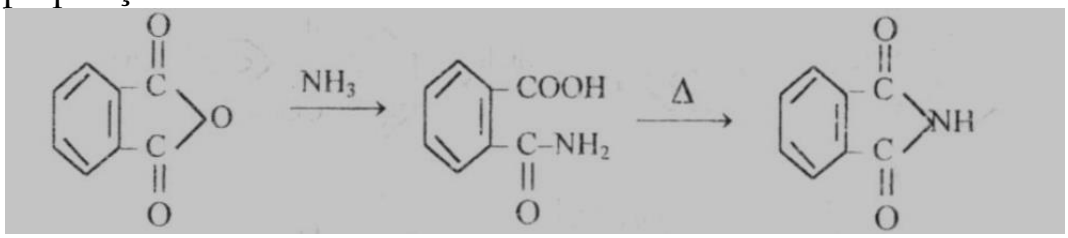
Benzoy turşusu orto-, para-funksional törəmələri asanlıqla nukleofil əvəzolunmaya məruz qalır.



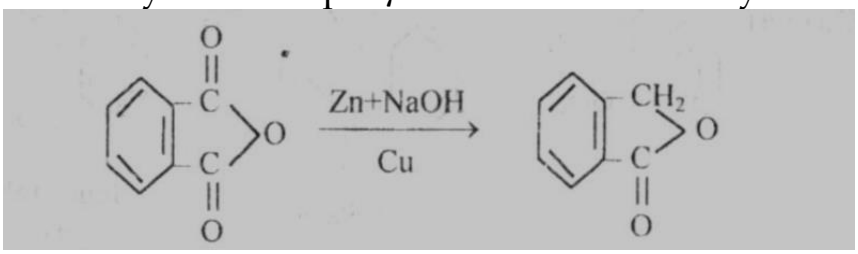
Kimyəvi çevrilmə baxımından ftal turşusu daha maraqlıdır. Belə ki, orto-ftal turşusu xloranhidrid əmələ gətirir ki, o da anhidridə keçərək uyğun xlor törəməyə çevrilir.



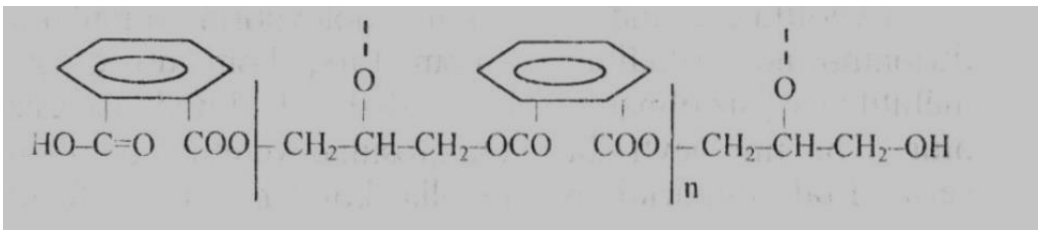
Yavaş distillə zamanı o asimmetrik ftalilxlorid ftal turşusu xloranhidridinə keçir. Ftalanhidridini ammonyakın qatı su məhlulu ilə qızdırdıqda üzvi sintezdə geniş tətbiq tapmış ftalimid alınır.



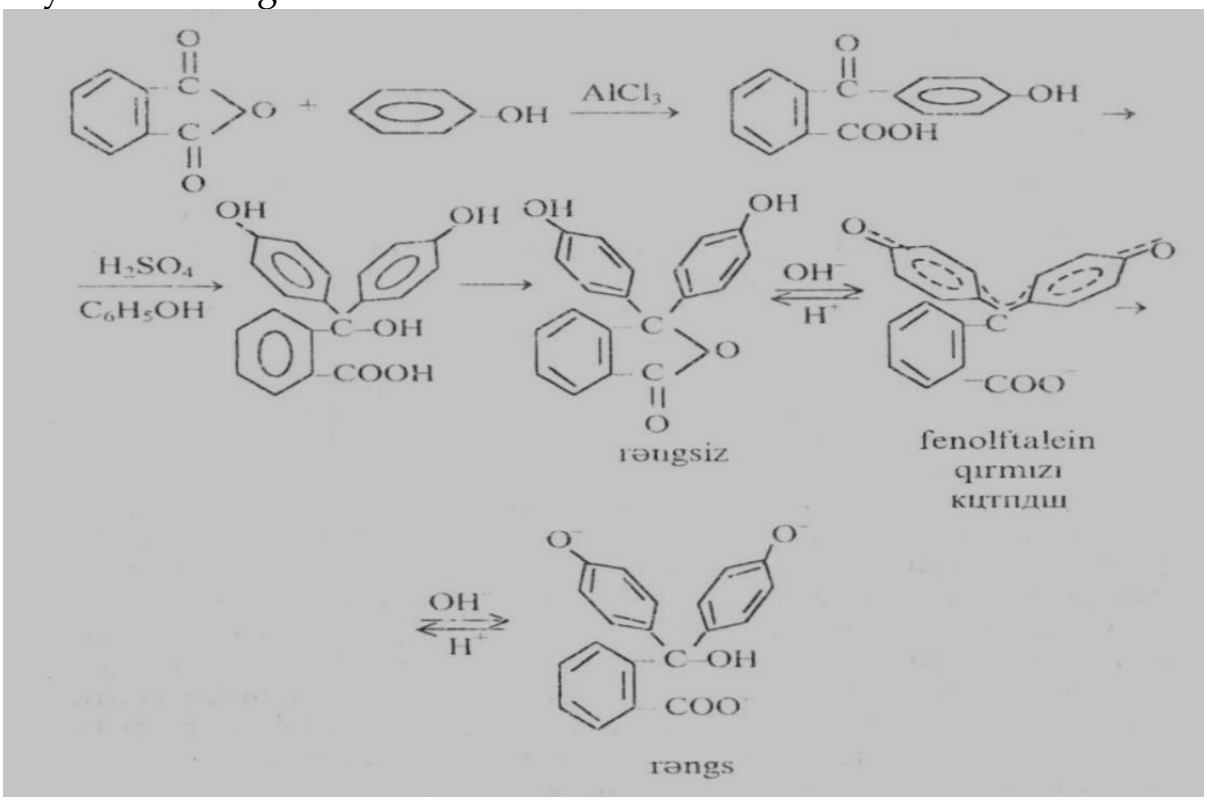
Ftalanhidridi reduksiya olunduqda γ-lakton olan 74°C əriyən ftalidə keçir.



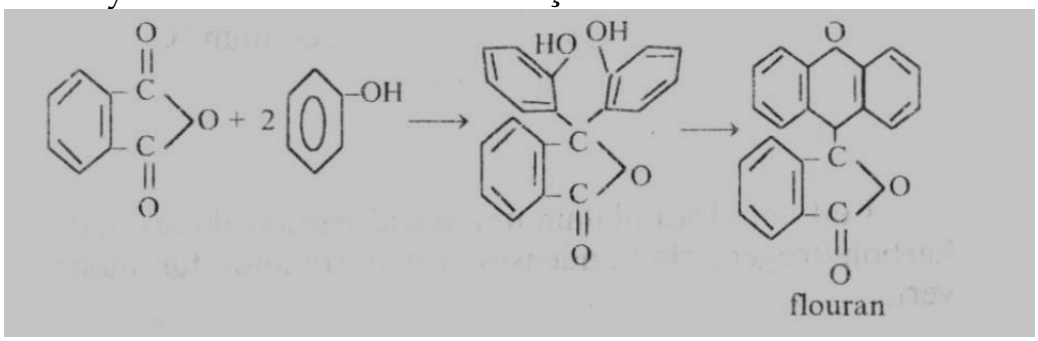
Ftaloilxloridin efir məhlulu hidrogen peroksidlə ftaloilperoksidi verir ki, o da monomolekulyar parçalanmaya benzilperoksidə nisbətən az meylli olduğundan və olefinlərin polimerləşməsində yüksək reaksiyaya girmə göstərdiyindən geniş tətbiq tapmışdır. Ftal anhidridi spirtlərlə mürəkkəb efir əmələ gətirir ki, onlardan dibutil-, diallil-, dioktil- efirləri polixlorvinil, nitrosellüloza, alkid qətranları üçün plastifikator rolu oynayırlar. Ftal anhidridi qliserin və pentaeritritlərlə poliftalatlar olan alkid qətranları əmələ gətirirlər.



Ftal anhidridi rasemik spirtlərlə turş efirlər əmələ gətirir ki, onlar da optiki aktiv əsaslarla diasteriomer duzları verir, onları da kristallaşdırmaqla ayırmaq olur. Belə ayrılmış duzlar parçalanaraq hidrolizə uğradıldıqda optiki aktiv spirtlər alınır. Ftal anhidridi fenollarla və fenol törəmələri ilə kondensləşərək ftalein boyaları əmələ gətirirlər.

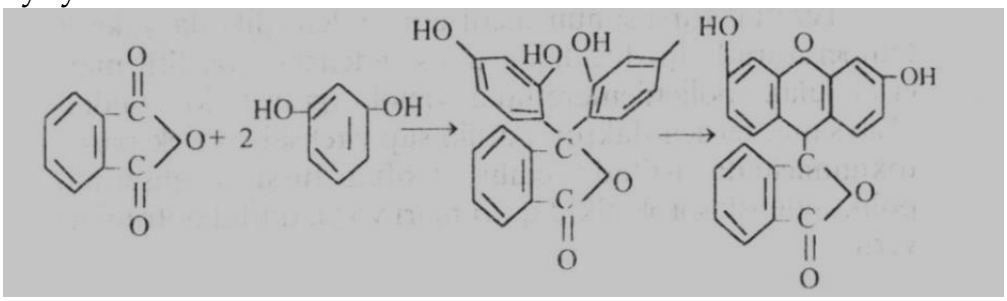


Fenolftalein indikator kimi qələvilərin turşularla titrlənməsində işlədilir və həm turş, həm də qələvi mühitdə rəngsiz olmaqla pH=8,2 – 10,0 sərhəddində rəngsiz olur və bu amil neytrallaşma nöqtəsini qeyd etməyə imkan verir. Ftal anhidridinin fenolla kondensləşməsi fenol hidroksidinə nisbətən orto vəziyyətdə baş verir ki, reaksiya məhsulunun dehidratlaşmasından fluoran alınır.



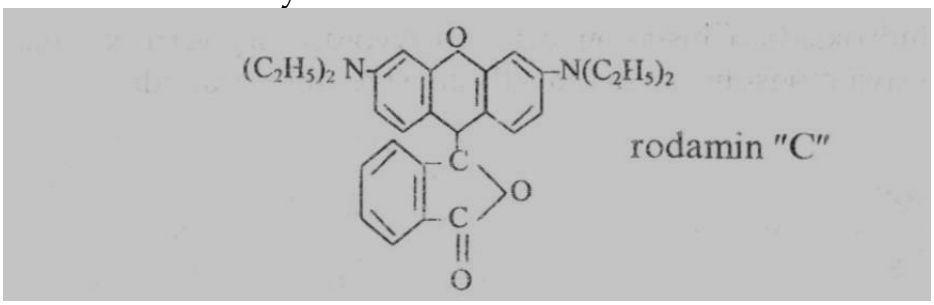
Fluoran həlqəsi ftal anhidridinin m-dioksibenzol və ya m-aminofenolla kondensləşməsi zamanı asanlıqla yaranır ki, onlar da gözəl boyalar sayılır. Ftal

anhidridinin rezorsinlə kondensləşməsindən fluoresseyin boyası alınır. Fluoresseyin su məhlulundan intensiv fluoresensiya verir və o boya kimi ipək və yunu yaxşı boyayır.

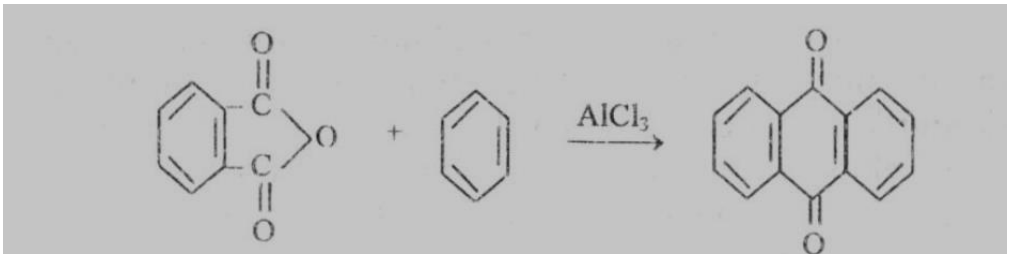


Fluoresseyin tünd qırmızı rəngli tozdur. Onun su-qələvi məhlulu sarı-qırmızı rəngə malikdir və yaşıl fluoressensiya verir. Rezorsinin halloid törəməsi ilə ftal anhidridin kondensləşməsi nəticəsində alınan məhsul eozin adlanır.

Fluoresseyin bromlaşdırıldıqda adi eozin, tetrabromfluoressiyenə yodla təsir etdikdə isə eritrozin alınır. Ftal anhidridinin m-aminofenolla ərintisindən rodaminlər alınır və onlar da boya xassəsinə malikdirlər.



Ftal anhidiridi alüminium xlorid iştirakı ilə aromatik karbohidrogenlərlə kondensləşərək antraxinon törəmələri verir.



Tereftal turşusunun metil efiri etilen qlikolla yüksək temperaturda qızdırıldıqda polikondensləşərək lifli material olan polietilen tereftalat əmələ gətirir ki, ondan «lavsan», terilen dakron adı ilə sap istehsal edərək parça toxunmasında istifadə edilir. İzoftal turşusu qliserinlə polikondensləşərək alkid qətranları və ya qliftal qətranları verir.

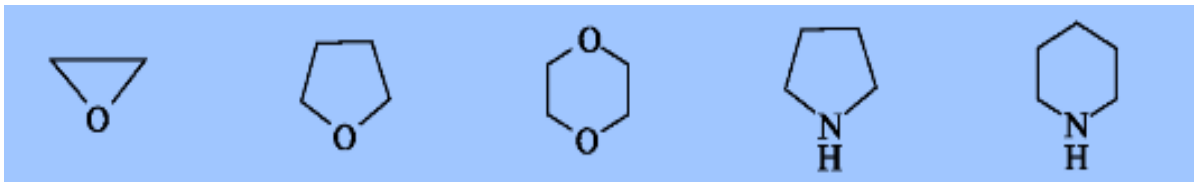
14. Heterotsiklik birləşmələrin ümumi xarakteristikası. Birheteroatomlu beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrin alınması və xassələri

Heterotsiklik birləşmələrin molekulunda tsikldə karbon atomlarından başqa heteroatom olur. Tsikl doymuş, tərkibində ikiqat rabitə, həlqədə bir neçə heteroatom ola bilər. Tsiklləri kondensləşmiş heterotsiklik birləşmələr də mövcuddur.

Heterotsiklik birləşmələr geniş yayılmaqla yanaşı olduqca rəngarəngdirlər. Heterotsiklik birləşmələr bitkilərdə, canlılarda mövcuddur. Onlar bioloji aktiv preparat kimi, kokskimya və neft kimyası məhsullarında mövcuddur. Heterotsiklik birləşmələrin sayı karbotsiklik birləşmələrdən olduqca çoxdur. Təsadüfi deyil ki, kimyaya aid nəşrlərin əksəriyyəti heterotsiklik birləşmələrə həsr olunmuşdur. Bir tərəfdən də heterotsiklik birləşmələrdən üzvi kimyanın nəzəri əsaslarını və quruluş nəzəriyyəsini öyrənmək üçün səmərəli model kimi istifadə edilir.

Heterotsiklik birləşmələrin xassələri tsiklik sistemin xarakterindən: tsiklin ölçüsündən, rabitələrin və heteroatomun təbiətindən asılıdır. Heterotsikldə heteroatomun rolu onun sərbəst elektronlarının tsiklin elektronları ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanmışdır. Belə ki, heteroatomun sərbəst elektronları ilə həlqənin ... elektronları birgə aromatik sistem əmələ gətirə bilər. Buna görə heterotsiklik birləşmələr doymuş, doymamış və aromatik olur.

İUPAC sistemində heterotsiklik birləşmələri adlandırmaq üçün ümumi qayda qəbul olunmuşdur. Adlandırmada tsiklin ölçüsü əsas götürülür. Tsiklin doymuş və ya doymamış olmasını göstərmək üçün şəkilçilər və ya sözönlüyündən istifadə edilir.



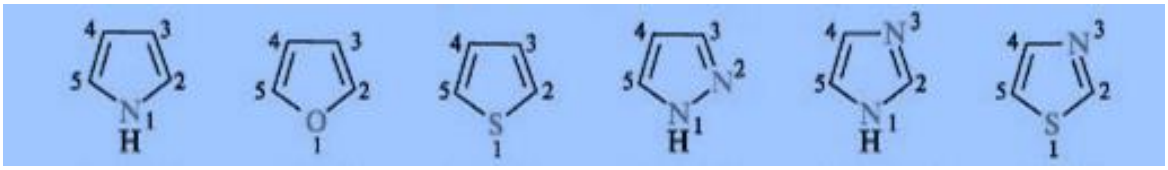
etilenoksid tetrahidrofuran 1,4-dioksan pirrolidin piperidin

Heterotsiklda nömrələnmə heteroatomdan başlanılır. Əgər heterotsiklda bir neçə heteroatom varsa, onda onlar aşağıdakı ardıcıllıqla nömrələnirlər.

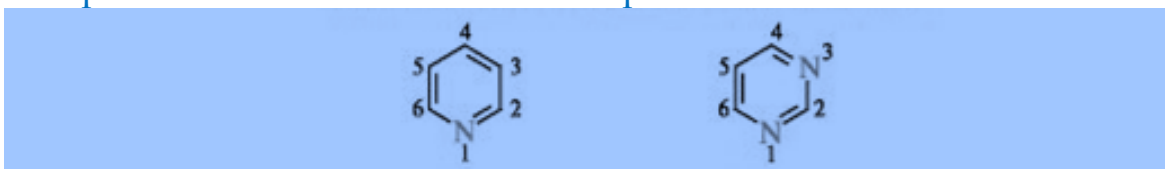
$$O \longrightarrow S \longrightarrow NH \longrightarrow N \longrightarrow P$$

İUPAC sistemində daha sadə adlandırma üçün trivial adlandırmadan istifadə edilir. Heterotsiklik birləşmələrə kimyəvi çevrilmələrdə davamlı olan maddələr aid edilir. Təsadüfi deyil ki, heterotsiklik birləşmələrə davamlılığı ilə fərqlənən və gərgin olmayan beş- və altıüzvlü nümayəndələr aid edilir.

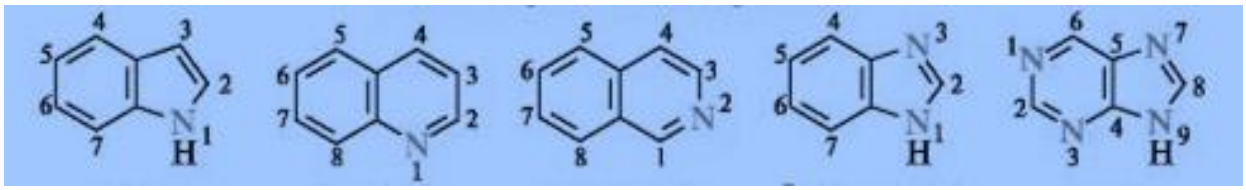
Bir və iki heteroatomu olan beş- və altıüzvlü heterotsiklik birləşmələrə aşağıdakılar aiddir.



pirrol furan tiofen pirazol imidazol tiazol



piridin pirimidin

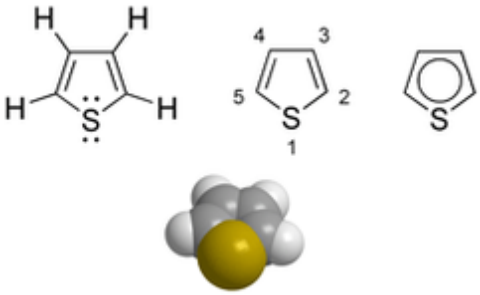


indol xinolin izoxinolin benzimidazol purin

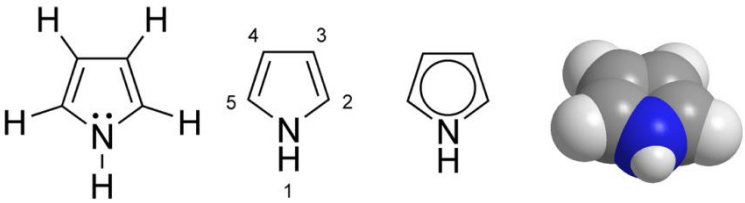
Daha çox yayılmış beş və altıüzvlü heterotsiklik birləşmələrdə heterotsikl benzol nüvəsi ilə kondensləşmiş vəziyyətdə olur.

Alınması.

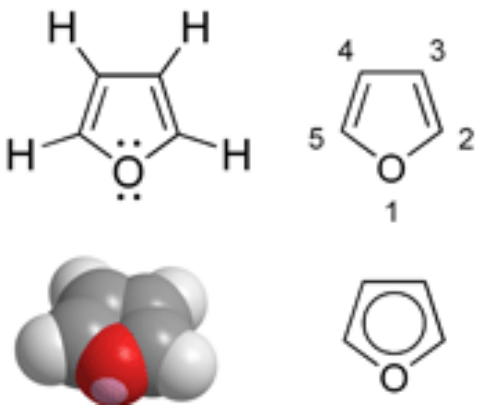
Bu tip birləşmələrdən ən çox yayılanı furan, tiofen və pirroldur. Quruluşuna görə bu tip birləşmələr dienlərə, aminlərə və sadə efirlərə oxşayırlar.



tiofen



pirrol

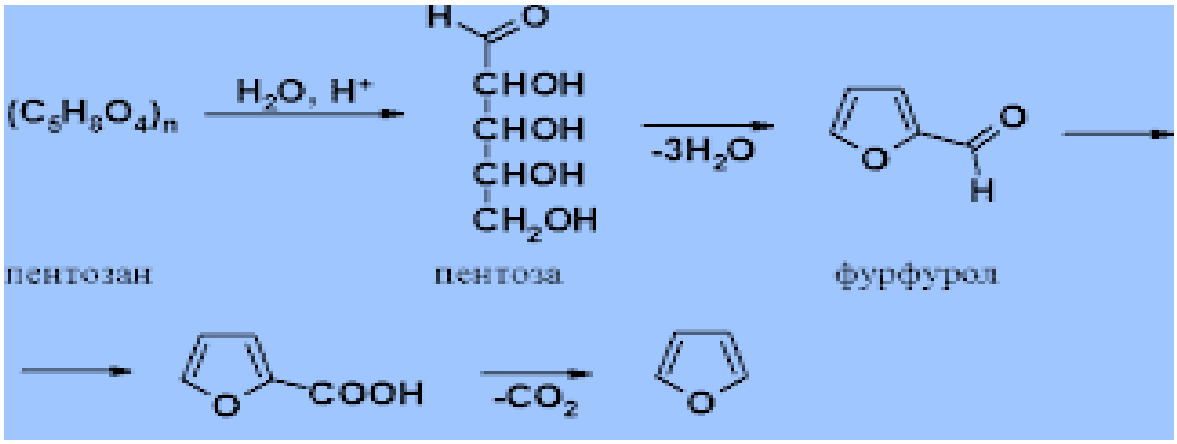


furan

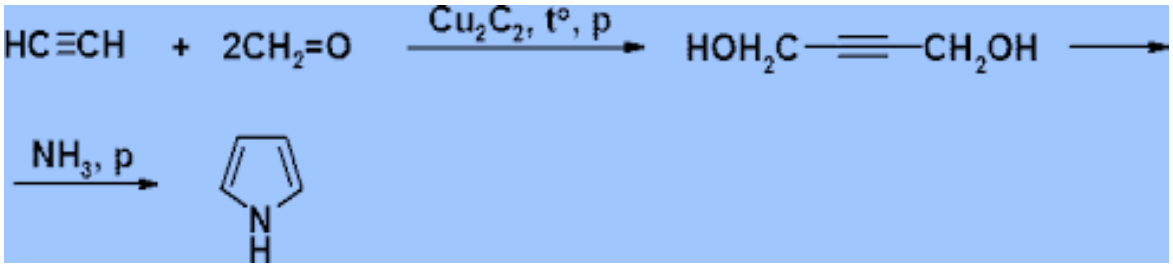
Ancaq bu hal müşahidə edilmir. Onlar birləşmə reaksiyalarına dienlər kimi aktiv reaksiyaya girə bilmirlər. Eyni ilə pirrol aminlər kimi əsasi xassə, tiofen isə sulfidlər kimi oksidləşə bilmir. Ancaq aromatik karbohidrogenlər kimi halogenləşmə və nitrolaşma kimi elektrofil əvəzolunma reaksiyalarına daxil olurlar. Bütün bunlar bu tip heterotsiklik birləşmələrin quruluşu ilə bağlıdır. Beşüzvlü həlqədə dörd π-elektronlar heteroatomun sərbəst elektronları ilə sekstet π-elektronlar əmələ gətirirlər. Bu da tsiklik və qoşulmuş rabitələrin olduğu birləşmələrdə Hükkel qaydasına (4n+2) uyğun aromatiklik göstərir. Beləliklə 6 π-elektronlar benzol kimi delokalizasiya sistemi əmələ gətirirlər.

Rabitlərin bu cür qoşulmuş vəziyyətdə olması nəticəsində furan, tiofen və pirrol daha davamlı olub, aromatik xarakter göstərirlər.

Furan böyük miqdarda furfurolun dekarbonilləşməsindən alınır.

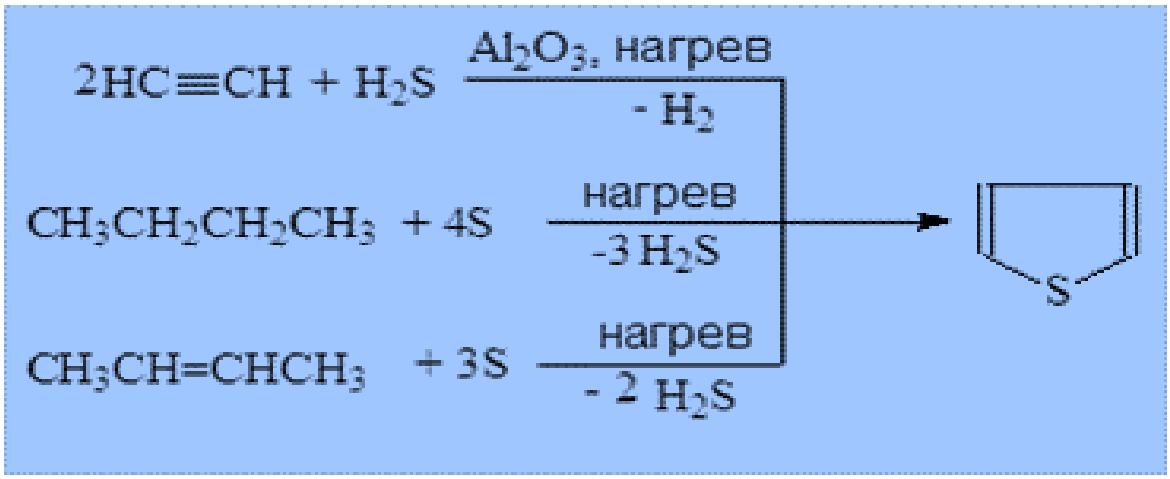


Pirrolu asetilendən, formaldehiddən və ammonyakdan sintez etmək mümkündür.

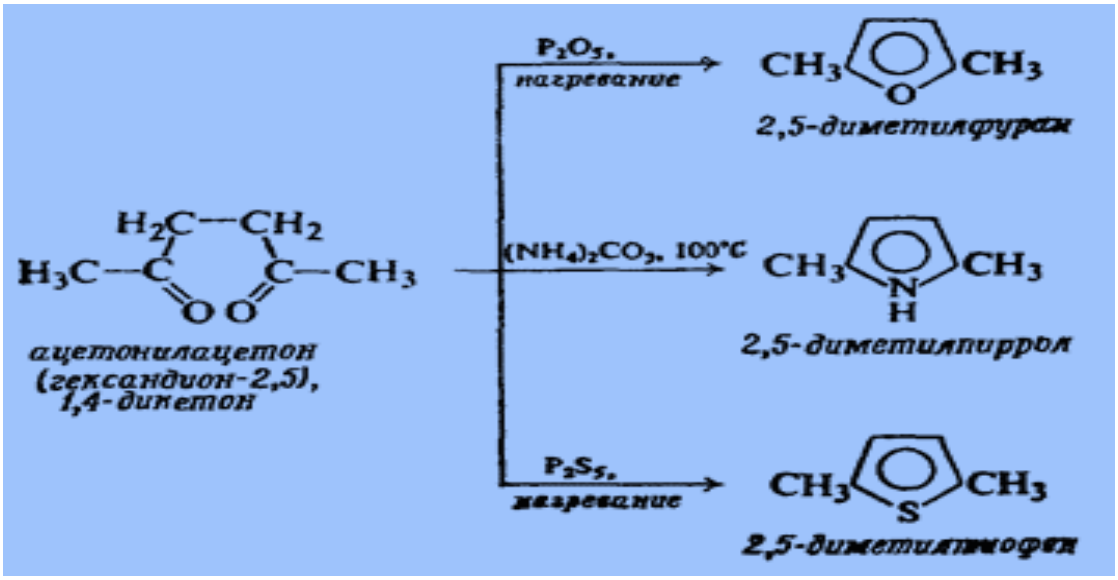


Benzolu daş kömür qətranından alarkən onunla bərabər tiofen çıxır, ancaq qaynama temperaturları yaxın olduğundan onları bir-birindən ayırmaq olduqca çətin olur. (benzol tqay 80°C, tiofen tqay 84°C)

Tiofenin daha səmərəli sintez metodu onun kükürd və butandan alınmasıdır. Bu reaksiyada buten və butadiendən də istifadə etmək olur.



Hər üç heterotsiklik birləşmənin 1,4-dikarbonilli birləşmələrdən alınmasının ümumi metodu vardır.



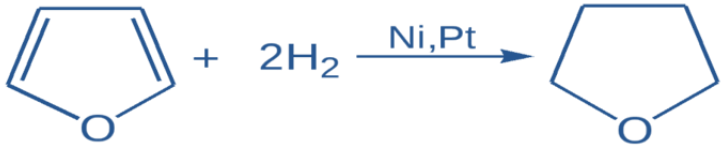
Kimyəvi xassələri.

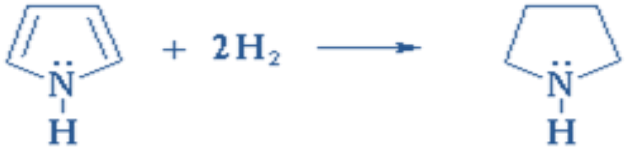
1. Turşuların və əsasların təsiri.

Furan və pirrol turşuların iştirakı ilə hətta otaq temperaturunda və qızdırıldıqda dağılaraq duzlar əmələ gətirirlər. Tiofen isə turşuların təsirinə davamlıdır. Tiofen və furan qələvi mühitdə davamlıdırlar, pirrol isə qələvilərlə duzlar əmələ gətirir.

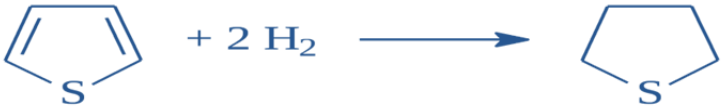
2. Birləşmə reaksiyası.

Bütün üç heterotsiklik birləşmələr hidrogeni birləşdirərək doymuş tsikllər əmələ gətirirlər. Reaksiyanı Pt, Ni, Pd katalizatorlarının iştirakı ilə 20-100°C və 2-100 atm təzyiqdə aparırlar.



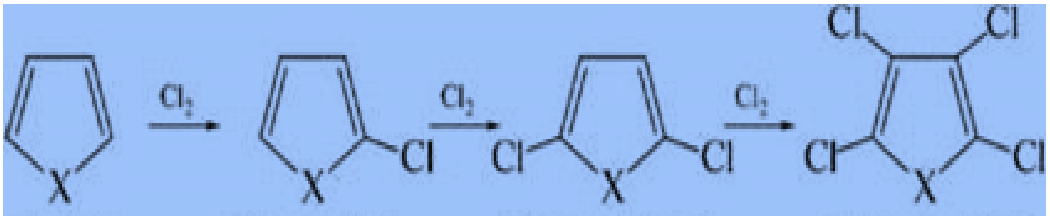


pirrolidin



tiofen tetrahidrotiofen, tiofan

Furan və tiofen halogeni asanlıqla birləşdirir, lakin alınan molekul hidrogenhalogenidi ayırmağa daha çox meyllidir.

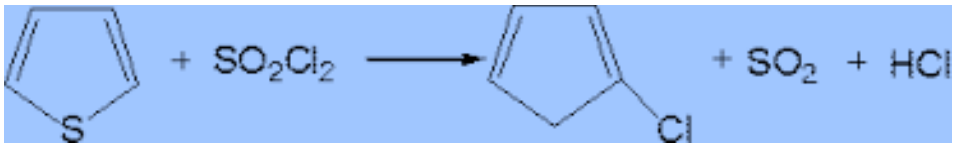


tiofen 2-xlor tiofen 2,5-dixlor tiofen tetraxlortiofen

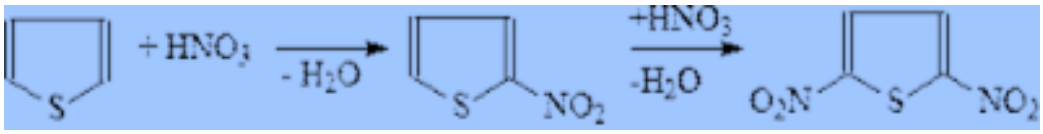
3. Elektrofil əvəzetmə reaksiyaları.

Benzol kimi bu aromatik xassəli heterotsiklik birləşmələr də halogenləşmə, nitrolaşma, sulfolaşma, asilləşmə və s. reaksiyalara daxil olurlar. Əvəzetmə reaksiyalarında (xüsusən turş mühitdə) furan və pirrol çox hallarda davamsız olur. Buna görə onlar üçün daha yumşaq variant seçirlər.

Halogenləşmə reaksiyasını adətən sulfonil xloridin iştirakı ilə aparırlar.

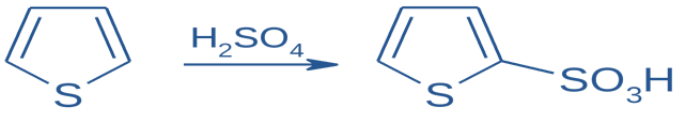


Turş mühitdə davamlı olan tiofen asan nitrolaşma reaksiyasına daxil etmək olur. (daha yumşaq şəraitdə)

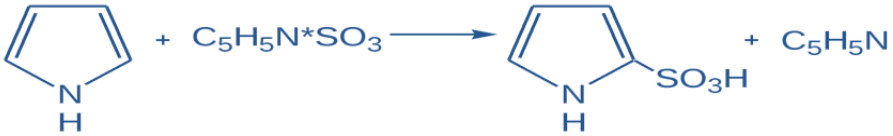


2-nitro tiofen 2,5-dinitro tiofen

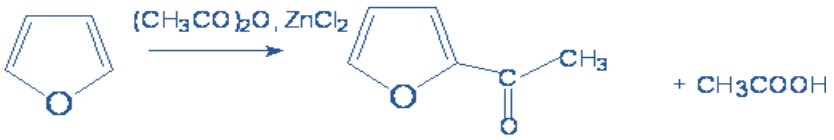
Sulfat turşusu ilə ancaq tiofeni sulfolaşdırmaq olur.



Furan və pirrol piridin mühitində SO_3 kompleksi ilə sulfolaşır.

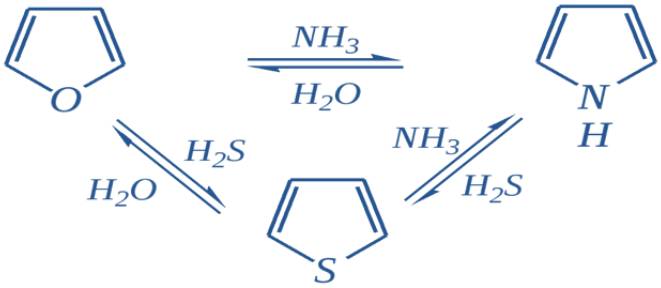


Asilləşmə reaksiyasını Lüis turşularının $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ iştirakı ilə adətən turşu anhidridləri ilə aparırlar.



4. Heterotsikllərin qarşılıqlı çevrilmələri.

Alüminium oksidi üzərində 450°C-də H_2O, H_2S və NH_3-ün iştirakı ilə aromatik heterotsiklik birləşmələr və onların hidridləri (tetrahidrofuran, tiofen və pirrolidin) bir-birinə çevrilə bilir.

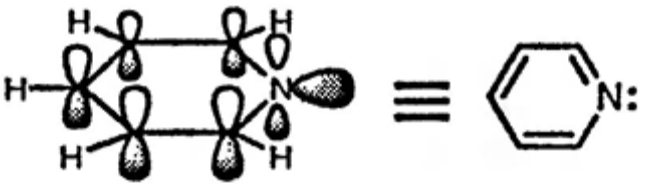


Furan törəmələrindən ən çox maraq kəsb edəni furfuroldur. Furfurol törəmələri fenol-formaldehid qətranı, antiseptiklərin (furasilin) istehsalında, neft məhsullarında yağların rafinləşməsində tətbiq edilir. Tiofen bioloji aktiv maddələrin sintezində, elementlərin ayrılması üçün reagent, polimerlər üçün komponent kimi də istifadə edilir. Beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrdən ən əhəmiyyətlisi pirroldur. Onun törəmələrinə alkaloidlər, nikotin, atropin və kokain aiddir. Təbii birləşmələr xüsusi rol oynayır. Bunlarda pirrol nüvəsi metal atomu (Fe hemoqlobində, Mg xlorofildə, Co B_{12} vitaminində) ilə əlaqəlidir. Pirazolun sintetik törəmələri (piramidon, analgin) tibbdə geniş istifadə edilir. İndol sistemləri indiqo boyağına daxildir.

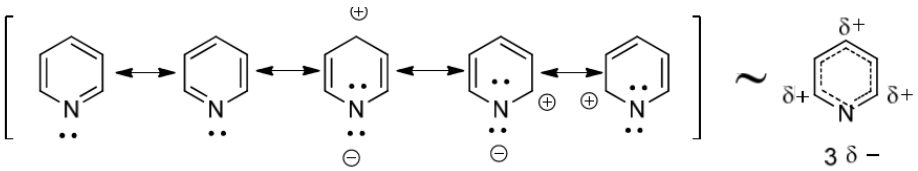
15. Birheteroatomlu altıüzvlü heterotsiklik birləşmələrin alınması və xassələri

Piridinə bir CH qrupu azotla əvəzlənmiş benzol kimi baxmaq olar. Piridin halqası demək olar ki, düzgün altıbucaqlıdır. Benzoldan fərqli olaraq piridinin dipol momenti (2,2D) böyükdür. Piridində azot və karbon atomları sp^2 hibrid halındadır. Azot atomunun və beş karbon atomlarının altı sərbəst p-orbitallarının hərəsindən bir p-elektron aromatik sekstet əmələ gətirir. Hər karbon atomunda qalan digər üç, azot atomunda isə iki sp^2 orbitalları qonşu atomlarla əlaqənin əmələ gəlməsinə sərf olunur. Azot atomunun üçüncü sp^2 orbitalında sərbəst elektron cütü qalır ki, bu piridinin əsasi xassəyə malik olmasını təmin edir. Lakin piridinin əsaslığı alifatik sıra aminlərinin əsaslığından daha azdır. Bu, piridində azot atomundakı sərbəst elektron cütünün nisbətən qısa sp^2 orbitalında yerləşməsinə görə onun nüvə tərəfindən bir qədər çox cəzb olunması ilə izah oluna bilər.

Piridinin rezonans enerjisi 23 kC/mol təşkil edir. Beləliklə piridinə aşağıdakı quruluşların rezonans hibridi kimi baxmaq olar.

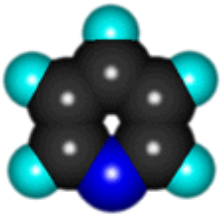


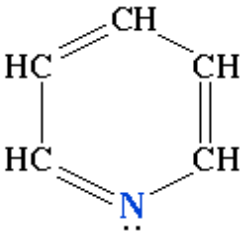
və ya



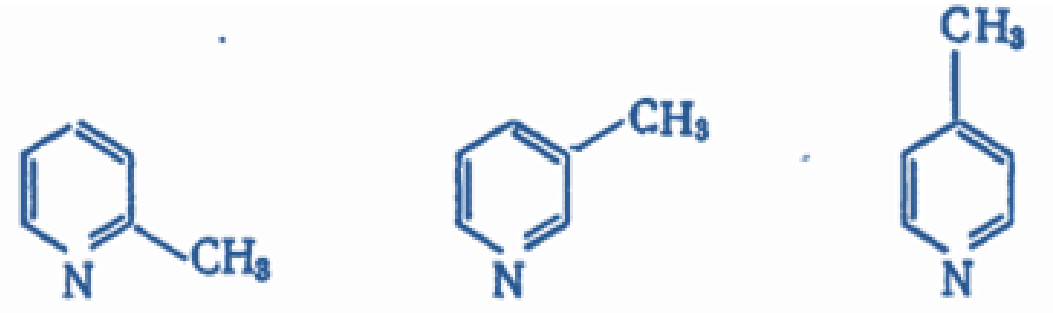
Piridin xassəsinə görə aromatik birləşmələrə aid edilir, o, birləşmə reaksiyasına deyil, əvəzlənmə reaksiyasına daxil olur.

Piridin və onun metil- (pikolinlər) və dimetil törəmələri (lutidinlər) daş kömür qətranında tapılmışdır.





piridin

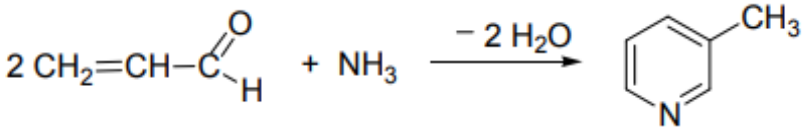


α-pikolin β-pikolin γ-pikolin

Piridin kəskin pis qoxulu maddədir. O, zəhərli, suda və digər üzvi həlledicilərdə istənilən nisbətdə həll olur. Piridinin əsasi xassəsi tərkibində olan azot atomunun sərbəst elektronları ilə müəyyənləşir. O, güclü turşularla duz əmələ gətirir və oksidləşməyə qarşı davamlıdır.

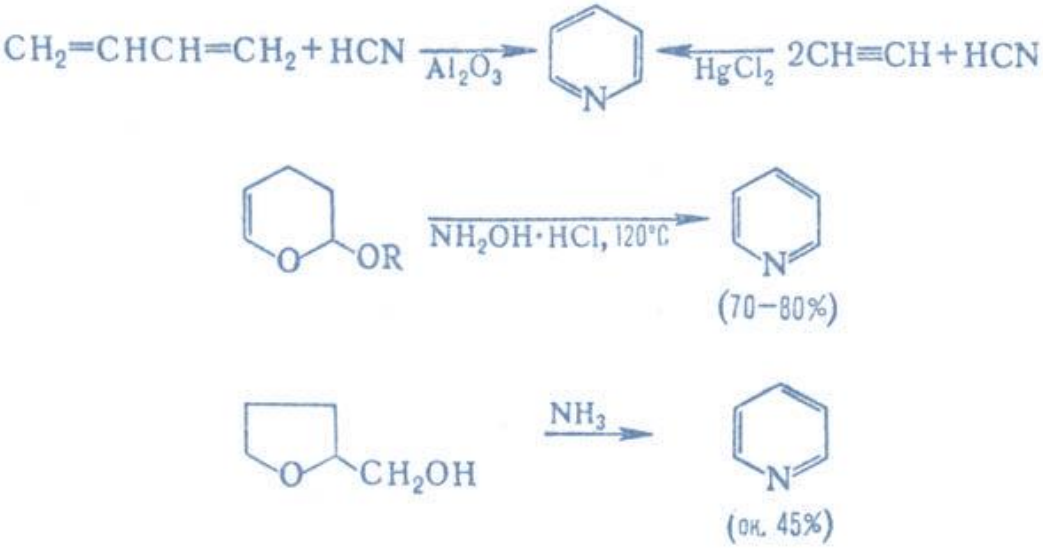
Piridinin alınmasının əsas mənbəyi - daş kömür qətranıdır. Onun tərkibinin 0,08%-ni təşkil edir. Piridinin alınmasının sintetik üsulu ancaq preparativ xarakter daşıyır.

Akroleinin ammonyakla kondensləşməsindən β-pikolin əmələ gəlir.

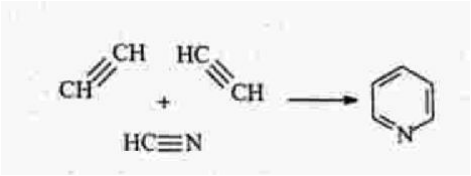


akrolein β-pikolin

Asetilenin və ya butadienin sianid turşusu ilə katalitik kondensləşməsindən piridin alınır.

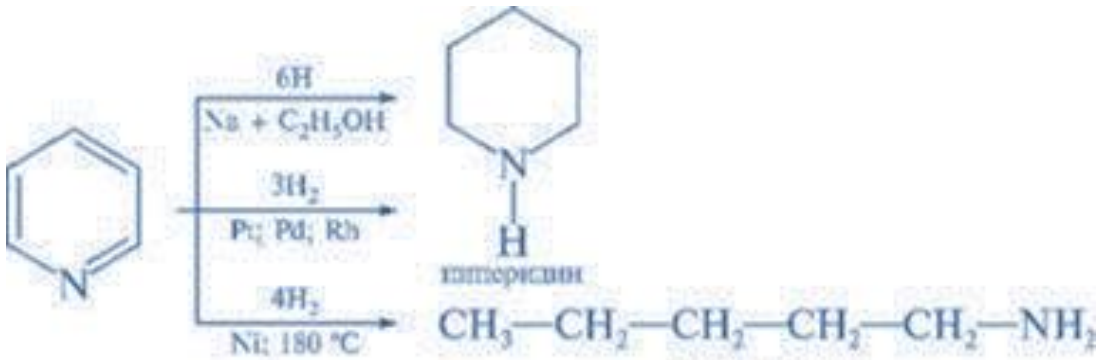


Piridin ilk dəfə 1877-ci ildə Ramzay tərəfindən asetilenin nitril turşusu ilə qarışığını közərdilmiş borudan keçirməklə alınmışdır.



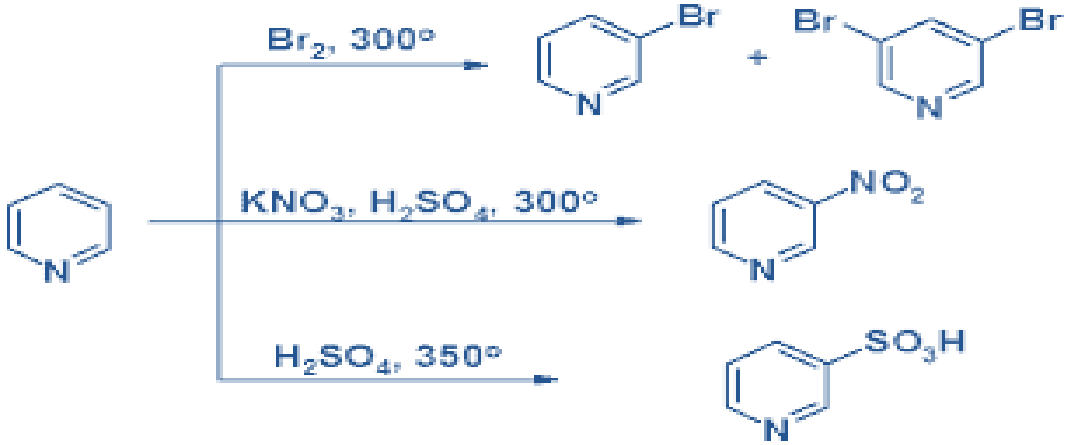
Kimyəvi xassələri.

1. Hidrogenləşmə. Benzoldan fərqli olaraq piridin alınan andakı hidrogenlə doymuş heterotsiklik birləşməyə - piperidinə reduksiya olunur; platin katalizatoru iştirakında da hidrogenləşmə həmin istiqamətdə gedir. Katalizator kimi nikeldən istifadə olunduqda piridin halqası açılır və reduksiya məhsulu kimi amilamin əmələ gəlir.



pentan amin-1

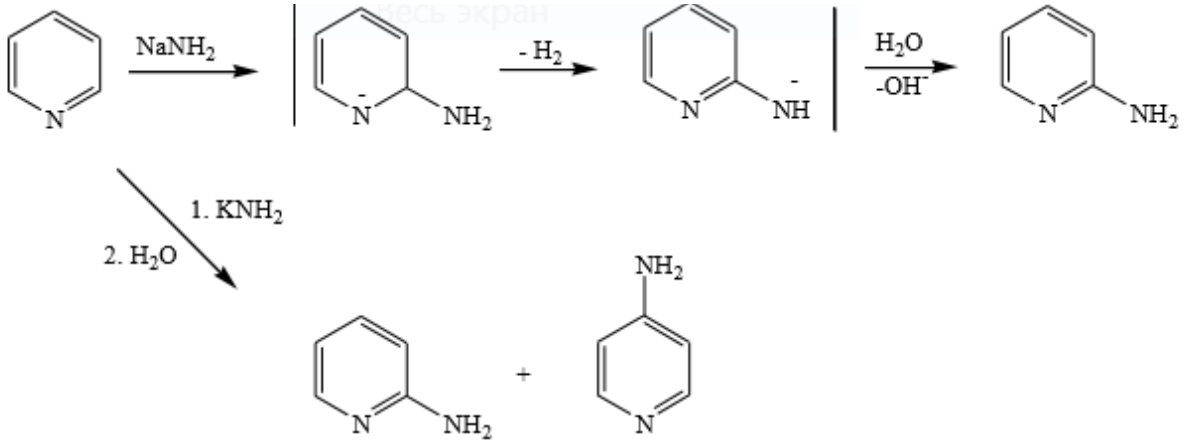
2. Elektrofil əvəzetmə. Piridin bu reaksiyaya çox çətinliklə daxil olur. Əvəzetmə əsasən 3-vəziyyətdə gedir. Piridində elektromənfi azot atomu halqanın elektron sıxlığını azaltmaqla yanaşı, elektrofil reagent ilk növbədə azot atomuna həmlə edərək onda elektromüsbət mərkəz əmələ gətirir. Odur ki, elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarında piridin özünü güclü dezaktivləşdirici benzol kimi aparır. Bu səbəbdən o, çox sərt şəraitdə nitrolaşır, sulfolaşır, halogenləşir, Fridel-Krafts reaksiyalarına isə daxil olmur.



3. Nukleofil əvəzetmə. Elektromənfi azot atomu piridin halqasının elektron sıxlığını azaldaraq elektrofil həmləni çətinləşdirdiyi halda, nukleofil həmləni

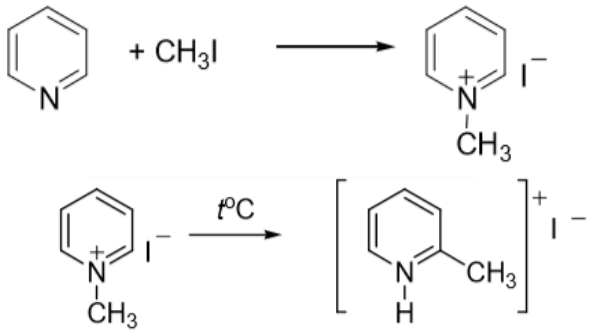
asanlaşdırır və onu əsasən α- və γ-vəziyyətlərə istiqamətləndirir. Piridin bu reaksiyaya benzola nisbətən daha aktiv daxil olur.

Məsələn, piridini ksilol məhlulunda natrium-amidlə 130 °C qızdırdıqda yüksək çıxımla α-aminpiridin alınır.

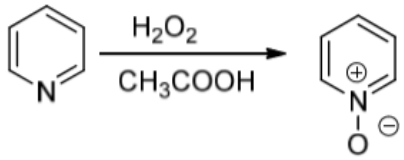


200°C-də halogenpiridinlər ammonyakla aminopiridin əmələ gətirir.

4. Piridin zəif əsas kimi turşularla və alkilhalogenidlərlə duz əmələ gətirir.



Piridin sirkə turşusunda H_2O_2-lə işləndikdə N-oksid əmələ gəlir.



N-oksid piridin

Piridin boyaqların, insektisidlərin, dərman preparatlarının (kordiamin, ftivazid və s.) alınmasında və həlledici kimi istifadə edilir.