

ÜZVİ KİMYA

PRAKTİKUM

Bakı - 2008

Redaktor:

akademik A.M.Məhərrəmov

Tərtib edənlər:

M.S.Abbasov

N.D.Sadıxova

R.Ə.Nağıyeva

M.Ə.Allahverdiyev

547
11
699

Üzvi kimya. Praktikum. Dərs vəsaiti. Bakı: «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008, 312 s.

Kimya fakültələrinin bakalavr və magistratura pilləsində təhsil alan tələbələr üçün üzvi kimyadan laboratoriya məşğələlərinin proqramını əhatə edən «Üzvi kimya. Praktikum» dərs vəsaiti rus dilində mövcud olan dərs vəsaitləri əsasında, o cümlədən 1982-ci ildə keçmiş SSRİ-nin «Ali məktəb» nəşriyyatı tərəfindən A.A.Petrovun redaktorluğu ilə dərc edilmiş «Üzvi kimyadan laboratoriya işləri» dərs vəsaiti əsas götürülərək tərtib edilmişdir.

Dərs vəsaitinin əvvəlində laboratoriya işləri zamanı lazım olan qaydalardan, təhlükəsizliyə dair tələbatlardan bəhs edilir. Həmçinin, üzvi birləşmələrin müxtəlif üsullarla fərdi halda alınması, onların fiziki-kimyəvi sabitlərinin təyini üsulları verilmişdir. Üzvi kimyada təcrübələr apararkən lazım olan avadanlıqlar və onların əsasında hazırlanmış qurğuların təsviri və ayrı-ayrılıqda avadanlıqların adları göstərilmişdir.

Dərs vəsaitində ən vacib üzvi birləşmələrin çevrilməsini xarakterizə edən nümunələr verilmişdir.

M $\frac{1707000000}{M - 658(07)}$ - 2008

© «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008

ÖN SÖZ

Geniş kimyaçı kütləsinin öhdəsinə verilən dərs vəsaiti son onilliklərdə Bakı Dövlət Universitetinin kimya fakültəsində üzvi kimyadan keçirilən laboratoriya işlərinin proqramına müvafiq tərtib edilmişdir.

Kitabın birinci fəslində laboratoriya işlərinin məqsəd və vəzifələrindən bəhs edilir. Xüsusilə, laboratoriyada iş vaxtı təhlükəsizlik texnikası qaydaları və baş verən bədbəxt hadisə zamanı ilk yardımdan ətraflı danışılır. İş jurnalının tərtib qaydaları haqqında nümunə göstərilmişdir. Vəsaitdə bərk maddələrin ayrılması və təmizlənməsində geniş istifadə olunan kristallaşma və sublimasiyaya dair ətraflı məlumat verilir. Mayelərin ayrılması və təmizlənməsində adi, su buxarı, vakuum altında distilləyə və həmçinin rektifikasiya distilləsinin mahiyyətinin açıqlanmasına dair məlumatlar oxucunun nəzər diqqətinə çatdırılır. Üzvi maddələri bir-birindən ayırmaq üçün ekstrasiyanın əhəmiyyətindən bəhs edilir və ekstrasiya etmək üçün nümunələr verilmişdir. Bərk, maye və qazların qurudulması üsullarından da danışılır.

Dərs vəsaitində üzvi birləşmələrin şüa sındırma əmsalinin, sıxlığının və ərimə temperaturunun təyini üsulları göstərilmişdir.

Üzvi sintezdə istifadə olunan avadanlıqlar və onlar əsasında yığılmış qurğuların quraşdırılmasına da xüsusi yer ayrılmışdır.

Kitabın ikinci fəslində üzvi sintezin ümumi üsullarının yerinə yetirilməsi üçün laboratoriya işlərinə həsr olunmuşdur. Sulfolaşma, halogenləşmə, nitrolaşma, diazolaşma və digər reaksiyalarla birlikdə onlara aid sintez nümunələri də verilmişdir. Sintez nümunələri bir-birindən öz mürəkkəbliyi, işin davametmə müddəti, ayrılma üsulu və təmizlənmə qaydası ilə fərqlənir.

Vəsaitdə həmçinin hər bir tip reaksiyaya dair qısaca da olsa, nəzəri icmallar, reaksiya mexanizmləri, kollokvium sualları tələbələrin nəzərinə çatdırılmışdır. Xüsusilə, maqneziumüzvi birləşmələrin quruluşu, onların alınması haqqında ehtimal edilən fikirlər və sintez nümunələri verilmişdir.

Kitabın əlavələr hissəsində müxtəlif maddələr əsasında alınan məhlul nümunələrinin hazırlanmasından bəhs edilir.

Vəsaitdə hər hansı çatışmazlıq və eləcə də arzu olunan hər bir təklifi tərtibçilər məmnuniyyətlə qəbul edir və onların gələn nəşrlərdə aradan qaldırılacağına söz verirlər.

I FƏSİL

ÜZVİ SİNTEZ İŞLƏRİ HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

1. Laboratoriya məşğələlərinin məqsəd və vəzifələri

Üzvi kimya kursundan laboratoriya işlərinin yerinə yetirilməsi zamanı tələbə mürəkkəb olmayan sintezlərin aparılması, əmələ gələn məhsulların reaksiya qarışığından ayrılması, onların təmizlənməsi və əsas fiziki-kimyəvi sabitlərin təyin edilməsini mütləq öyrənməlidir. Kimya soraq ədəbiyyatlarından istifadə etməyi bacarmalı, laboratoriya jurnalının düzgün aparılmasını bilməli və üzvi birləşmələrin əsas siniflərinin miqdar və keyfiyyət analiz üsulları ilə tanış olmalıdır. Kimya laboratoriyasında təhlükəsiz işləmək qaydasını mənimsəməli və laboratoriya qablarına, reaktiv və avadanlıqlara aid Dövlət standartları ilə tanış olmalıdır.

Laboratoriya məşğələləri tələbələrə şüşə qablarla davranmağı, laboratoriya qurğularını düzgün və səliqəli yığmağı, müxtəlif əməliyyatları yerinə yetirməyi öyrədir (kristallaşma, distillə, qurutma və s.) Tələbə mütləq bilməlidir ki, onun apardığı reaksiyanın normal getməsinə təmin edən seçilmiş bu və ya digər şərait nəyə əsaslanır, onun getməsinə necə nəzarət etməli, sintez olunan birləşməni başqa üsullarla da almaq və təmizləmək mümkündürmü, seçilmiş üsulun üstünlüyü və çatışmazlığı nədir və başlanğıc və son məhsulların fiziki və kimyəvi xassələrini aydın təsəvvür edə bilməlidir.

Laboratoriyada təhlükəsiz şərait yaratmaq üçün tələbələrin diqqəti birinci növbədə onların yerinə yetirdikləri işə cəlb olunmalıdır. Bütün əməliyyatlar mütləq təhlükəsizlik texnikasının qayda və təlimatlarına ciddi əməl edilməklə diqqətlə və səliqəli yerinə yetirilməlidir.

İş prosesində təmiz qablardan istifadə etmək lazımdır, çünki kiçik bir qarışıq nəinki təcrübənin pozulmasına, hətta bədbəxt hadisəyə də səbəb ola bilər. İş stolu təmiz saxlanılmalı və heç bir vaxt orada başqa əşyalar olmamalıdır.

Tələbə həmişə işlətdiyi başlancığı birləşmələrin təmizlik dərəcəsinə xəbərdar olmalıdır. Siyahısı xüsusi kataloqda olan bütün reaktiv onlar üçün qəbul olunmuş TŞ (texniki şərtə) uyğun gəlməlidir. Reaktiv aşağıdakı kimi qiymətləndirilir: təmiz, analiz üçün təmiz, kimyəvi təmiz, xüsusi təmiz. Bəzi hallarda texniki maddələrlə də işləmək olur. Xüsusi kataloqda olmayan reaktivlərin fiziki-kimyəvi sabitləri ədəbiyyatlarda göstərilənlərə uyğun gəlməlidir.

Laboratoriya işlərində əmələ gələn tullantıları zibil yeyiklərinə atmaq və ya kanalizasiyaya tökmək olmaz. Qatı sulfat turşusu ilə işlənmiş məhlullar sorucu şkaflarda qoyulmuş qablara yığılır. Duru turşu və ya qələvi məhlullarını (1-2%) tasa tökdükdə güclü su axını yaratmaq lazımdır. Üzvi məhlullar onlar üçün xüsusi ayrılmış qablara yığılır. Yanğın törətməmək üçün natrium metalı və kalium tullantıları kiçik hissələrlə spirtdə həll edilir (**Üzvi şüşədən hazırlanmış qoruyucu örtük və ya əynək taxmalı!**). Müəllimin göstərişinə əsaslanaraq ayrılan zəhərli qaz və maddə zərərsizləşdirilir.

Tələbələr mütləq apardıqları təcrübəni aydın və dəqiq yazmağı öyrənməlidirlər. Bundan ötrü onlar laboratoriyada aparılmış hər bir iş üçün iş jurnalına yazmaqla hesabat tərtib edirlər. İş jurnalının aparılma formalarından biri 5-ci səhifədə göstərilmişdir.

Laboratoriya işlərini yerinə yetirməzdən əvvəl aparılacaq sintezin yazılma qaydasını diqqətlə öyrənmək və təhlükəsizlik texnikasına xüsusi diqqət yetirmək lazımdır. İş jurnalında preparatın adı və sintez üsulunun haradan götürüldüyü ədəbiyyat göstərilir (jurnal, cild, səhifə, il və nəşriyyatın yeri). Sonra əsas və əlavə proseslərin tənlikləri yazılır, reaksiyaya girən maddələrin kütlə və molyar nisbətləri göstərilir. Reaksiya şəraiti göstərilməklə (temperatur, aparılma müddəti və s.) sintezin əsas mərhələsi qeyd edilir və avadanlıq təsvir edilir. Reaksiyanın getməsinə nəzarət, sintez olunan maddənin ayrılma və təmizlənməsi, onun nəzəri hesablamaya görə çıxımı faiz və qramlarla göstərilir.

Laboratoriya işlərinin yazılması təcrübə zamanı və ya reaksiya qurtardıqdan sonra aparılır. Bu zaman qaralama aparmağa icazə verilmir. Hesabatı istifadə edilmiş üsulu köçürmək lazım deyil. Həqiqətən nə edilmişdirsə onu yazmaq lazımdır. Hesabatda

reaksiyanın gedişi zamanı reaksiya kütləsinin rənginin dəyişməsi və ya çöküntü əmələ gəlməsi, qazın ayrılması, temperaturun öz-özünə yüksəlməsi, reaksiya gedişinə necə nəzarət edilməsi, reaksiyanın qurtarmasının necə təyin edilməsi, təmizlənməmiş preparatın çıxımı və s. öz əksini tapmalıdır. Əgər maddənin təmizlənməsi distillə vasitəsilə aparılmışsa, onda hesabatda nə qədər maddə götürüldüyü, ayrılan fraksiyaların miqdar və kütləsi, onların qaynama temperaturu göstərilir. Kristallaşma zamanı götürülən preparat və həlledici miqdarı, kristallaşdırmadan əvvəl və sonra ərimə temperaturu, kristallaşmadan sonra preparatın miqdarı qeyd edilir. Sonra sintez edilmiş maddənin eyniləşdirilməsi üçün istifadə olunan fiziki-kimyəvi üsullar yazılır.

Sintez edilmiş maddə üçün tapılmış fiziki sabitlər (qaynama temperaturu, ərimə temperaturu, sıxlıq, sındırma əmasalı, spektroskopik xassə) soraq kitablarında göstərilən ədəbiyyat məlumatları ilə tutuşdurulur.

İş jurnalında yazı forması

HESABAT

Tələbə _____

Fakültə _____

Qrup _____ sintez _____

preparatın adı

İşin başlanması _____ qurtarması _____

Dərsliyin adı _____

1. Reaksiya tənliyi _____

Reaksiya mexanizmi _____

Aralıq reaksiya tənliyi _____

2. Ədəbiyyat məlumatına görə sintez edilən maddənin xassəsi:

Mol. kütl. _____, ər. temp. _____ qay. temp. _____,

sıxlıq. _____, şüa sind. əms. _____.

Preparatın xassəsi və aralıq məhsullar sintez zamanı mütləq nəzərə alınmalıdır (zəhərlik, alışma, uçuculuq) _____

3. Sintezdə işlədilən başlancığ maddələrin xassələri

Formulu	Mol. kütl.	Ər. temp. °C	Qay. emp. °C	Sıxlıq	Miqd. %	Qeyd

4. Sintez üçün lazım olan maddələrin miqdarının hesablanması

5. Sintezdə tətbiq edilən başlanğıc maddələrin miqdarı

Maddənin adı	Tənliyə görə maddənin miqdarı (qramla)		Dərsliyə görə maddənin miqdarı				Artıq	
	Mol	Verilmiş miqdar	Verilmiş miqdara görə		Kimyəvi təmizliyə görə		q	%
			q	ml	q	mol		

5. Nəzəri çıxım (q, %) _____

6. Dərsliyə görə çıxım (q, %) _____

7. Qurğunun sxemi

8. Sintezin əsas mərhələləri _____

9. Təhlükəsizlik texnikasına görə tədbirlər _____

10. Sintezin aparılmasına müəllimin icazəsi _____

11. Sintez aparmanın şərhı (əməliyyatın yazılması, müşahidə, izah) _____

12. Xam məhsulun təmizlənməsi _____

13. Alınmış məhsulun sabitləri. Çıxım (nəzəri çıxıma görə qram və faizlə) _____

14. Qeyd _____

Məqbul barədə müəllimin imzası

2. Kimyəvi reaksiyaların aparılması üçün lazım olan qablar və başqa cihazlar.

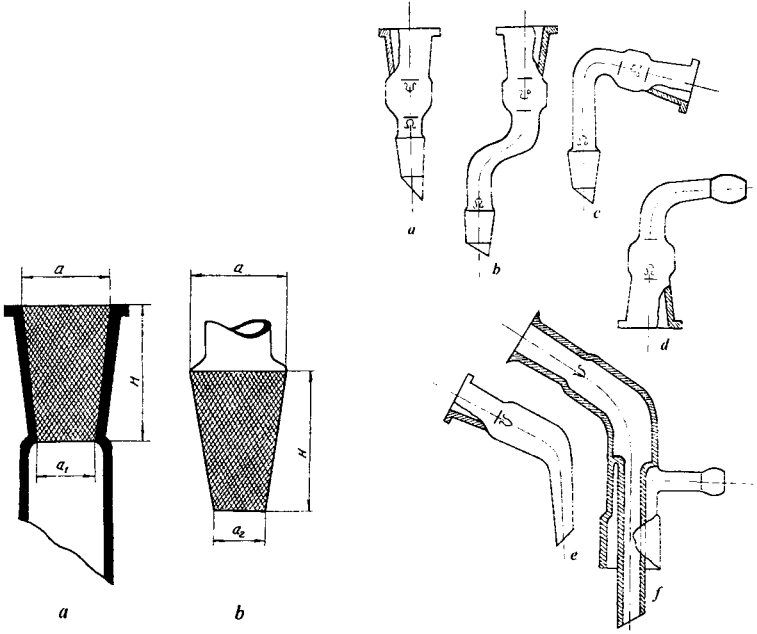
Laboratoriya şəraitində hər şeydən əvvəl standart şüşə qablar işlədilir. Onlar əksər kimyəvi reagentlərin təsirinə qarşı davamlı, asan yuyulan və şəffafdırlar. Hidrogen fluorid və ərinmiş qələvilərlə işləyən zaman şüşə qablardan istifadə etmək olmaz. Onlarda qatı qələvi məhlullarını qızdırmaq olmaz.

Laboratoriya qurğularının konstruksiyasını reaksiyanın aparılma şəraiti, başlanğıc və son məhsulların xassəsi müəyyən edir.

Laboratoriya qurğularının ayrı-ayrı hissələri şlif, mantar, rezin tıxaclar və ya rezin şlanqlarla birləşdirilir. Mantar tıxaclar qatı turşu və digər reagentlərin təsirinə qarşı davamsızdırlar. Rezin tıxaclar və şlanqlar qatı turşuların, halogenlərin təsirindən sıradan çıxırlar və üzvi həlledicilərlə təmasda olduqda şişirlər. Xlor, hidrogen bromid, fosgen və ozonla işlədikdə şliflərdən və polivinilxlorid və polietilendən hazırlanmış şlanqlardan istifadə etmək olur. Bu cür şlanqlara elastiklik və çəviklik vermək üçün şüşə bo-

rulara keçirməzdən əvvəl onları qaynar suya salmaq lazımdır.

Hazırda qarşılıqlı dəyişdirilə bilən konus şəkilli şliflərlə təchiz edilmiş şüşə qablar və aparatlar geniş tətbiq edilir (TŞ 8682-70) (şək. 1, 2, 3). Şliflərin tətbiq edilməsi qurğuların kip oturmalarını təmin edir. Şliflərin konusluluğu 1:10 nisbətində olur. Eyni diametrlı şlif hündürlüyünə görə dörd ölçüdə ola bilər. Məsələn, diametri 18,8 mm və hündürlüyü 9 mm şərti işarə edilmiş şlif TŞ 8682-70-ə uyğundur.

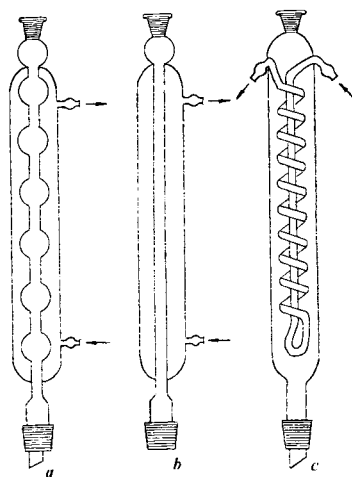


Şəkil 1. Normal konusvari şlif:

a) mufta; b) kern.

Şəkil 2. Cihazların yığılması üçün avadanlıqlar:

a) bir boğazlı keçid; b) bir boğazlı əyilmiş keçid; c) 75° bucaq altında əyilmiş dirsək; d) yan borulu əyilmiş mufta; e) əyilmiş alonj; f) yan borulu əyilmiş alonj.



Şəkil 3. Əkssoyuducular:

a) kürəikli; b) Libix; c) Dimrotun spiral formalı.

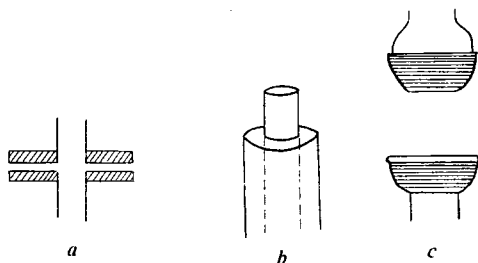
Cədvəl 1-də laboratoriya qablarının, o cümlədən, şliffə buraxılan qabların siyahısı verilmişdir. Hər bir qab növü bir neçə ölçüdə hazırlanır. ГОСТ-da tam siyahısı verilmiş laboratoriya qablarının bütün nümunələrinin nömrələri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1

Sıra №	Qabların növləri	TŞ
1	2	3
1.	Kolbalar: yumrudibli, iki və üçboğazlı yumrudibli, yastıdibli, konusvari (Eylenmeyer kolbası), armudvari, sivridibli, iki və üçboğazlı sivridibli, distillə üçün yumrudibli (Vürs kolbası), distillə üçün sivridibli (Klayzen kolbası). Stəkanlar.	10394-72

1	2	3
2.	Qurğu yığmaq üçün birləşdirici elementlər: keçid-birboğazlı, birboğazlı və yan borulu, birboğazlı əyilmiş, iki paralel boğazlı, bucaq altında ikiboğazlı, üç paralel boğazlı, 75 ⁰ bucaq altında iki kernli dirsək, 75 ⁰ bucaq altında kern və muftalı, 90 ⁰ bucaq altında kern və muftalı, 105 ⁰ bucaq altında kern və muftalı; kernlər: düz yanborulu, əyilmiş yanborulu, müfta-düz yanborulu, əyilmiş yanborulu, alonj-əyilmiş yan borulu, yanborulu düz; «pauk», alonj «pauk»la dəst, bağlayıcı hündür, alçaq, başlıq (nasadka)-birboğazlı, ikiboğazlı.	9225-71
3.	Şüşə laboratoriya defleqmatörları.	20789-75
4.	Favorski kolbası	17004-71
5.	Müxtəlif tipli soyuducular (Libix, kürəcikli, spiral formalı)	9499-70
6.	Ayırıcı və damcı qıfları	8613-75
7.	Birləşdirici kranlar	7995-68
8.	Kalsium-xlorid üçün borular	9964-71
9.	Ekstraksiya etmək üçün başlıqlar (nasadkalar)	9777-74
10.	Damcı tutucular	10359-63
11.	Şüşə qıflar	8613-75
12.	Laboratoriya qabları üçün tıxaclar	ON-7-61
13.	Vakuum altında süzmək üçün kolbalar (Bunzen kolbası)	6514-75
14.	Süzücü məsaməli qıflar	9775-69
15.	Çəki çəkmək üçün stəkanlar (bükslər)	7148-70
16.	Sınaq şüşələri	10515-75
17.	Ölçülü kolbalar və ölçü silindrləri	1770-74
18.	Damızdırıcılar	9876-73
19.	Qazları yumaq üçün qablar	10378-73

Cədvəl 1-də adları çəkilmiş qabların bir neçə növü yuxarıdakı şəkillərdə göstərilmişdir. Şliflər nəinki konusvari, həm də düz (məsələn, eksikatorlarda), silindrvari və kürə şəkilli* olur (şək. 4). Şliflər mütləq yağlanır. Kernanın orta hissəsinə az miqdarda sürtgü yağı əlavə etməklə elə etmək lazımdır ki, halqa əmələ gəlsin, sonra kernanı muftayla fırlatmaqla, sürtgünü şlif səthi boyunca yaymaq olar. Düzgün yağlanmış şlif şəffaf görünür. Kran və şliflər vazelin və ya (16 hissə) vazelin (8 hissə) təbii kauçuk və (I hissə) parafinin su hamamında əridilməsi ilə hazırlanmış sürtgü ilə yağlanır.



Şəkil 4. Şliflərin növləri:

a) müstəvi; b) silindr; c) kürə şəkilli.

«Tıxaclaşmış» şlifi ayırmaq üçün muftanı hisli alov üzərində 70°C -yə qədər qızdırırlar (bu zaman çalışmaq lazımdır ki, kern az qızсын) və ya növbə ilə suda qaynadır və soyudurlar. «Tıxaclaşmış» şlifi ağac çəkilə ehtiyatla vurmaqla da boşaltmaq olar.

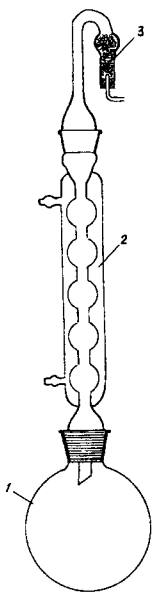
Şüşə qablarla yanaşı saxsı laboratoriya qablarından da geniş istifadə edilir (TŞ 9147-73): Büxner qığı, həvəng-dəstə, buxarlandırıcı kasalar, stəkanlar, qaşıqlar, eksikator üçün oturacaqlar və s. Göstərilən saxsı qabları 100°C -dən yuxarı qızdırmaq olmaz. Saxsı qablar qələvi və turşulara qarşı davamlıdırlar.

Laboratoriya qurğuları pəncə və sıxaclar vasitəsilə ştativlərdə quraşdırılır. Pəncə və sıxacların muftaya möhkəm söykənməsi üçün muftanı açıq tərəfi yuxarı olmaqla bərkitmək lazımdır. Diq-

* TŞ- 973710

qət yetirmək lazımdır ki, pəncə və sıxaclarda aralıq örtük (döşəkcə) olsun (şək. 5).

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi bu və ya digər qurğu konstruksiyasının seçilməsi reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Ayrı-ayrı misallara baxaq. Şəkil 5-də əks soyuduculu kolba təsvir edilmişdir. Bu cür qurğu başlancığı və son məhsulları məhlulda olmaq şərtilə qaynama temperaturu 120-130°C-dən aşağı olan qaynar həlledicilərdə aparılan reaksiyalar üçün istifadə oluna bilər. Qurğuya nəm hava daxil olmasın deyə soyuducu kalsium-xloridli boru ilə təchiz edilmişdir. Əgər həlledicinin qaynama temperaturu 120-130°C-dən yuxarı olarsa, onda su ilə soyudulan soyuducu, hava soyuducusu ilə əvəz edilir.



Şəkil 5. Əkssoyuducu (2) və kalsium-xloridli boru (3) ilə təchiz olunmuş kolba (1).

Yadda saxlamaq lazımdır ki, tez alışan mayeləri soyuducu ilə təmin edilməmiş açıq qablarda qaynatmaq qəti qadağandır.

Müntəzəm qaynamanı təmin etmək və mayenin artıq qızmasının qarşısını almaq üçün qızdırmağa başlamazdan əvvəl maye olan kolbaya «qaynadıcı»-məsaməli material qırıntıları: kərpic, məsaməli gil qab, pemza əlavə edirlər. Həmçinin bir ucu yapışdırılmış şüşə kapillyarlar da istifadə edilir. Kapillyarı kolbaya elə yerləşdirmək lazımdır ki, onun bir ucu mayenin içərisində, o biri ucu isə mayedən yuxarı, kolbanın boğazına çatmış halda dayansın.

Artıq qızma ona görə təhlükəlidir ki, həddindən artıq qızmış maye şiddətlə qaynayır və mayenin təkənla yuxarı atılmasına – sıçramaya səbəb olur. Bu təkənlər nəticəsində soyuducu ilə bərabər tıxac da çıxır və ya soyuducudan mayenin daşması baş verə bilər. Bu cür hadisələr isə nəinki mad-

dənin itməsinə, eyni zamanda tez alışan mayelərlə işlədikdə yanğına səbəb ola bilər.

Möhkəm yadda saxlamaq lazımdır ki, «qaynadıcı» ancaq soyuq mayeyə salmaq olar. Qaynama temperaturuna kimi qızdırılan mayeyə atılan «qaynadıcı» çoxlu buxar əmələ gətirir ki, bu da mayenin kolbadan sıçramasına səbəb ola bilər.

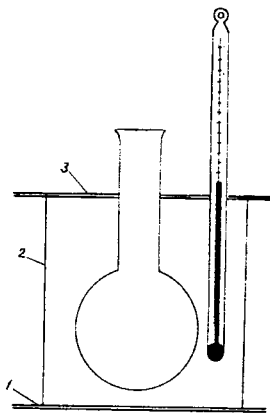
Artıq qızmanın qarşısını almaq və müntəzəm qızma yaratmaq üçün istilik daşıyıcısı su, hava, müxtəlif üzvi mayelər, Vud xəlitəsi (ər. temp. 61°C), müxtəlif duz ərintiləri və s. olan hamamlardan istifadə olunur. **İçərisində natrium və kalium metalı olan qabları su hamamında qızdırmaq olmaz.** Hava hamamının qurulma sxemi şəkil 6-da göstərilmişdir.

Üzvi mayelərdən, istilik daşıyıcısı kimi neft və silikon yağları geniş tətbiq edilir. Yağ hamamlarını yağın alışma temperaturundan -50°C -dən aşağı qızdırmaq lazımdır. Ona görə də hamamda mütləq termometr olmalıdır.

Metal və ya duz ərintiləri olan hamamların qızdırılmasından sonra ərintinin bərkiməməsindən əvvəl termometri çıxarmaq lazımdır. Qızdırma qaynar su hamamında aparıldığı vaxt termometr olmaya da bilər. Hamamlarda temperaturu sabit saxlamaq üçün avtomatik tənzimləyici-rele ilə birləşdirilmiş kontaklı termometrlərdən istifadə etmək olar (şək. 7). 100°C -dən aşağı qaynayan üzvi mayelər və onların məhlulları su hamamında qızdırılır.

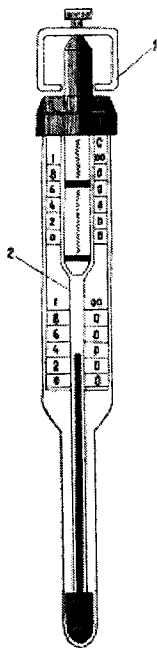
Tezalışan mayelərlə (TAM) işləmək xüsusi diqqət və ehtiyatlılıq tələb edir. Beynəlxalq tövsiyəyə uyğun olaraq TAM-rə alışma temperaturu açıq putada 61°C , qapalı putada isə 66°C -dən yuxarı olmayan alışqan mayelər aiddir.

Xüsusi sınaq şəraitində alışqan maddələrin səthində, kənar



Şəkil 6. Hava hamamının sxemi:

- 1) azbestli tor;
- 2) metal örtük;
- 3) azbestli dairəvi lövhə.



Şəkil 7. Kontakt termometri:

- 1) maqnit tənzimləyicisi; 2) mütəhərrik kontakt.

masına səbəb olan minimum temperatur öz-özünə alışma temperaturu adlanır.

Kimya laboratoriyalarında geniş tətbiq edilən efir ən aşağı öz-özünə alışma temperaturuna malikdir. Onun alışma temperaturu 164°C -yə bərabərdir.

Efir və karbonsulfid məhlullarını su hamamında qızdırarkən bu və ya digər qızdırıcı cihazlardan istifadə etmək qəti qadağandır. Bundan ötrü, tələb olunan temperaturu saxlamaq üçün hamama qaynar su əlavə edilir.

Spirt, aseton və benzol həlledicilərini qızdırarkən su hamamını üstü bağlı elektrik peçi ilə qızdırmaq olar, lakin bu zaman elektrik

mənbələrdən (qığılcım, açıq alov, qızmış cisim və s.) alovlanma bilən qaz və buxarların əmələ gəlməsi üçün minimum temperatur – alışma temperaturu adlanır. Alışma temperaturu açıq qablarda alışqan maddələrin alışma şəraitini göstərən təxmini parametridir.

TAM üç qrupa bölünür:

I qrup – xüsusən təhlükəli TAM. Alışma temperaturu: qapalı putada – 18°C və aşağı, açıq putada – 13°C və aşağı: Bura efir, tetrahidrofuran və aseton aiddir.

II qrup – daimi təhlükəli TAM. Alışma temperaturu: qapalı putada – 18°C -dən yuxarı və $+23^{\circ}\text{C}$ -yə qədər, açıq putada -13°C –dən $+27^{\circ}\text{C}$ -yə qədər. Bura benzol, etilasetat və spirt aiddir.

III qrup – temperatur yüksək olduğu zaman təhlükəli olan TAM. Alışma temperaturu: qapalı putada 23°C -dən yuxarı və 61°C -yə qədər, açıq putada 37°C -dən yuxarı və 66°C -yə qədər.

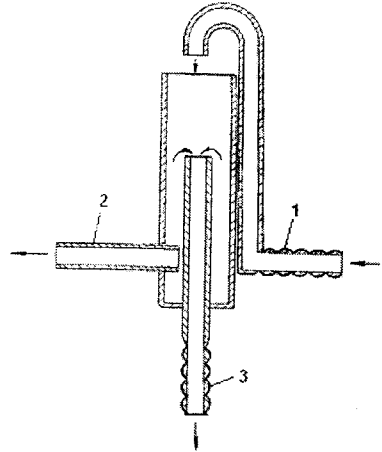
Maddələrin yanğın təhlükəsini xarakterizə edən başqa parametr öz-özünə alışma temperaturudur. Kənar alışdırıcı mənbələr iştirak etmədən maddələrin öz-özünə alovlan-

qızdırıcısının səthi su hamamının oturacağı ilə tam örtülməlidir. Şəkil 8-də göstərilən qurğunun köməyi ilə su hamamında suyun səviyyəsini saxlamaq olar.

Qaynama temperaturu 100°C -dən yuxarı olan alışqan mayelərin qızdırılmasını üstü bağlı kolba qızdırıcılarında, elektrik peçlərində və ya qaz plitəsi ilə qızdırılan hamamda aparmaq olar. Qaz plitəsi ilə işləyən zaman çalışmaq lazımdır ki, həlledici buxarları alov ilə təmasda olmasın. 150°C -dən yuxarı qaynayan az miqdarda (50 ml) alışqan mayeləri Babo qıfında və ya azbestli tor üzərində qızdırmaq olar (şək. 9).

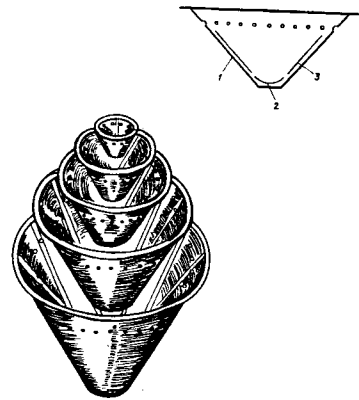
Beləliklə, qızdırıcı cihazların seçilməsi, iş üçün götürülən maddələrin xassəsindən və onların hansı dərəcədə qızdırılmasından asılıdır.

Adi otaq temperaturundan aşağıda gedən və ekzotermik reaksiyalarda, reaksiya kolbalarında istənilən temperaturu saxlamaq üçün çox vaxt soyuducu amillərdən istifadə olunur. Soyuducu amil kimi adətən su, duz və xırdalanmış buz qarışığından istifadə edilir. Bu cür soyuducu qarışığın temperaturu duz və buzun götürülən nisbətindən asılıdır; 3:1 nisbətində olan buz və duz qarışığı -18°C ; 6:1 nisbətində qarışıq isə -10°C -yə qədər soyuda bilir. Daha aşağı temperatur əldə etmək



Şəkil 8. Su hamamında suyundaimi səviyyəsini saxlayan sifon qurğusunun sxemi:

1) su kəmərinin kranına birləşən qol boru; 2) artıq suyu kənar etmək üçün boşaldıcı boru; 3) su hamamı ilə birləşmiş sifon qurğusunun borusu.

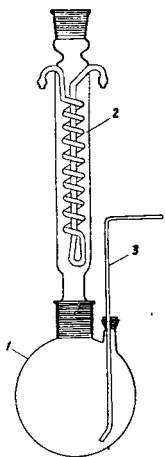


Şəkil 9. Babo qıfları:

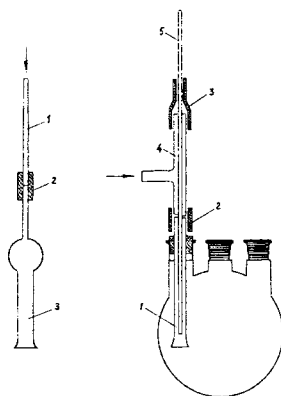
1) konus; 2) dəmir lövhə; 3) azbest.

üçün bərk karbon qazı ilə aseton qarışığı tətbiq edilir (-78°C). Bərk karbon qazını (quru buz) asetona kiçik hissələrlə ehtiyatla əlavə etmək lazımdır ki, köpüklənib kənara sıçramasın. **Quru buz xırdalayan zaman qoruyucu maska və ya eynək taxmalı.**

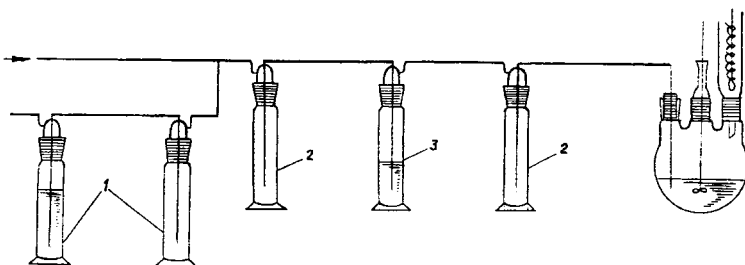
Qaz halında olan maddələr reaksiya kütləsinə qazaparan boru vasitəsilə verilir (şək. 10). Əgər reaksiya prosesi zamanı qazaparan borunu tuta bilən bərk maddələr əməl gələrsə, onda şəkil 11-də göstərilən qurğu tətbiq edilir. Reaksiya kolbasına verilməmişdən əvvəl qaz halında olan maddələr qoruyucu və yuyucu qablar sistemindən keçməlidir (şək. 12).



Şəkil 10. Kalsium-xlorid (2) və qazaparan boru (3) ilə təchiz olunmuş ikiboğazlı kolba (1).



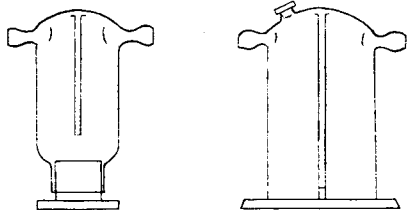
Şəkil 11. Qazın verilməsi üçün qurğu: 1) qazaparan boru; 2) rezin boru; 3) kalsium-xloridli boru; 4) şüşə üçlük; 5) şüşə çubuq.



Şəkil 12. Qaz halında olan maddələrlə işləyərkən qoruyucu qurğunun (1), qoruyucunun (2), yuyucu şüşə qabın (3) yerləşmə sxemi.

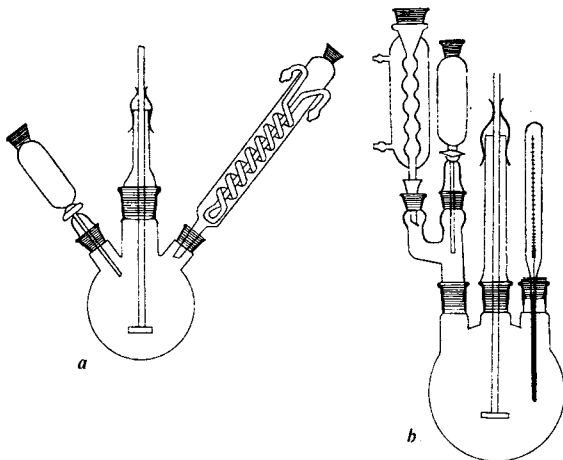
Qoruyucu qurğu, qazaparan borulardan birinin tutulması hallarında sistemdə yaranan yüksək təzyiğin qarşısını almaq üçün nəzərdə tutulur. Sistemdə yaranan təzyiğin qarşısını almaq üçün qaz daxil olan xəttə Bunzen qoruyucu qapağı qoyulur. O, üzərində uzununa iti ülgüclə 1-2 sm uzunluğunda kəsik açılmış rezin boru parçasından başqa bir şey deyildir.

Şəkil 13-də müxtəlif tipli yuyucu qablar göstərilmişdir.



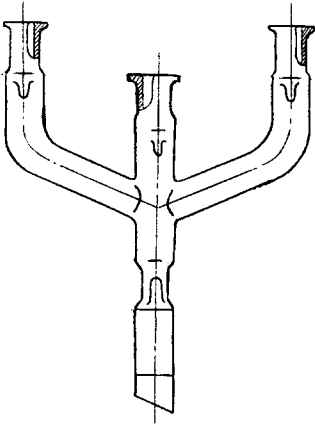
Şəkil 13. Yuyucu şüşə qablar.

Reaksiyaların çoxünün aparılması zamanı qarışdırmaq, temperatura daim nəzarət etmək və sintez prosesində reagentlərin əlavə edilməsi lazımdır. Belə hallarda şəkil 14-də təsvir edilmiş daha mürəkkəb qurğular tətbiq edilir.



Şəkil 14. Sintez aparmaq üçün cihazlar:

a) damcı qıfı, qarışdırıcı və əkssoyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolba; b) damcı qıfı, əkssoyuducu ilə birləşdirilmiş forştos, termometr və qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolba.

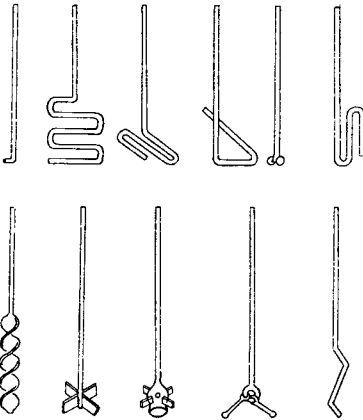


Şəkil 15. Üçboğazlı forştos.

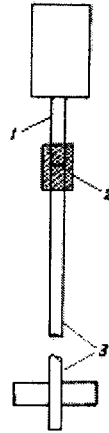
Bəzi hallarda laboratoriya qurğularının yığılması zamanı üç paralel boğazlı başlıqdan (forştosdan) istifadə edilir (şək. 15).

Reaksiya kütləsini qarışdırmaq üçün 4-10 mm diametrlı şüşə çubuq və ya borulardan hazırlanmış müxtəlif formalı qarışdırıcılardan istifadə edilir (şək. 16). Qarışdırıcılar şaquli quraşdırılmış vala və ya motora qalındıvarlı rezin vakuüm şlanq vasitəsilə birləşdirilir (şək. 17). Qarışdırıcı bağlayıcıya, istiqamətləndirici rolunu oynayan bir neçə santimetr uzunluğunda şüşə borudan keçirilir.

Şüşə boru ilə qarışdırıcı arasındakı boşluqdan hava keçməsin deyə, şəkildə göstərildiyi kimi (şək. 18) qarışdırıcı və istiqamətləndirici boruya rezin şlanq geydirilir.

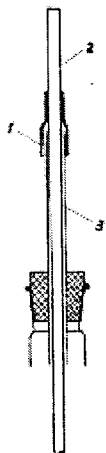


Şəkil 16. Şüşə çubuqdan və ya borudan hazırlanmış qarışdırıcılar.



Şəkil 17. Skiv valının və ya motorun qarışdırıcı ilə birləşməsi:
1) val; 2) vakuüm rezin şlanqı; 3) qarışdırıcı.

Ən əlverişli bağlayıcı (zatvor) şəkil 19-da göstərilmişdir. Bu cür bağlayıcıda kiplik silindrik şlifin olması ilə təmin edilir. Şəkil 20-də təsvir edilmiş bağlayıcıya isə reaksiya şəraitindən asılı olaraq qliserin, silikon yağı və ya az hallarda civə əlavə edilir.

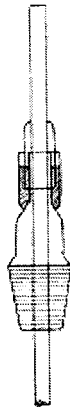


Şəkil 18. Vakuom şlanqın köməyi ilə qarışdırıcının birləşdirilməsi:

- 1) vakuom rezin şlanqı;
- 2) qarışdırıcı; 3) istiqamətləndirici boru.



Şəkil 19. Silindrik şlifli zatvor.



Şəkil 20. Civəli zatvor.

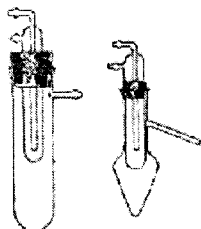
Qarışdırıcının asan fırlanması və kolbanın divarına və ya termometrə toxunmamasına əmin olmaq üçün qarışdırmağı başlamazdan əvvəl, onu əl ilə fırladırlar. Motorun fırlanma dövrləri sayı avtotransformator (LATR) və ya reostat vasitəsilə tənzim edilir.

Laboratoriya motorlarında həmişə qığılcım olduğuna görə çalışmaq lazımdır ki, alışqan qazlar (hidrogen, etilen, asetilen və s.), həmçinin tez buxarlanan mayələrin buxarları (efir) heç bir vaxt onunla təmasda olmasın. Suspenziyaların qızdırılması zamanı sıçrama olmasın deyə onları qarışdırmaq vacibdir. Suspenziya və ya məhlullar kiçik qablarda çalxalayıcılar vasitəsilə qarışdırılır.

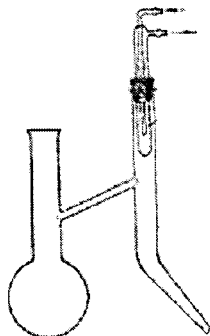
Mayelərin reaksiya prosesinə verilməsi damcı qığı vasitəsilə aparılır. Bərk maddələr adətən qaşığıla kolbanın yan boğazından doldurulur. Bəzi hallarda havanın nəmliyi ilə təmasda olmasın deyə maddəni yumrudib kolbaya tökür və kolbanın boğazını rezin şlanqla reaksiya kolbasının yan borusu ilə birləşdirdikdən sonra reaksiya prosesinə daxil edirlər.

Əgər reaksiya prosesində və ya onun qurtarmasından sonra həlledicini qovmaq lazımdırsa, reaksiya kolbası şəkil 21-də göstərilən başlıqlardan (nasadka) biri ilə təchiz edilir.

Az miqdarda maddələrlə işləyən zaman şəkil 22-də təsvir edilən cihaz tətbiq olunur. Başlanğıc maddələrin bir neçə yüz milliqram miqdarında istifadə olunması yarım mikrosintez adlanır. Mikrosintezlərin aparılması zamanı başlanğıc maddələr 10 mq-dan 100 mq-a qədər götürülür.



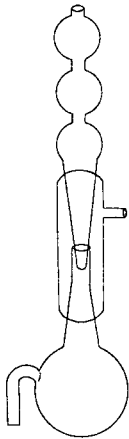
Şəkil 21.



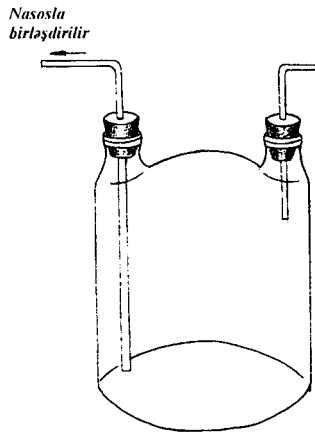
Şəkil 22.

Kimya laboratoriyalarında bir sıra əməliyyatlar (süzmə, reaksiya prosesində ayrılan qazların sorulması, quruma, distillə və s.) vakuum altında aparılır. Vakuum yaratmaq üçün su nassoslarından (şək. 23) geniş istifadə edilir. Su nasosu ilə yaranan seyrəkləşmə (vakuum) su buxarının elastikliyi ilə limitləşir (dərəcələnilir) və buna görə də onun temperaturundan asılıdır. Kifayət qədər təzyiqdə su nasosları 8-15 mm civə süt. vakuum yaradır. Su nasosu ilə vakuum altında olan cihaz arasında, onu suyun düşməməsindən qoruyan, qoruyucu qab qoyulur. Adətən Vulf qabı (şək. 24). vakuum xəttinə həmçinin manometr-vakuummeter də birləşdirilir (şək. 25).

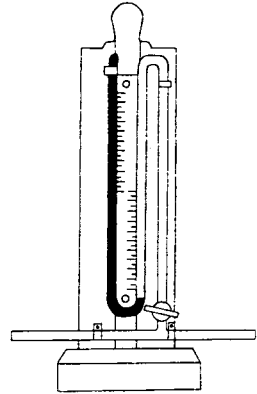
Vakuum altında iş görülen bütün hallarda, məsələn, distillə, süblimasiya, Dür qabları və s. ilə işləyən zaman mütləq qoruyucu maskadan və ya eynəkdən istifadə etmək lazımdır.



Şəkil 23. Su nasosu.



Şəkil 24. İkiqazlı Vulf şüşə qabı.



Şəkil 25. Vakuummeter.

Üzvi maddələrin təmizlənməsi və ayrılması

Reaksiya kütləsindən ayrılmış məhsullar adətən qarışıq olur və xam məhsul adlanır. Qarışıq kimi onların tərkibində həlledicilər, başlanğıc maddələr və sintez zamanı baş verə bilən aralıq reaksiya məhsulları ola bilər. Kimyəvi təmiz maddə almaq üçün xam məhsullar təmizlənir. «Kimyəvi təmiz» maddə anlayışı nisbi xarakter daşıyır. İşlənmə sahəsindən asılı olaraq, onda fərdi birləşmənin miqdarı müxtəlif ola bilər. Üzvi sintezlərin aparılması zamanı adətən başlanğıc maddələrin 97-98% təmiz olması kifayətdir.

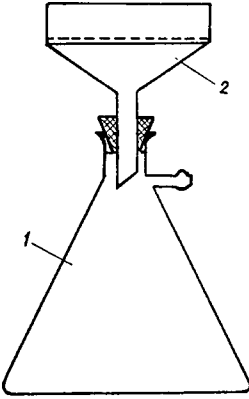
Xam məhsulların təmizlənmə üsulları, ayrılan maddənin fiziki və kimyəvi xassəsindən asılıdır. Üzvi sintez laboratoriyalarında həmişə suspenziyaların, qarışıq bərk maddələrin və əsas maddələrin həlledicilərdən ayrılması işlərinə çox rast gəlinir.

Suspenziyaların ayrılması

Çöküntü halında olan üzvi maddələr əksər hallarda ana məhluldan süzülməklə ayrılır. Az miqdar maddələrin ayrılması zamanı minimum itki olması üçün sentrifüqadan istifadə edilir.

Üzvi birləşmələr adətən üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olunur. Ona görə də çalışmaq lazımdır ki, süzgəc kağızı üzərində toplanan çöküntü az miqdar həlledici ilə yuyula bilsin. Üzvi birləşmələrin ana məhluldan tam ayrılması və süzmə prosesinin sürətlə getməsi üçün süzgəcin alt və üst hissəsində təzyiqli fərqi yaradılır. Bu da laboratoriya şəraitində başlıca olaraq süzgəc altında seyrəklik (sorulma) yaratmaqla əldə edilir.

Sorulmada tətbiq olunan süzgəkcə nutç-filtr adlanır. O, torvari dibli silindrik qıfdan (Büxner qıfı) və içərisində vakuüm yaradılması üçün qalındıvarlı yastıdib kolbadan (Bunzen kolbası) ibarətdir (şək. 26). Qıfın torvari dibinə, ölçüsünə bərabər gələn süzgəc kağızı qoyulur və kolba su nasosuna birləşdirilir. Su nasosu ilə kolba arasında aralıq qab yerləşməlidir, məsələn, ikiboğazlı şüşə qab (Vulf qabı). Əgər süzmə prosesi zamanı suyun təzyiqli azalarsa, onda aralıq qab suyun Bunzen kolbasına sorulmasının qarşısını alır.



Şəkil 26. Laboratoriya nutç-filtri:

- 1) Büxner kolbası;
- 2) Buxner qıfı.

Süzməyə başlamazdan əvvəl qıfın dibinə yerləşdirilmiş süzgəc kağızı həlledici ilə isladılır, vakuüm nasos işə salınır (bu zaman kağız qıfın dibinə tərəf sorulur) və bundan sonra süzmə başlanılır. Süzmə prosesi zamanı Büxner qıfının boşalmasından asılı olaraq, o bərabər miqdarda doldurulur.

Nutç-filtrdə ancaq soyuq suspenziyaları süzmək olar. Büxner qıfı və Bunzen kolbasının ölçüləri çöküntünün miqdarına və süzgəcdən keçirilən mayenin həcminə uyğun gəlməlidir.

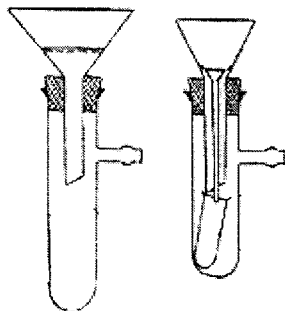
Süzgəcdə toplanan çöküntü səliqə ilə şüşə tıxacı o vaxta kimi sıxılır ki, artıq ona məhlulun damcılamaşı kəsilməmiş olsun. Bu zaman çöküntüdə çat əməl gəlməsinə yol verməmək lazımdır. Sonra çöküntü həlledici ilə yuyulur. Həlledici çöküntü ayrılan həlləedici və çöküntünü həll etməyən başqa həlledici də ola bilər. Yuma hissə-hissə aparılır. Bu zaman əvvəlcə Bunzen kolbası sistemdən ayrılır və çöküntü süzəgəcdə yuyucu maye ilə hopdurulur. Sonra kolbada vakuum yaradılaraq yuyucu maye ehtiyatla sordurulur. Bu əməliyyat bir neçə dəfə təkrar edilir. Sonra çöküntü süzəgəcdən götürülür və qurudulur.

Kiçik hissəcikli çöküntülərin süzəlməsi zamanı Buxner qıfının dibinə bir neçə qat süzəgəc kağızı qoyulur. Böyük Buxner qıflarında süzəgəc kağızını cırılmaqdan qorumaq üçün onun üzərini parça süzəgəclə örtürlər, bu həmçinin, çöküntünün süzəgəcdən təmizlənməsini asanlaşdırır.

Əgər ana məhlullarda süzəgəc kağızını aşındıra bilən qüvvətli turşular, qələvilər, turşu anhidrid və xloranhidridləri və oksidləşdiricilər olarsa, onda süzmək üçün süzücü şüşə qıflardan istifadə edilir (şək. 27). Məsələrin ölçüsünə görə şüşə süzəgəclər dörd yerə bölünürlər. Süzəgəcin nömrəsi nə qədər böyük olarsa, məsələrin kəsiyi də bir o qədər kiçik olur. Az miqdarda maddələri süzmək üçün torvari hissə qaynaq edilmiş qıflar və ya «mikrosorucular» tətbiq edilir (şək. 28).

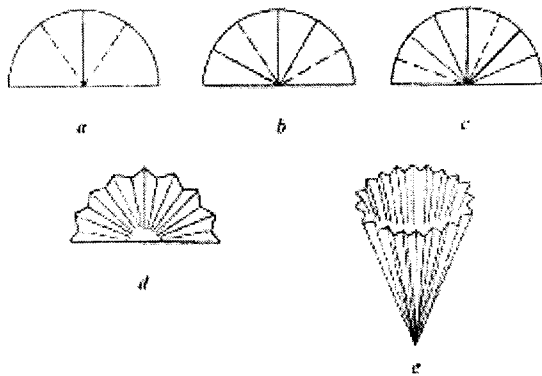


Şəkil 27. Süzmək üçün məsaməli şüşə puta.



Şəkil 28. Az miqdardakı maddəni süzmək üçün cihaz.

Adətən laboratoriya məşğələlərində bərk fazanı mayelərdən ayırmaq üçün kağız süzgəc qoyulmuş şüşə qıflardan istifadə edilir. Kağız süzgəci elə seçmək lazımdır ki, o, qıfın yuxarı tərəfindən 5-10 mm aşağı olsun. Süzgəc kağız qıfıdan yuxarı çıxmamalıdır. Qıfa qoyulmuş süzgəc kağızı süzüləcək məhlul hazırlanmış həlledici ilə isladılır. Süzmə zamanı qıfda mayenin səviyyəsi həmişə süzgəc kağızından bir az aşağı olmalıdır. Qırıqlı süzgəclərdən istifadə edildikdə süzmə xeyli sürətlə gedir (şək. 29).



Şəkil 29. Bükük süzgəc kağızının hazırlanma sxemi.

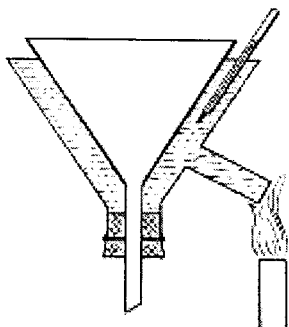
Qırıqlı süzgəclər kağız süzgəcdən aşağıdakı kimi hazırlanır: dairəvi süzgəc iki, sonra isə dörd və s. qatlanır. Beləliklə, şəkildə göstəriləni kimi davam etdirilir.

Qaynar məhlulların süzülməsi zamanı, süzmə prosesində soyumanın qarşısını almaq və kristallaşma getməməsi üçün xarici qatı qızdırıcı rolunu oynayan xüsusi metal qata malik qıfıdan istifadə edilir (şək. 30).

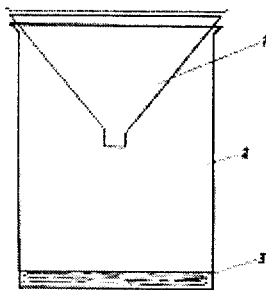
Metal qıfda su tələb olunan temperatura qədər qızdırıldıqdan sonra, qaz pilotəsi söndürülür və bundan sonra süzməyə başlanılır. Süzmə prosesi zamanı qıfın ağzı saat şüşəsi ilə örtülü olmalıdır.

Sulu məhlullarla işləyən zaman süzgəc qıfını süzülən məhlulun buxarı ilə qızdırmaq daha əlverişlidir. Bunun üçün stəkana az miqdarda su töküb ağzına süzgəc kağızı yerləşdirilmiş ucu qısaltdılmış qıf qoyulur (şək. 31). Qıfın ağzı stəkanın ağzından bir az

böyük olmalıdır. Qıfın ağzı saat şüşəsi ilə örtüldükdən sonra stəkandakı su hamamda qaynamağa başlayana qədər qızdırılır. Su buxarları qıfı qızdırdıqdan sonra saat şüşəsi götürülür və qıfa süzüləcək qaynar məhlul tökülür. Sonra yenə də qıfın ağzı saat şüşəsi ilə örtülür. Süzmə qurtarana qədər stəkandakı məhlul zəif qaynama halında saxlanılır.



Şəkil 30. Qaynar halda süzmək üçün metal qıf.



Şəkil 31. Qaynar halda süzmək üçün qurğu:

- 1) qısaldılmış qıf; 2) stəkan;
- 3) həlledici.

Yüksək temperaturda məhlulların özlülüyü azaldığına görə qaynar məhlullar soyuq məhlullara nisbətən tez süzülür.

Bərk maddələrin ayrılması və təmizlənməsi

Bərk maddələrin qarışıqlardan təmizlənməsi tipik olmayan haldır. Daha ümumi məsələ – üzvi birləşmələrin bərk qarışıqlarının ayrılmasıdır. Bərk qarışıqların ayrılması və təmizlənməsində müxtəlif üsullar tətbiq edilir. Həmin üsulların seçilməsi maddələrin xassəsi, qarışıqların xarakteri, tələb olunan təmizlik dərəcəsi və həmçinin üsulun qənaətçilliyi ilə müəyyən olunur.

Üzvi birləşmələr müxtəlif siniflərə aid olduğuna görə, müxtəlif cür də həlləlməyə malikdir. Bu cəhət üzvi maddələrin kristallaşma, o cümlədən, mərhələli kristallaşma və ekstraksiya yolu ilə təmizlənmə və ayrılmasında nəzərə alınır.

Bərk maddələrin ayrılma və təmizlənməsi müxtəlif növ distillə (adi distillə, vakuum altında distillə, su buxarı ilə distillə) və həmçinin sublimasiya ilə aparılır. Kimyəvi quruluşca bir-birinə daha yaxın olan maddələrdən ibarət qarışıqların ayrılması üçün ayırıcı və adsorbisiyaedici xromotoqrafiyadan geniş istifadə edilir.

Kristallaşma

Üzvi birləşmələrin təmizlənməsində kristallaşma vacib üsullardan biridir. Maddəni yenidən kristallaşdırmaq lazım olduqda, onu uyğun həlledicidə qızdırmaqla həll edirlər. Həllolunma əkssoyuduculu kolbada qaynadılmaqla aparılır. Həlledici qızdırılır, götürülən maddəni tam həll olunduğu miqdarda götürmək lazımdır (həllolunmayan qarışıqlar nəzərə alınmır). Kristallaşdırmanın müvəffəqiyyətlə getməsi üçün həlledicinin düzgün seçilməsi mühüm rol oynayır. Həllediciyə əsas tələblərdən biri odur ki, qızdırma zamanı o, kristallaşdırılan maddəni soyuq haldakına nisbətən yaxşı həll edə bilsin. Həlledici qarışığı həll etməməlidir (onda onları süzmək lazım gələcək) və ya əksinə onları yaxşı həll etməlidir (onda məhlulu soyutduqda onlar əsas məhsulla birlikdə kristallaşmayacaqlar, ana məhlulda qalacaqlar). Üzvi birləşmələrin hansı həlledicidə həllolmaları haqqında məlumatı soraq kitablarından tapırlar. Əgər bu məlumat yoxdursa, onda maddəni sınaq şüşəsində müxtəlif həlledicilərlə həll etməklə uyğun həlledici seçilir. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, «hər bir maddə özünə oxşar maddəni həll edir».

Uyğun həlledici tapmağa başlamazdan əvvəl kristallaşdırılan maddənin ərimə temperaturu təyin olunur. Ərimə temperaturunun təyin edilməsi ona görə aparılır ki, kristallaşmadan sonra maddənin ərimə temperaturunun necə dəyişməyini qiymətləndirmək olsun.

Sonra 10-15 mq maddə götürülür, sınaq şüşəsinə tökülür və üzərinə 3-4 damcı həlledici əlavə edilir. Əgər maddə dərhal həll olunursa, onda həmin həlledici kristallaşma üçün istifadə oluna bilməz. Əgər maddə pis həll olunursa sınaq şüşəsinə yenə də 0,2-0,8 ml həlledici əlavə edilir və qaynayana qədər qızdırılır. Qaynar məhlul süzülür və soyudulur. Çökmüş çöküntünü süzür, qurudur,

çəkir və ərimə temperaturunu təyin edirlər. Əgər ərimə temperaturu yüksəlsə və kristallaşdırma zamanı itki 20 %-dən çox deyilsə, onda bu həlledicini əsas maddə kütləsi üçün yararlı hesab etmək olar.

Bütün qarışıqları kanar etmək üçün həlledici tapmaq həmişə asan olmur, bəzi hallarda ardıcılıqla müxtəlif həlledicilərdə iki və ya daha çox kristallaşdırma aparmaq lazım gəlir. Çox miqdarda maddəni kristallaşdırmağa ehtiyac olduqda qızdırmaqla 1 litrdə 200 q maddə həll olan həlledici, az miqdar maddəni kristallaşdırdıqda isə 5-10 ml-də 0,1-0,5 q maddə həll olan həlledicidən istifadə etmək əlverişlidir.

Əgər uyğun həlledici tapmaq mümkün olursa, onda təmizlənən maddənin biri yaxşı, o biri isə pis həll edən həlledici qarışığı götürülür. Bu zaman ən çox durulaşdırılmış spirt, benzol və doymuş karbohidrogen, efir və xloroform qarışıqları və s. təbiiq edilir.

Kristallaşdırılan maddə ilə doydurulmuş qaynar məhlul həll olunmayan qarışıqlardan süzülməklə ayrılır. Sonra filtrat soyudulur, çökmüş çöküntü süzülür, nutç-filtrdə yuyulur və qurudulur. Çöküntünün tam ayrılması üçün soyutmanı buzlu suda və ya soyuducuda da aparmaq olar.

Bir çox üzvi maddələr ifrat doymuş məhlul əmələ gətirirlər. Ona görə də bəzi hallarda kristallaşma başlamaq üçün məhlulə ayrılan maddənin bir neçə kristalları əlavə edilir. Həmçinin, qabın divarını şüşə çubuqla sürtməklə də kristallaşmanı aparmaq olur.

Qətran qarışığı olan üzvi maddələrin həll olunmaları zamanı məhlul müxtəlif rəng ala bilər. Rəngli qarışıqlar əsas məhsulun kristallaşmasını çətinləşdirir. Bu qarışıqlar əksər hallarda fiziki-kimyəvi xassələrinə görə əsas məhsuldan fərqlənirlər, ona görə də onlar məhluldan seçici adsorbentlər vasitəsilə çıxarılır.

Polyar həlledicilər qaynar məhlulə kristallaşdırılan maddə kütləsinin 2-5% miqdarında narın əzilmiş halda aktivləşdirilmiş kömür əlavə etməklə rəngsizləşdirilir. Aktivləşdirilmiş kömür əlavə edildiyi zaman qaynar məhlul qaynama temperaturundan xeyli aşağı olmalıdır ki, kömür əlavə edildiyi zaman mayenin kənara sıçramasına səbəb ola biləcək şiddətli qaynama baş verməsin. Sonra məhlul səliqə ilə qarışdırılır, qaynadılır və qaynar halda

süzülür. Əgər məhlul tam rəngsizləşməyibsə, onda aktivləşdirilmiş kömürlə işlənmə təkrar edilir.

Nəzərə almaq lazımdır ki, aktivləşmiş kömürlə şəffalaşdırma, xüsusilə qaynama zamanı, kömürlə adsorbsiya olunmuş oksigen hesabına bəzi üzvi birləşmələr asan oksidləşirlər.

İonlaşmayan həlledicilər – heksan, karbon 4-xlorid, dixlore-tan, benzol və xloroform alüminium-oksidlə şəffaflaşdırılır. Onları Buxner qığında yerləşdirilmiş adsorben qatından və ya şüşə süzgəcdən keçirməklə süzülür.

Məsaməli materiallarla emal olunma zamanı rəngsizləşməyə ancaq o halda nail olmaq olar ki, rəngləyici maddə məsaməli materialın üzərində əsas maddədən daha yaxşı adsorbsiya oluna bilsin. Bu o zaman baş verə bilər ki, əsas maddə molekulunun oksidləşmə, polimerləşmə və ya kondensləşməsi nəticəsində mürəkkəb yüksəkmolekullu birləşmə və ya ona uyğun hər hansı məhsul olsun.

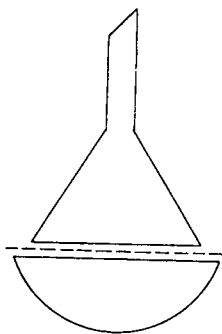
Sublimasiya

Sublimasiya iki mərhələdən ibarətdir: onlardan biri – bərk maddənin buxarlanması, o biri isə – əmələ gəlmiş buxarların bərk maddəyə çevrilməsidir.

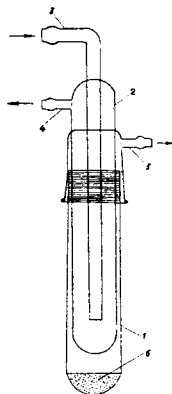
Üzvi birləşmələrin təmizlənməsi üçün sublimasiya o halda əlverişlidir ki, ancaq əsas maddə sublimasiya olunsun, qarışıqlar isə buxarlanmasın. Sublimasiya xinonların, çoxnüvəli karbohidrogenlərin və başqa birləşmələrin təmizlənməsi üçün tətbiq edilir. Onu götürülən maddənin sublimasiya nöqtəsindən aşağı temperaturda aparırlar. Bu maddənin təmiz alınmasını təmin edir.

Sublimasiyanı diametri kasanın ağızının diametrindən kiçik qıflla örtülmüş çini kasada aparmaq olur (şək. 32). Qıfın uc tərəfi sıx olmayan pambıqla örtülür. Sublimasiya olunan maddənin yənidən kasaya düşməsi üçün isə onun ağızını bir neçə yerindən deşik açılmış dairəvi süzgəc kağızı ilə örtürlər. Sublimasiya olunan maddə kiçik hissələrə xırdalanmalıdır. Sublimasiya aparmaq üçün ci-haz şəkil 33-də təsvir edilmişdir. Cihazı sökməzdən əvvəl şlifi qızdırmaq lazımdır ki, silkələmədən, onu asan açmaq olsun. Kristallaşdırmaya nisbətən sublimasiyanın üstünlüyü ondadır ki, sub-

limasiya nəticəsində bir dəfəyə təmiz maddə alınır və hətta az miqdar maddə ilə də təcrübə aparıla bilər.



Şəkil 32. Sublimasiya üçün qurğu.

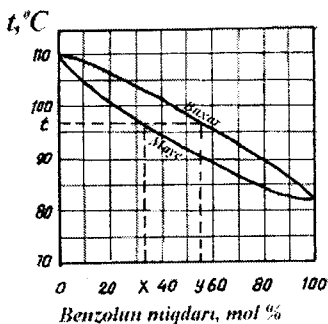


Şəkil 33. Vakuüm sublimasiyası üçün qurğu:

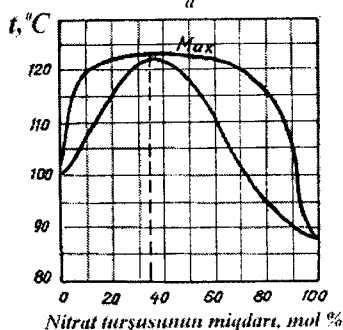
1) şlifli stəkan; 2) barmaqçılı soyuducusu olan qapaq; 3) suyun daxil olması üçün boru; 4) suyun çıxması üçün boru; 5) vakuüm nasosa birləşmək üçün boru; 6) sublimə edilən maddə.

Mayelərin ayrılması və təmizlənməsi

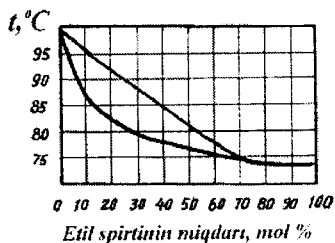
Distillə – reaksiya məhsullarının ayrılması və təmizlənməsində olduqca əlverişli üsuldür. Maye qarışıqların distillə ilə ayrılması o vaxt əlverişli ola bilər ki, distillə zamanı yaranan buxar mayeyə nisbətən başqa tərkibdə olsun. D.P.Konovalov maye və buxar tərkibləri arasındakı tarazlıq nisbətələrini xarakterizə edən qanun müəyyən etmişdir. D.P.Konovalovun birinci qanununa görə maye fazada götürülmüş qarışıqlardan birinin nisbi tərkibinin artması, həmişə onun buxarda nisbi miqdarının çoxalmasına səbəb olur. Ona görə də ikikomponentli sistemdə buxar onunla tarazlıqda olan mayeyə nisbətən elə komponentlə zəngin olur ki, sistemə əlavə edilməsiylə buxarın ümumi təzyiqini yüksəldir, yəni verilmiş təzyiqdə qarışığın qaynama temperaturunu azaldır. Buna misal olaraq benzol-toluol qarışığı üçün buxar tərkibinin maye tərkibdən asılılıq əyrisi göstərilmişdir (şək. 34 a).



a



b



c

Şəkil 34. Qarışıqlar üçün hal diaqramı:

- a) benzol-toluol;
- b) nitrat turşusu-su;
- c) etil spirtin-su.

Müəyyən nisbətdə götürülmüş bəzi sistemlərin distilləsi zamanı buxar tərkibi maye tərkibdən fərqlənir. D.P.Konovalovun ikinci qanununa görə əyridə qaynama temperaturunun tərkibdən asılılığının maksimum və minimum nöqtələri bu cür məhlullara uyğun gəlir. Buna misal olaraq nitrat turşusu - su qarışığı üçün maksimum qaynama temperaturuna uyğun (şək. 34 b) və etil spirtin - su qarışığı üçün minimum qaynama temperaturuna uyğun (şək. 34 c) hal diaqramını göstərmək olar.

Qaynama temperaturu və tərkibi dəyişmədən, daha doğrusu ayrılmadan distillə olunan qarışıqlar ortaq qaynayan və ya azeotrop qarışıqlar adlanır.

Distillə üsulları iki qrupa bölünür: adi distillə – rektifikasiya.

Distillə həlledicilərin qovulması; müxtəlif qaynama temperaturlu bir neçə reaksiya məhullarının ayrılması və qarışıqlardan təmizlənməsi üçün tətbiq edilir.

Aparılma şəraitinə görə üç distillə növü fərqləndirilir: atmosfer təzyiqində, azaldılmış təzyiqdə (vakuum altında) və su buxarı ilə distillə.

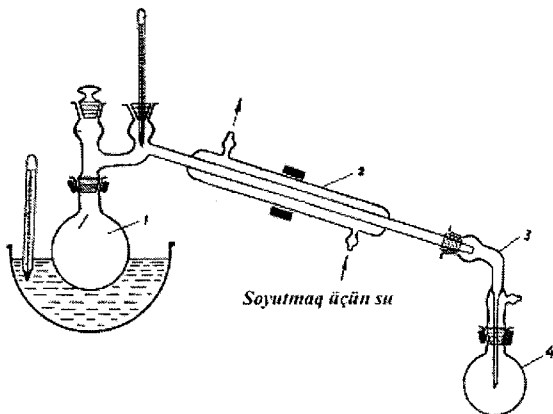
Birinci iki distillə növü yuxarıda verilmiş hər bir tapşırığın həllində istifadə oluna bilər. Su buxarı ilə distillə isə həlledicilərin qovulması və əsas maddələrin qarışıqlardan ayrılmasında tətbiq olunur.

Qurğuların qurulmasında qabı

elə seçmək lazımdır ki, onun ölçüsü distillə olunan maddənin həcminə uyğun olsun.

Adi distillə

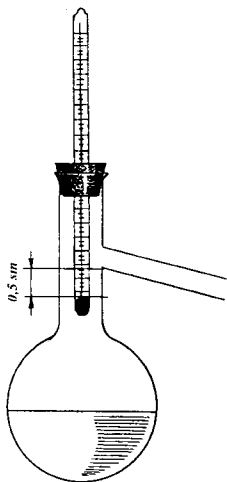
Adi distillə zamanı qaynayan mayenin buxarları distillə kolbasından soyuduciya daxil olur və orada kondensata çevrilir. Beləliklə, maye qarışıqların ayrılması, ancaq buxarlanma mərhələsində baş verir. Adi distillə o halda tətbiq edilir ki, distillə olunan qarışığın tərkibində daxil olan maddələrin qaynama temperaturları bir-birindən xeyli fərqli olsun. Kifayət qədər ayrılma o vaxt ola bilər ki, distillə olunan mayelərin qaynama temperaturlarının fərqi 80°C -dən az olmasın. Adi distillə maddələri uçucu olmayan və çətin uçucu olan qarışıqlardan təmizləmək üçün əlverişlidir.



Şəkil 35. Atmosfer təzyiqi altında distillə üçün qurğu:

1) distillə kolbası (Vürs kolbası); 2) soyuducu; 3) alonj; 4) qəbuledici.

Atmosfer təzyiqində adi distillə aparmaq üçün qurğu şəkil 35-də göstərilmişdir. Bu qurğuda yan borulu kolbadan - Vürs kolbasından istifadə edilir. Bu qurğuda yan borulu kolbadan - Vürs kolbasının növlərindən biri yan borunun birləşdiyi yerdə kiçik dirsəyə malikdir, bu da buxarla aparılan damcının soyuducuya düşməsinin qarşısını alır. Qurğunun qurulması zamanı fikir vermək lazımdır ki, distillə edilən mayenin buxarları ilə yaxşı yuyulmaq üçün termometrin cəvəli ucu yan bo-



Şəkil 36. Distillə kolbasında termometrin düzgün yerləşdirilməsi.

rudan 0,5 sm aşağıda yerləşsin. Kondensat, geriə distillə kolbasına yox, ancaq qəbulediciyə yönələn soyuducular düz və ya gətədigcə alçalan soyuducular adlanır. Əgər distillə olunan mayenin qaynama temperaturu 120-130°C-dən aşağıdırsa, onda düz soyuducu kimi su köynəkli soyuducular – Libix soyuducusu istifadə edilir. Diqqət yetirmək lazımdır ki, soyuducuya müntəzəm su daxil olsun, əks təqdirdə yangın və ya partlayış baş verə bilər (şək. 36).

Əgər distillə olunan mayenin qaynama temperaturu 120-130°C-dən yuxarıdırsa, onda soyuducunun daxili borusu onun daxili və xarici səthlərinin temperatur fərqi nəticəsində çatlaya bilər. Ona görə də qaynama temperaturu 120-130°C-dən yuxarı olan mayələrin distillə-

si zamanı hava soyuducusu tətbiq edilir.

Qəbuledici kimi müxtəlif yastıdıbli kolbalar, o cümlədən, konusvari kolbalar da (Eylenmeyer kolbası) istifadə oluna bilər. Əgər distillə olunan maddə hava nəmliyində parçalanmışsa, onda tübuslu alonj tətbiq edilir. Alonj qəbuledici ilə kip birləşdirilir. Tübuslu alonj, həmçinin, tez buxarlanan mayələrin distilləsi zamanı da tətbiq edilir. Tez buxarlanan mayələr yığılan qəbuledici, adətən buz olan hamamda yerləşdirilir. Diqqətlə izləmək lazımdır ki, təzyiq altında gedən işlər üçün nəzərdə tutulmayan cihazların daxili boşluğu, həmişə atmosferlə əlaqəli olsun.

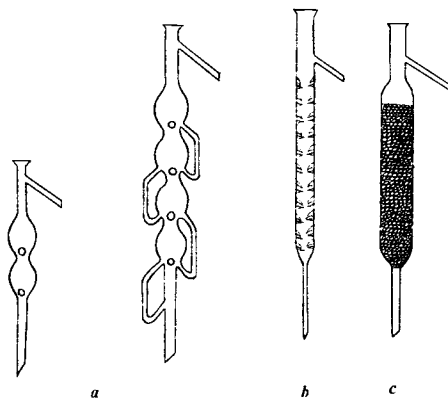
Yuxarıda göstərilmiş qurğular həlledicilərin qovulması və qaynama temperaturu qarışıqların temperaturundan xeyli aşağı olan maddələrin təmizlənməsi üçün tətbiq edilir. Qurğu yığıldıqdan və onun hissələrinin hamısı bir-birilə kip birləşdirildikdən sonra termometrlə birlikdə tıxac çıxarılır və Vürs kolbasının boğazına aşağı ucu kolbanın yan borusundan aşağı olmaq şərtilə qıf keçirilir. Qıfdan distillə olunan maye tökülür. Bu zaman distillə kolbasını 2/3 hissəsinə qədər doldurmaq lazımdır. Qıf çıxarıldıqdan sonra

kolbadakı mayeyə «qaynadıcı» əlavə edilir. Doldurma qurtardıqdan sonra distillə kolbasının boğazına yenə də termometrli tıxac qoyulur və kolbada olan maye qızdırılır.

Qızdırıcı cihazların seçilməsi distillə olunan mayenin qaynama temperaturundan, onun alışqanlıqından və partlayıcılıqından asılıdır. Qızdırmanı müntəzəm təmin etmək və artıq qızmanın qarşısını almaq üçün distillə kolbasını maye hamamların birində (su, yağ və s.) yerləşdirmək və həmişə hamamda temperaturu izləmək lazımdır.

Distillə elə sürətlə aparılmalıdır ki, bir saniyə müddətində qəbulediciyə 1-2 damla distillə olunan maddə düşsün. Distillə qurtardıqdan sonra istifadə edilmiş «qaynadıcılar» atılır.

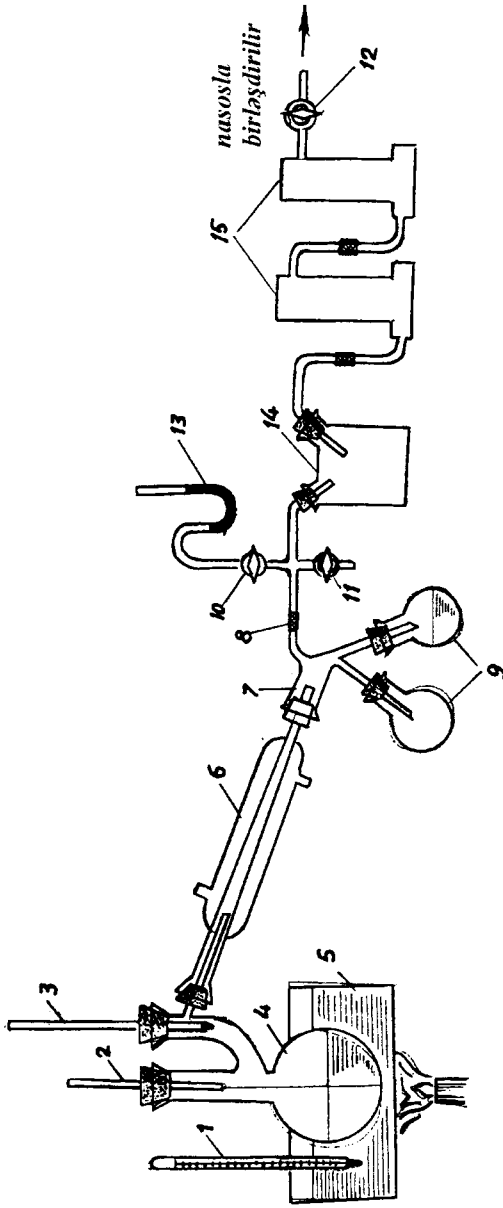
Adi distilləni defleqmatlarla təchiz edilmiş kolbada da aparmaq olar (şək. 37).



Şəkil 37. Defleqmatların növləri:

a) kürəvari; b) naxışlı; c) doldurulmuş.

Məlumdur ki, mayelərin qaynama temperaturu xeyli dərəcədə təzyiqdən asılıdır, təzyiqin iki dəfə azalması təxminən qaynama temperaturunu 15°C azaldır. Məsələn əgər 760 mm civə sütununda maddənin qaynama temperaturu 200°C -də 380 mm civə sütununda 185°C , 190 mm civə süt. isə 160°C olacaqdır.



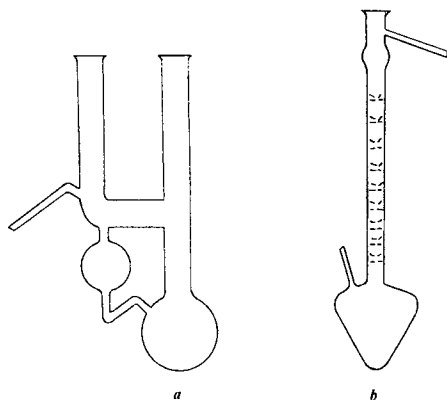
Şəkil 38. Vakuumda distillə üçün qurğu:

1, 3) termometrler; 2) kapillyar; 4) Klyazen kolbası; 5) hamam; 6) soyuducu; 7) pauk; 8) pauka birləşən tubus borusu; 9) distillatın toplandığı qəbuledicilər; 10, 11, 12) kranlar; 13) monometr; 14) qoruyucu şüşə qab; 15) uducu kolonlar.

Distilləni 40°C-dən 150°C temperatur intervalında aparmaq daha əlverişlidir. 40°C-dən aşağı qaynayan maddələrin distilləsi zamanı itginin qarşısını almaq üçün xüsusi aparat lazımdır, 150°C-dən yuxarı temperaturda isə üzvi maddələrin çoxu xeyli parçalanır*.

Maddələrin təmizlənməsi üçün vakuum altında distillə geniş tətbiq olunur.

Vakuum yaratmaq üçün yuxarıda göstərildiyi kimi su və yağ nasoslari tətbiq edilir. Şəkil 38-də vakuum-distillə qurğusu göstərilmişdir. Vakuumda distilləni sorucu şkafta aparmaq və bu zaman üzvi şüşədən hazırlanmış maska taxmaq lazımdır. Distillə kolbaları, o cümlədən distillat toplanan kolbalar, ancaq yumru-dib olmalı, cızılmış yeri və çatı olmamalıdır. Vakuum-qurğu qurulması zamanı heç bir yastıdib kolbadan istifadə oluna bilməz, onlar xarici təzyiqa davam gətirmirlər.



Şəkil 39. Kolbalar:

a) Arbuzov; b) Favorski.

Distillə kolbaları müxtəlif formalı olurlar. Distillə kolbalarının bir neçə forması şəkil 39-da verilmişdir. Distillə kolbalarının hamısı mütləq xüsusi boğaza və ya kapillyar boru üçün sadəcə kapillyar adlanan tubusa malik olmalıdırlar. Mayenin müntəzəm qaynaması, soyuducuya doğru sıçraması və tullanmaması üçün distillə prosesində kapillyardan daima hava və ya təsirsiz qaz daxil olmalıdır. Kapillyar qa-

lın divarlı şüşə borudan hazırlanır. Kapillyarın yararlı olmasını yoxlamaq üçün, onun nazik ucunu sınaq şüşəsindəki mayeyə salır, yoğun ucundan üfürürlər. Əgər kapillyar düzgün hazırlanmışdır-

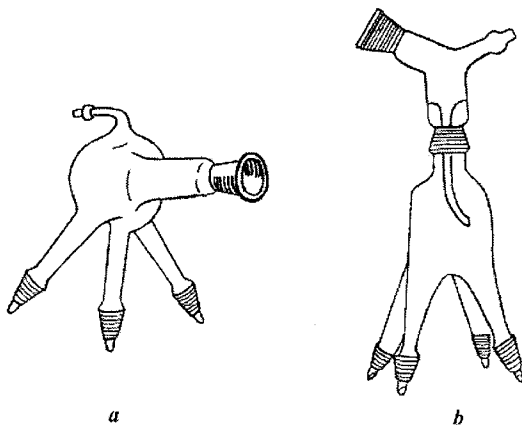
* Vakuum altında təxmini qaynama temperaturunu nomogramma vasitəsilə təyin etmək olar (bax əlavə Y)

sa, onda maye qatından kiçik hava qovuquqları çıxacaqdır. Kolbaya daxil olan havanın miqdarını kapillyarın kolbadan yuxarı çıxan ucuna keçirilmiş şlanqdakı sıxac vasitəsilə tənzimləmək olar. Yadda saxlamaq lazımdır ki, həddən artıq geniş kapillyar tətbiq etməklə yaxşı vakuum əldə etmək olmaz, bundan başqa distillə olunan maddədən çoxlu miqdarda sorulan havanın keçməsi, onun parçalanmasına səbəb ola bilər.

Hava iştirakında parçalanan maddələrin distilləsi təsirsiz qaz mühitində aparılır. Bu halda kapillyar təsirsiz qazla doldurulmuş qazometrlə birləşdirilir.

Vakuum-distillə prosesində ayrı-ayrı fraksiyaları ayırmaq üçün müxtəlif allonj növlərindən istifadə olunur.

«Pauk» adlanan ən sadə növü şəkil 40-da göstərilmişdir. Qəbuledicilər «pauk»a rezin halqalarla bərkidilir. Qəbuledicilərin dəyişdirilməsi zamanı «pauk»un çevrilməsi güc işlətmədən aparılmalıdır. Distillat daxil olan qəbuledici rezin, mantar və ya azbest örtüklü altlığa söykənməlidir. Atmosfer təzyiqində aparılan distillədə soyuducuların seçilməsinə xüsusi diqqət yetirmək lazımdır.



Şəkil 40. Paukların növləri:

a) üçboğazlı pauk; b) dördboğazlı pauk.

Əvvəlcə vakuumda distillə qurğusunun kipliyi yoxlanılır sonra yarıdan çox olmamaqla distillə kolbası doldurulur. Manometrə

gedən vakuu xəttində kran (10) (şək. 38) bağlı olmaqla və distillə qurğusunu atmosferlə birləşdirən xəttə olan kran açıq olmaqla vakuu-nasos işə salınır. Motor işə düşdükdən sonra kran (11) ehtiyatla bağlanır. Sistemdə qalıq təzyiqi ölçmək üçün bir qədər vaxt keçəndən sonra kran açılır.

Distillə kolbası su və ya yağ hamamında, yaxud Vud ərintisində qızdırılır. Vakuu-distillənin sürəti də atmosfer təzyiqində aparılan distillə sürəti kimi olmalıdır.

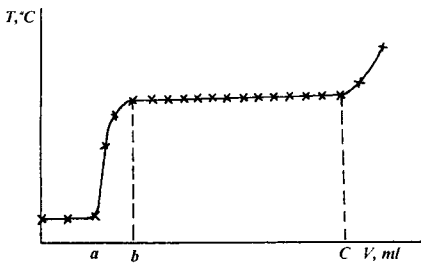
Sistemdə vakuu olduğu halda distillə qurğusunda hər hansı düzəliş aparmaq qəti qadağandır. Vakuu-distillə zamanı:

1) kapilyarın «işləməsini» (əgər kapilyardan hava və ya təsirsiz qaz daxil olması dayanıbsa); 2) monometrin göstərməsini və distillə olunan maddə buxarlarının temperaturunu, həmçinin hamamın temperaturunu; 3) soyuducuda buxarların tam kondensləşməsini və kondensatın «pauk»u nasosla birləşdirən şlanqa düşməməsini, soyuducuda paukda və aparıcı rezin borularda kristallaşmamasını diqqətlə izləmək lazımdır.

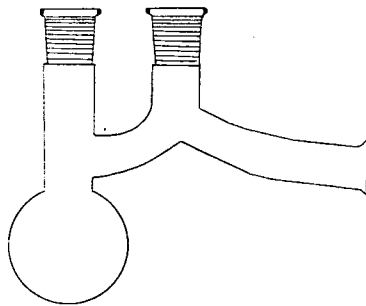
Distillədən sonra cihazın soyumasını gözləmək (qızdırılmış distillə kolbasına havanın birdən-birə daxil olması partlayışa səbəb ola bilər) və 10-cu kran bağlı olmaqla distillə kolbasını atmosferlə birləşdirən kranı (11) açmalı. Sonra 10-cu kranı açmaq və motoru söndürmək lazımdır. Civəyə atmosfer havasının şiddətli təzyiqi olmasın deyə kranı (10) tədricən açmaq lazımdır ki, manometrin şüşə borusu civə zərbəsindən sınmasın.

Hər hansı distillə gedişini xarakterizə etmək üçün distillatın miqdarı və distillə aparılan temperatur arasındakı asılıq qrafikini qurmaq faydalıdır. Bunun üçün distillə prosesində bir sıra ölçmə aparılır və nəticəsi qrafikdə göstərilir (şək. 41). Şəkildə a-b sahəsi aralıq distillə fraksiyasını, b-s sahəsi isə əsas maddənin distilləsini xarakterizə edir. Aralıq fraksiya nə qədər az olarsa, ayrılan mayelərin qaynama temperatur fərqləri bir o qədər böyük olur. Distillənin sonunda buxarların artıq qızması hesabına, adətən, temperatur 1-2°C yüksəlir.

Otaq temperaturunda donan maddələrin distilləsi üçün «qılınçvari» yan borulu kolbalar tətbiq edilir (şək. 42).



Şəkil 41. Distillatın miqdarı ilə distillə temperaturu arasındakı asılılığın qrafiki.



Şəkil 42. Bərk maddələrin distilləsi üçün kolba.

Bu kolbaların çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, onlarla işləyən zaman ancaq bir fraksiya toplamaq olur. Əgər fraksiyalardan birinə otaq temperaturunda donan iki fraksiya yığmaq lazımdırsa, onda kolbaya iki qəbuledicili hava soyuducusu birləşdirilir. Əgər distillat yenə də soyuducuda donarsa, soyuducu qaz piltəsinin hisli alovunda distillat tam əriyənə kimi qızdırılır.

Adi distillə, xüsusilə, həlledicilərin qovulmasında geniş istifadə edilir. Aşağı temperaturda qaynayan və tezalısan həlledicilərin aseton, spirt, benzol və xüsusilə, efirin distilləsi zamanı ehtiyatlı olmaq lazımdır. Yaxşı olar ki, efirin qovulması yanan qaz piltəsi və şəbəkəyə qoşulmuş qızdırıcı cihazlar olmayan sorucu şkafda aparılsın. İçərisində efir olan kolbanın qızdırılması ancaq su hamamında aparılır, istənilən temperatur qaynar su tökməklə əldə edilir. Bir qəbulediciyə 300-400 ml-dən artıq efir toplamaq olmaz. Aseton, spirt, benzol üstü bağlı elektrik qızdırıcıları ilə qızdırılan su hamamında distillə edilə bilər.

Yadda saxlamaq lazımdır ki, həlledici qovularkən məhlulun qaynama temperaturu o qədər yüksəlir ki, hətta qaynar su hamamında belə həlledici qalığını qovmaq mümkün olmur. Onları zəif vakuum altında qovmaq lazımdır. Qaynama temperaturu 100°C-dən yüksək olan həllediciləri, temperaturu məhlulun qaynama temperaturundan 20-30°C yüksək olan yağ hamamında

qovmaq olar. Yüksək dərəcədə qaynayan həlledicilərin, məsələn, nitrobenzolun vakuum altında və mümkün olduqda su buxarı ilə qovulması məqsədə uyğundur. Əgər həlledici qovulduqdan sonra qalan qalıq distillə kolbasında az həcm tutarsa və içərisində yenə də həlledici qalarsa, onda onu az həcmli distillə kolbasına keçirmək və qovmaq lazımdır.

Yadda saxlamaq lazımdır ki, həlledici qovulduqdan sonra kolbada qalan qalıq 130°C -dən yuxarı qaynayırsa, onda su soyuducusu hava soyuducusu ilə əvəz edilir.

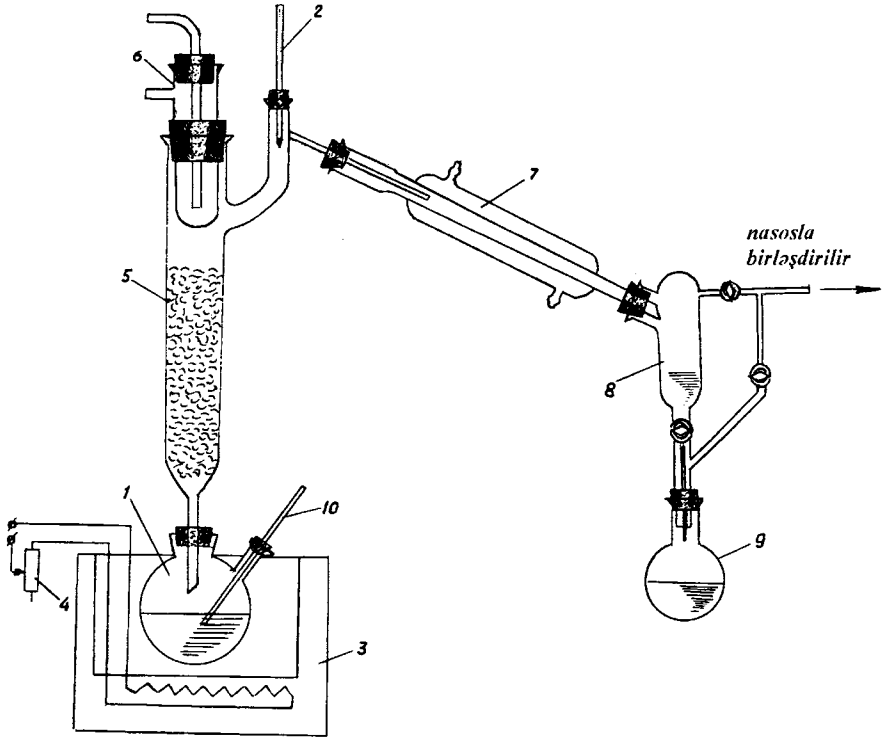
Rektifikasiya. Qaynama temperaturu bir-birinə yaxın olan mayelərin ayrılma və ya təmizlənməsi, yuxarı qalxan buxarların, qismən kondensləşməsi nəticəsində əmələ gələn və kolon boyunca aşağı axan (fleqmalarla) mayelərlə qarşılıqlı təsirdə olan, xüsusi kolonlar tətbiq olunmaqla distillə üsulu ilə aparılması rektifikasiya adlanır. Buxarlaşma və kondensləşmə proseslərinin dəfələrlə təkrarı nəticəsində buxarlar tez qaynayan komponentlə zənginləşir, yüksək dərəcədə qaynayan komponent isə fleqma ilə distillə kolbasına doğru axır.

Elmi-tədqiqatda və sənayedə istifadə olunan effektiv kolonlarda qaynama 1°C fərqlənən mayeləri bir-birindən ayırmaq olur. Adi laboratoriya kolonları qaynama temperaturları 10°C fərqlənən mayeləri bir-birindən ayırmağa imkan verir.

Rektifikasiya kolonu onda gedən prosesləri adiabatik hala maksimum yaxın şəraitdə getməsi üçün mütləq termoizolyasiya edilməlidir. Divarlarının artıq qızması və ya xaricdən soyuma xeyli olduqda kolonların düzgün işləməsi mümkün olmur.

Buxarların mayelərlə sıx toqquşmasını təmin etmək üçün rektifikasiya kolonları nasadka (doldurucu) ilə doldurulur. Doldurucu kimi şüşə və ya çini halqalar, qısa kəsilmiş şüşə borular, qısa kəsilmiş paslanmayan polad məftillər, şüşə spirallar və s. istifadə olunur. Rektifikasiya kolonları kimi içəri tərəfə «naxış» kimi batırılmış kolonlar da tətbiq edilir.

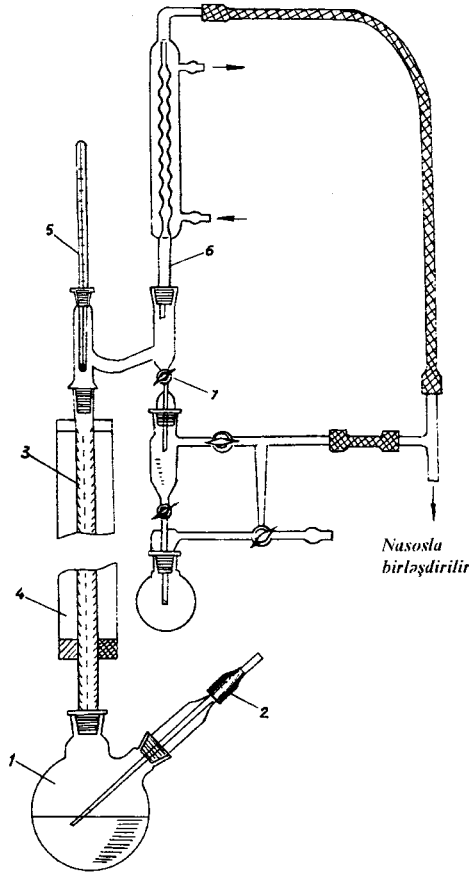
Kolonların effektivliyi fleqmanın miqdarından asılıdır. Kifayət miqdarda fleqma almaq üçün kolon kondensatorla birləşdirilir. Buxarların qismən kondensləşməsi ilə kondensator rolunu adi defleqmatör yerinə yetirə bilər. Maye qarışıqların ayrılması üçün adi qurğu şəkil 43-də göstərilmişdir.



Şəkil 43. Qarışığın ayrılması üçün qurğu:

- 1) distillə kolbası; 2) termometr; 3) qızdırıcı; 4) qızdırma tənzimləyicisi; 5) kolon; 6) defleqmatör; 7) soyuducu; 8) Perkin qəbuledicisi; 9) kolba; 10) kapilyar.

Kolondan keçən bütün buxarların tam kondensləşməsi gədən kondensatorların tətbiqi geniş təşəkkül tapmışdır. Bu cür kondensatorlar distillatın götürülməsi üçün kranla təchiz olunurlar. Belə kondensatorlarla təchiz edilmiş rektifikasiya qurğusunun sxemi şəkil 44-də verilmişdir. Kran (7) vasitəsilə fleqmaların miqdarı və kondensat arasında qarşılıqlı əlaqəni tənzim etmək olar.



Şəkil 44. Rektifikasiya üçün qurğu:

1) kolba; 2) kapillyar; 3) kolon; 4) izoləedici; 5) termometr; 6) kondensator (başlıq); 7) kondensat və fleqma miqdarı arasındakı nisbəti nizamlamaq üçün kran; 8) qəbuledici.

Rektifikasiyanı həm atmosfer təzyiqində, həm də vakuumda aparmaq olar.

Su buxarı ilə distillə. Suda çətin həll olan və ya həll olmayan üzvi birləşmələri təmizləmək üçün su buxarı ilə distillə ən effektiv üsuldür. O, xüsusilə o hallarda əlverişlidir ki, reaksiya məhsulu

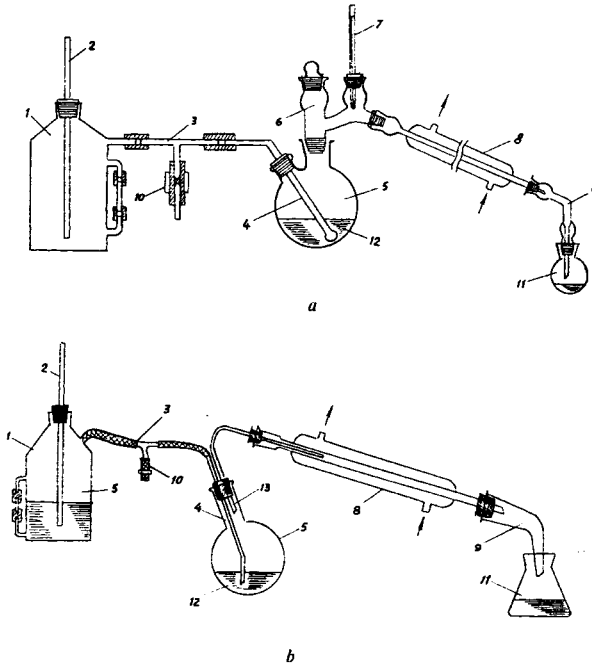
çoxlu miqdarda çətin uçucu qətranlı qarışıqlarla çirkələnmiş olur. Bu üsul maddələrin distillə olunmasını, onların qaynama temperaturundan xeyli aşağı dərəcədə aparmağa imkan verir. Bu ondan irəli gəlir ki, su və onda həll olmayan maye qarışıqları üzərindəki ümumi buxar təzyiqi, su (P_B) və maye (P_A) buxarları elastikliyi cəminə bərabərdir:

$$P = P_A + P_B$$

və buradan da

$$P_B = P - P_A < P$$

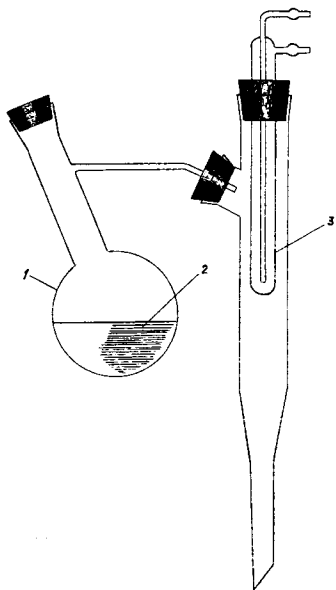
Ona görə də məsələn, 760 mm civə süt. atmosfer təzyiqində belə qarışığın qaynama temperaturu həmişə 100°C -dən aşağı olacaq. Su buxarı ilə distillə qurğusu şəkil 45-də verilmişdir.



Şəkil 45. Su buxarı ilə distillə üçün qurğular (a, b):

1) uzunboğazlı distillə kolbası; 2) distillə edilən maddə və su; 3) soyuducu; 4) qəbuledici; 5) buxar əmələgətirən; 6) buxar gələn boru; 7) buxarçəkən boru; 8) qoruyucu boru; 9) üçlük; 10) vintli sıxıcı; 11) alonj.

Su buxarı ilə distillə üçün kolbanın dibinə çatmaq şərti ilə şüşə boru qoyulan Klayzen kolbasından istifadə etmək olar. Bu boru ilə buxar əmələgətiricidən buxar daxil olur. Distillə prosesində kolbanın su ilə dolmasının qarşısını almaq üçün onu qızdırmaq lazımdır. Distilləni distillat iki faza ayrılmayana kimi aparmaq lazımdır. Ancaq su distillə olunmağa başladığı zaman sıxıcını (10) (şək. 45) açmalı və bundan sonra buxar əmələgətiricinin qızmasını dayandırmaq olar.



Şəkil 46. Az miqdarda olan maddənin buxar ilə qovulması üçün qurğu:

1) distillə kolbası; 2) distillə edilən maddə; 3) soyuducu.

ancaq qarışdırıcı olan distillə kolbasında aparılır. Suda çətin həllolan və həllolmayan üzvi maye məhlullarının buxarlanmasını bəzi hallarda su buxarı ilə distillə etməklə aparmaq daha əlverişlidir.

Sulu və susuz məhlulların vakuumda buxarlanması üçün İR və İM rotasiya tipli buxarlandırıcılardan geniş istifadə edilir (şək. 47). Buxarlanan maye fırlanan kolbada yerləşdiyinə görə kolba-

Az miqdarda maddələrin su buxarları ilə distillə edilməsi üçün şəkil 46-da verilmiş qurğudan istifadə edilir.

Sulu və susuz məhlulların qatılaştırılması.

Sulu məhlulların buxarlanmasını sorucu şkafda su hamamında qızdırılan çini kasada aparmaq olar. Bərk maddələrin üzvi həll edicilərdə məhlulların qatılaştırılması həll olan maddənin və həlledicinin xassəsindən asılı olaraq adi distillə və ya vakuumda distillə qurğularında aparılır.

Yadda saxlamaq lazımdır ki, kolbanın dibində çöküntü əmələ gəlməyə başlayan kimi «sıçrama» baş verəcəkdir, məhlulların vakuumda qatılaştırılması zamanı isə kapillyarın tutulması baş verə bilər, ona görə də çöküntü olduğu halda məhlulların qatılaştırılması

nın daxili səthində məhlulun nazik təbəqəsi əmələ gəlir. Nəticədə buxarlanma sahəsi artır və bununla da buxarlaşma prosesi tezləşdirilir. Bununla məhlulun artıq qızması və sıçramasının qarşısı alınır.

Üzvi maddələrin çıxarılması.

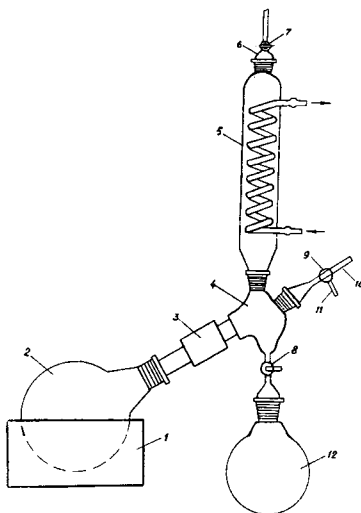
Maddələri qarışıqlardan təmizləmək və qarışıq maddələrin ayrılması üçün onları həlledicidə həll etməklə çıxarmaq və ya ekstraksiya etmək olur. Bu üsul maddələrin uyğun həlledicidə və ya birbirilə qarışmayan iki həlledicidə müxtəlif cür həll olmalarına əsaslanır.

Məhlulların ekstraksiyası. İki maye faza arasında maddənin paylanması paylanma qanunu ilə xarakterizə olunur. Həmin qanuna görə həll olan maddə qatılığının tarazlıqda olan hər iki maye fazaya nisbəti sabit kəmiyyətdir.

$$\frac{C_A}{C_B} = K$$

K-paylanma sabiti adlanır.

Üzvi kimya laboratoriyalarında ən çox sulu məhlullar ekstraksiya olunur. Bu üsullardan biri ekstraksiya olunan məhlulun və ekstraksiya edən mayenin ayırıcı qıfı tökülməklə aparılmasıdır (şək. 49). Bu zaman qıf $\frac{2}{3}$ hissəsinə qədər doldurulur. Adətən ekstraksiya edən mayenin həcmi ekstraksiya olunan məhlulun həcmiminin $\frac{1}{5}$ -dən $\frac{1}{3}$ hissəsinə qədər təşkil etməlidir. Ayırıcı qıfın ağzı tıxacla bağlanır, tıxac və kranı tutmaqla qıf ehtiyatla çalxalanır.



Şəkil 47. Buxarlandırıcı rotor:

1) məhlul ilə kolba; 2) cihazın şüşə gövdəsi; 3) kran; 4) qovulan həlledici üçün qəbuledici; 5) əkssoyuducu; 6) hamam; 7, 8) kranlar; 9) üçyollu kran; 10) atmosfer ilə birləşən çıxış; 11) məhsulu sormaqla üçün çıxış; 12) distillatın qəbuledicisi.

Sonra ayırıcı qfın tıxacı ağzı aşağı olmaq şərtilə qfı çevirir və qfıda təzyiqin bərabərləşməsi üçün kranı ehtiyatla açirlar. Ehtiyatla çalxalama və təzyiqin bərabərləşməsi o vaxta kimi aparılır ki, ayırıcı qfın hava boşluğu həlledicinin buxarları ilə doydurulmasın və qfıda təzyiq dəyişməsin. Ancaq bundan sonra qfı 1-2 dəqiqə müddətində çalxalamaq olar.

Hazırda qfın ağzında və tıxacda deşiyi olan ayırıcı qfılar istehsal olunur. Bu cür qfılarda təzyiqin bərabərləşməsi üçün tıxacda qfıda olan deşik birləşdirilir. Sonra ayırıcı qfı vertikal vəziyyətdə bərkidilir və təbəqələr tam ayrılana qədər saxlanılır. Aşağı təbəqə kran vasitəsilə boşaldılır, yuxarı təbəqə isə qfın ağız tərəfindən tökülür. Yadda saxlamaq lazımdır ki, aşağı təbəqə boşaldılan zaman qfın ağzı açıq olmalıdır.

Təbəqələrdən hansının su olduğu məlum olmayan halda, onların birindən bir damcı götürüb içərisində su olan sınaq şüşəsinə salmaqla yoxlamaq olar.

Əgər çalxalama zamanı qfıda emulsiya əmələ gəlersə, onda qarışdırmağı ancaq qfı silkələməklə aparılır. Emulsiyanı amil spirti, doymuş xörək duzu məhlulu və ya süzməklə dağıtmaq olar. Lakin yaxşı olar ki, emulsiyanın dağılmasına uzun müddət sakit saxlanılmaqla nail olunsun.

Qələvi və turş məhlulların, eləcə də, tərkibində hər hansı yeyici maddə olan məhlulların ekstraksiyası zamanı qoruyucu eynək taxmaq vacibdir.

Sulu məhlulların ekstraksiyası üçün xüsusi çəkisi sudan az olan üzvi həlledicilərdən efir və benzol tətbiq edilir. Lakin efir son dərəcə uçucu və tezalışandır. Suda xeyli (8%) həll olur və partlayıcı peroksid birləşmələr əmələ gətirir. Sudan xeyli ağır olan həlledicilədən metil xlorid, xloroform, karbon 4-xlorid tətbiq olunurlar. Maddənin suda həll olmasını azaltmaq üçün onda nisbətən yaxşı həll olan ammonium-sulfat və ya xörək duzu ilə doydururlar.

İki faza sistemində maddənin paylanması paylanma sabiti ilə təyin olunduğuna görə bir dəfə ekstraksiya ilə maddənin tam çıxarılması mümkün olmur. Ona görə də ekstraksiya 3-4 dəfə təkrar olunur.

Ekstraksiyanı qurtarmasını təyin etmək üçün ekstraktdan

bir nesə damcı götürüb, saat şüşəsində quruyana qədər buxarlandırırlar. Əgər götürülən nümunə qalıqsız buxarlanırsa ekstraksiya qurtarmış hesab edilir. Əgər ekstrakt turş və ya qələvi xassəli qarışığa malikdirsə onda bu cür ekstraktlar, adətən, ayırıcı qıfda qələvi və ya turş məhlullarla, sonra isə su ilə yuyulur. Həmişə yadda saxlamaq lazımdır ki, ekstraktları karbonatlı məhlullarla yuduqda karbon qazı ayrılması nəticəsində ayırıcı qıfda yüksək təzyiq yarana bilər. Bunun qarşısını almaq üçün yuyulma prosesində ayırıcı qıfı tez-tez atmosferlə əlaqələndirmək lazımdır.

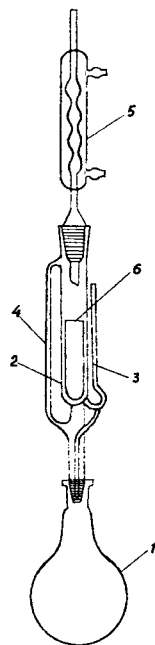
Yuyulmadan sonra ekstraktlar adətən uyğun quruducularla qurudulur.

Yaxşı həllolan maddələr məhluldan çətinliklə çıxarılır. Belə hallarda ekstraksiya daima işləyən ekstraktorlarla aparılır.

Bərk maddə qarışıqlarının ekstraksiyası. Bərk maddə qarışıqlarından lazım olan məhsulu çıxarmaq (ayırmaq) üçün bəzən həmin qarışığı uyğun həlledici ilə qarışdırır, alınmış məhlulu süzür və axtarılan maddəni oradan ayırırlar. Otaq temperaturunda aparılan bu növ ekstraksiya matserasiya, qızdırmaqla aparıldıqda isə dikerləşmə adlanır. Dikerləşmə adətən əks soyuduculu kolbada aparılır. Əgər matserasiya və ya dikerləşmə diqqətlə əzilmiş qarışıqla aparılarsa, onda ekstraksiya dərəcəsi yüksəlir.

Çətin həllolan birləşmələri çıxarmaq lazım olan hallarda Sokslet (şək. 48) aparatı və ya avtomatik işləyən digər ekstraktor növləri tətbiq edilir. Belə ekstraktorlarda ekstraksiya olunan qarışığın bir neçə dəfə işlənməsi nisbətən az miqdarda həlledici sərf edilməklə aparılır.

Bərk maddələrin qurudulması. Süzülmə zamanı süzgəcdə qalan



Şəkil 48. Sokslet aparatı:

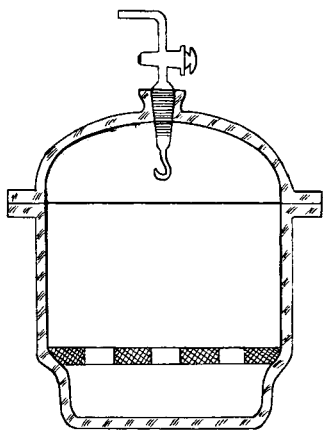
- 1) kolba; 2) ekstrator;
- 3) ekstrakt axın üçün boru; 4) buxaraparıcı boru;
- 5) soyuducu; 6) maddə doldurulan giliz.

çöküntüdə həmişə müəyyən miqdarda həlledici qalır. Onu çöküntüdən qurutmaqla kənar etmək olur. Qurutma müxtəlif üsullarla aparılır. Hansı üsuldan istifadə edilməsi qurudulan maddənin fiziki və kimyəvi xassəsindən asılıdır. Quruma prosesi zamanı yəqin ki, maddə parçalanmamalı və ya hər hansı kimyəvi çevrilməyə məruz qalmamalıdır. Bundan başqa qurutma üsulunun seçilməsi, onun nəmliyinin nə dərəcədə tam kənar edilməsi ilə də müəyyən olunur.

Bərk maddələri havada otaq temperaturunda və qızdırmaqla quruducu şkaflarda qurutmaq olur. Otaq temperaturunda bərk maddələr hər şeydən əvvəl çini və gildən hazırlanmış nimçələrdə və ya süzgec kağızı üzərində qurudulur. Quruducu şkaflarda bərk maddələr saat şüşəsində, çini kasalarda və ya bükslərdə qurudulur. Bu zaman quruducu şkafta temperatur, qurudulan maddənin ərimə temperaturundan xeyli dərəcədə aşağı olmalıdır. Quruducu şkaflarda kağız üzərində qurutmaq qəti qadağandır, çünki bu zaman maddə kağız lifləri, kağız yanıqları ilə çirklənə bilər və bundan başqa quruma zamanı ola bilər ki, maddənin xeyli hissəsi kağıza hopsun. Temperatur nə qədər yüksək olarsa, qurutma bir

o qədər tez olur. Bir çox üzvi birləşmələr yüksək temperaturda parçalanır və havada oksidləşirlər. Belə birləşmələr vakuüm yaradılan quruducu şkaflarda qurudulur. Hazırda qurutmaq üçün ultrabənövşəyi lampalar geniş tətbiq edilir.

Qurutmanı, qovulan həlledicinin buxarlarını uducu maddələrin iştirakı ilə aparmaq olduqca müvəffəqiyyətlidir. Bu məqsəd üçün eksikatorlar və o cümlədən, vakuüm eksikatorlar geniş tətbiq edilir (şək. 49).



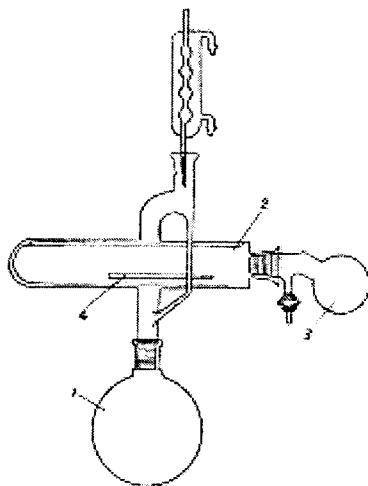
Şəkil 49. Vakuüm eksikator.

Qurudulan maddənin, o cümlədən, qovulan həlledicinin xassələrindən asılı olaraq, eksikatorlar bu və ya digər maddələrlə təchiz olunurlar. Spirt və ya su buxarlarının udulması üçün NaOH, CaCl₂, fosfor 5-oksidi və sulfat turşu-

su tətbiq olunur. Axırını iki quruducu ketonların susuzlaşdırılmasında istifadə edilir. Vakuüm eksikatoru təkə sulfat turşusu ilə doldurmaq olmaz. Quruducu maddə kimi sulfat turşusundan istifadə etdikdə eksikatorun aşağı hissəsi keramika və ya şüşə halqalarla doldurulur (Rəşiq halqası). Bununla sulfat turşusunun «sıçrama» imkanı azalır və onun qaz mühiti ilə toxunma səthi artır. Turşu xassəli qaz halında olan maddələrin və buxarların udulması üçün eksikatora kasada kalium hidroksid qoyulur. Əgər quruma prosesi zamanı karbohidrogenləri qovmaq lazım gələrsə, onda silindrik eksikatorun divarları boyunca parafin hopdurulmuş süzgəc kağızı yerləşdirilir. Eksikatorlar həmçinin seolit və silikagellə təchiz olunurlar.

Eksikatorun havanı sordurmaqdan əvvəl, onu məhraba və ya parça materialı ilə basdırmaq lazımdır ki, eksikatorun parçalanması hallarında xoşa gəlməyən hadisə baş verməsin. Sonra qazaparan boru rezin vakuüm-şlanq vasitəsilə vakuüm xəttinə birləşdirilir və ehtiyatla kranı açırlar. 5-10 dəqiqədən sonra kranı bağlayır və qazaparan boru vakuüm xəttindən ayrılır. Eksikatoru atmosferlə birləşdirmək üçün kranı ehtiyatla açırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, eksikatorun içərisində yerləşən qazaparan boru qatlanmış halda olmalıdır və kapilyar ucu qapağa doğru əyilməlidir ki, havanın sorulduğu və atmosferlə birləşdirildiyi zaman qurudulan maddə dağılmasın.

Yüksək temperaturda vakuüm altında qurutmaq üçün «naqan» quruducudan istifadə etmək olduqca əlverişlidir (şək. 50). Kolbaya (1) maye tökülür, onun buxarı ilə qurudulan maddə qoyulan quruducunun gövdəsi (2) qızdırılır. 3-cü kolbada



Şəkil 50. «Naqan» quruducu:

1) maye üçün kolba; 2) quruducunun gövdəsi; 3) qurudulan maddə üçün kolba; 4) qayıqçıq.

quruducu maddə (adsorbent) yerləşdirilir.

Mayelərin qurudulması. Kimya laboratoriyalarında işlədilən həlledicilərin tərkibində cüzi miqdarda su olur. Üzvi birləşmələrin məhlullarını distillə etməzdən əvvəl, onları sudan təmizləmək lazımdır. Çünki qızdırma zamanı məhlulda su qalarsa onda distillə olunan maddənin parçalanmasına səbəb ola bilər. Bundan başqa distillə zamanı məhlulda suyun qalması yeni fraksiyanın əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, bu da əsas maddənin itgisi deməkdir. Ona görə də hər bir kimyaçıya çox vaxt üzvi mayeləri qurutmaq lazım gəlir.

Üzvi həlledicilərdə həll olan suyu, quruducu maddələrin iştirakı ilə qurutmaq üsulu geniş yayılmışdır. Quruducu maddələrə əsas tələb ondan ibarətdir ki, onlar həlledicilər və onlarda həll olan maddələrlə qarşılıqlı təsirdə olmamalıdırlar. Quruducu maddələrin hamısı eyni effektiv deyildirlər. Onların seçilməsində bu keyfiyyət mütləq nəzərə alınmalıdır. 2-ci cədvəldə müxtəlif üzvi birləşmələrin qurudulması zamanı tətbiq olunan müxtəlif quruducu maddələr haqqında məlumat verilir.

Cədvəl 2

Qurutmaq üçün tətbiq olunan maddələr.

Quruducu maddələr	Quruması mümkün olan maddələr
P_2O_5	Karbohidrogenlər, halogen törəməli birləşmələr, karbonsulfid
Natronlu əhəng	Aminlər, sadə efirlər
$NaOH$, KOH	Aminlər, sadə efirlər, karbohidrogenlər
K_2CO_3	Ketonlar, aminlər, spirtlər
Na	Karbohidrogenlər, sadə efirlər, üçlü aminlər
$CaCl_2$	Karbohidrogenlər, ketonlar, sadə efirlər, alifatik və aromatik halogen törəməli
Na_2SO_4 $MgSO_4$	Aldehidlər, ketonlar, turşular, halogen törəməli, sadə və mürəkkəb efirlər, turş və qələvi quruducuların təsiri ilə dəyişən maddələrin məhlulları

Ən effektiv quruducu maddə fosfor 5-oksidi, natrium, natrium hidroksid, kalium hidroksid və sulfat turşusudur.

Qurudulan maye yastıdıb kolbaya tökülür və üzərinə quruducu maddə əlavə edilir. Əgər quruma prosesi zamanı qaz halında maddə ayrılmayırsa, onda kolbanın ağzı tıxacla bağlanır, əks halda isə kalsium-xlorid borulu tıxac qoyulur. Müəyyən vaxtlarda kolba çalxalanır. Qurutma bir neçə saatdan bir neçə günə kimi davam edə bilər. Bəzi hallarda qurudulmanı sürətləndirmək üçün mayeni, quruducu maddə ilə birlikdə əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş yumrudib kolbada qızdırırlar. Əlbəttə, bu zaman heç bir ara-

lıq reaksiya getməməlidir. Qurutma qurtardıqdan sonra maye süzülür və ya dekantasiya etməklə boşaldılır və distillə edilir.

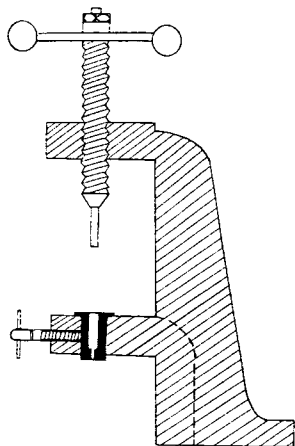
Natrium metalı ilə qurudulma zamanı onu xüsusi presdə (şək. 51) məftil halında sıxıb çıxarır və oradan birbaşa maye olan kolbaya daxil edirlər. Natrium metalı parçası presə qoyulmamışdan əvvəl üz qabığı bıçaqla kəsilir. (qoruyucu eynək və əlcəklə işləməli). İşin axırında pres spirt, sonra isə su ilə yuyulur.

Su ilə azeotrop qarışıq verən mayələrin qurudulması distillə yolu ilə də aparıla bilər. Məsələn, tərkibində

bir az su olan benzola distillə edildikdə, əvvəlcə (69,3° qaynayan) azeotrop qarışıq qovulur (29,6% su və 70,4% benzol), su tam çıxarıldıqdan sonra benzol qovulmağa başlayır (qayn. tem. 80,3°C). Bu üsulla benzolun homoloqları, karbon 4-xlorid, benzin və s. qurudulur.

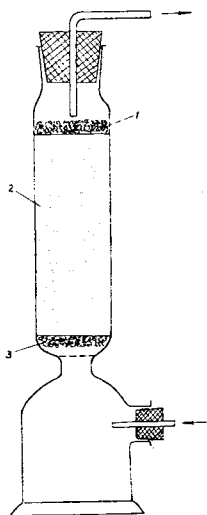
Qazların qurudulması. Balonda gətirilən və bilavasitə laboratoriyada alınan qaz halında olan maddələrin tərkibində su buxarları və başqa uçucu mayələr olur.

Əgər onlarla reaksiyaya girmirsə, qazların qurudulması üçün sulfat turşusundan istifadə etmək əlverişlidir. Bərk quruduculardan fosfor 5-oksidi (turş və neytral qazlar üçün) və natronlu əhəng



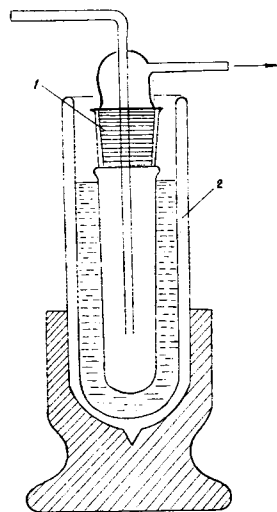
Şəkil 51. Natrium üçün pres.

(qələvili və neytral qazlar üçün) tətbiq edilir. Qazların mayelərlə yuyulması zamanı işlənən qablar haqqında yuxarıda (bax səh. 17) danışmışdıq. Bərk quruducu maddələr kolonlara (şək. 52) və ya qablara (bax şək. 13) yerləşdirilir. Bərk quruducuların kolonda yapırılmaması üçün, onu azbest lifləri, şüşə pambıq və ya pemza ilə qarışdırırlar.



Şəkil 52. Qurudulan maddənin kolonu:

1) şüşə pambıq; 2) adsorbent.



Şəkil 53. Soyuducu tutucu:

1) tutucu; 2) düar qabı.

Aşağı temperaturda qaynayan qazların su buxarlarını və başqa mayeləri soyuducu tutucularla dondurmaq yolu ilə çıxarmaq olar (şək. 53). Belə tutucular yağ nasosuna qoşulmuş vakuüm xətti ilə birləşdirilir.

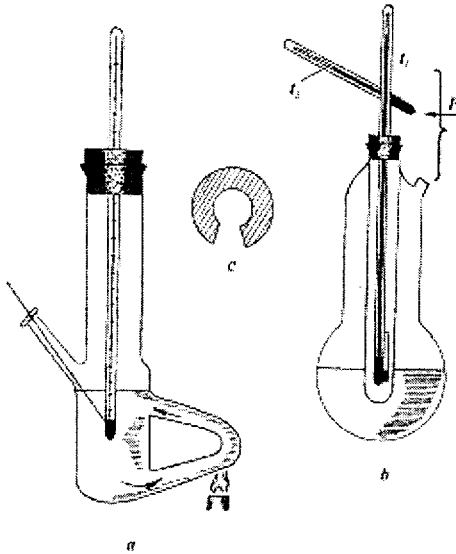
Üzvi birləşmələrin bir neçə sabitlərinin təyin edilməsi

Kapilyarda ərimə temperaturunun təyini. Bir neçə milliqram maddə sərf olunmaqla kapilyarda ərimə temperaturunun təyin edilməsi olduqca əlverişlidir. Ərimə temperaturunu təyin etmək üçün lazım olan kapilyar 10-12 mm diametrli, quru və təmiz şüşə borulardan hazırlanır. Kapilyar 0,8-1 mm diametrində nazik di-

varlı və bir tərəfi bağlı olmalıdır. Diqqətlə qurudulmuş və narin əzilmiş maddə kapillyarın açıq ucu tərəfdən doldurulur. Maddənin kapillyarın dibinə getməsi və sıxlaşması üçün onu 50-60 sm uzunluğunda vertikal qoyulmuş şüşə borudan bir neçə dəfə aşağı salmaq lazımdır. Kapilyarda sıxlaşdırılmış maddənin hündürlüyü 2 mm-ə yaxın olmalıdır.

Ərimə temperaturunu təyin etmək üçün silikon yağı, dibutil-ftal, sulfat turşusu və qliserin doldurulmuş qurğu tətbiq olunur. Termometri bərkitmək üçün bir tərəfi kəsilmiş tıxacdan istifadə edilir. Nəzərə almaq lazımdır ki, içərisində sulfat turşusu olan qurğunu 250°C qızdırmaq olar.

İki divarlı qurğular da geniş yayılmışdır. Bu tip qurğulardan biri şəkil 54-də verilmişdir. Bu cür qurğularda kapilyar, termometrə rezin halqa ilə birləşdirilir. Maddə ilə doldurulmuş kapillyarın aşağı ucu termometrin civə olan kürəciyinin ortasında dayanmalıdır.



Şəkil 54. Ərimə temperaturunu təyin etmək üçün cihazlar (a, b) və termometr üçün tıxacın kəsiyi (c).

Ərimə temperaturunun təyin edilməsi zamanı termometr, qızdırılan mayeyə tam salınmadığına görə, onun göstərdiyi tem-

peraturun düzəlişə ehtiyacı olur. Termometrin göstərdiyi temperatura əlavə düzəliş aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$\Delta t = Kh(t_1 - t_2)$$

K-əmsalı şüşənin növündən və termometrin tipindən asılı olaraq dəyişir. h-qızdırılmamışdan əvvəl civə sütununun hündürlüyü (dərəcələrlə); t_1 - termometrin göstərdiyi dərəcə; t_2 - xarici mühitin temperaturu (başqa termometrlə, termometrin orta hissəsinə söykədilməklə təyin edilir.)

0° -dən 150° -C-dək normal şüşə üçün K-əmsalının qiyməti 0,000158; 200° C-də 0,000159; 205° C-də 0,000161; 300° C-də 0,000164-ə bərabərdir. 250° C-də yuxarı temperaturda əriyən maddənin ərimə temperaturunu içərisində maye olmayan ikidivarlı qurğularda və ya 6 hissə sulfat turşusu və 4 hissə susuz kalium-sulfat doldurulmuş cihazlarda təyin etmək olar. Bu qarışıqın ərimə temperaturu 100° C-dir, 350° C-yə qədər qızdırmaya tab gətirir. Ərimə temperaturu təyin edilən zaman əvvəlcə qızdırma dəqiqədə $4-6^{\circ}$ C, ərimə temperaturuna yaxınlaşdıqda isə dəqiqədə $1-2^{\circ}$ sürətlə aparılır. (*Sulfat turşusu ilə doldurulmuş qurğularda ərimə temperaturunu təyin etdikdə mütləq qoruyucu eynək və ya maska taxmaq lazımdır*).

Ərimə temperaturu təyin edildikdə kapilyarda maye fazanın əmələ gəlməsi maddənin ərimə temperaturunu xarakterizə edir. Mütləq ərimənin başlanması və onun qurtarmasını müəyyən etmək lazımdır. Bu interval ərimə temperaturunu xarakterizə edir. Təmiz maddələr üçün bu interval $0,5^{\circ}$ C-dən çox olmur. Maddənin tərkibində qarışıqların olması onun ərimə temperaturunun aşağı olmasına səbəb olur və interval böyük olur.

Bir çox üzvi maddələr əridildikdə parçalanırlar, bu da maddənin qaralması və qaz halında çıxan məhsullara parçalanması ilə müşayiət olunur. Adətən parçalanma temperaturu dəqiq deyildir və onun qiyməti cihazın qızdırılma sürətindən asılıdır. Ona görə də ola bilər ki, parçalanma temperaturu həmişə düzgün əks etdirilməsin. Bir neçə üzvi maddələr bərk haldan maye hala keçdikdə xarakterik keçid nöqtəsinə malik olurlar, ona görə də şiddətlə

qızdırma zamanı kömürləşirlər.

Sındırma əmsalının təyin edilməsi. Sındırma əmsalı həmin maddəyə xas olan ən xarakterik fiziki sabitlərdən biridir. Onun kəmiyyəti, təyin edilmə zamanı temperaturun dəyişməsi və işıq dalğası uzunluğundan asılı olaraq dəyişir. Bir qayda olaraq sındırma əmsalının qiymətini, natriumun sarı dalğa xətti uzunluğuna uyğun dalğa xəttində D ($\lambda=589,3$ nm) tapırlar. n_D^{20} işarəsi onu göstərir ki, sındırma əmsalı D xətti üçün 20°C -də təyin edilmişdir. Maye üzvi maddələrdə sındırma əmsalı 1,3-dən 1,8-dək dəyişə bilər. Mayelərin sındırma əmsalı refraktometrə təyin edilir. Məsələn, УРФ-22 markalı universal laboratoriya refraktometridən istifadə edilir.

Sındırma əmsalının təyin edilməsi maddələrin eyniləşdirilməsi üçün xüsusilə də onların təmizliyinin sübut edilməsi və məhlulların qatılığını təyin etmək üçün aparılır. Sındırma əmsalının qiyməti maddənin əsas xassəsi olan molekulyar refraksiya kəmiyyətinin tapılmasında istifadə edilir:

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

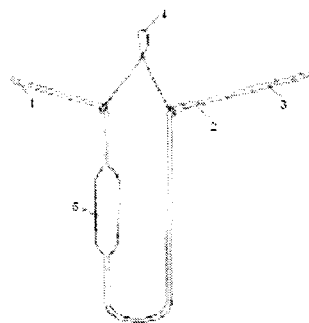
M - molekul kütləsi;

d - sıxlıq.

Ostvald piknometri ilə mayelərin

sıxlığının təyin edilməsi. Ostvald piknometri mayelərin sıxlığını təyin etmək üçün ən əlverişli cihazdır (şək. 55). Piknometr üç hissədən ibarətdir. Bir qayda olaraq onları adətən «buruncuq», «kürəcik» və «quyruqcuq» adlandırırlar. Buruncuq və quyruqcuğun daxili diametri 0,3-0,5 mm olan kəpilyar borudur. Quyruqcuq nişanlanmış olur (tarım çəkilməklə).

Maye piknometrə aşağıdakı



Şəkil 55. Ostvald piknometri:

- 1) buruncuq; 2) nişan; 3) quyruq;
4) məftil ilgək; 5) kürə.

kimi doldurulur: piknometrin quyruqcuğu su nasosuna birləşdirilir və buruncuqdan tədqiq olunan maye o qədər sordurulur ki, mayenin menisk xətti quyruqcuqdakı nişandan bir az keçmiş olsun. Sonra piknometr lazım olan temperaturda termostatlaşdırılır və süzgəc kağızı parçasını buruncuğa toxundurmaqla mayenin menisk xətti «nişanla» bərabərləşdirilir. Piknometr tərəzidə çəkilib və mayenin kütləsi hesablanır. Sıxlıq aşağıdakı formula ilə təyin edilir:

$$d = \frac{P - P_b}{S}$$

P – tədqiq olunan maye ilə birlikdə piknometrin çəkisi;

P_b – boş piknometrin çəkisi;

S – piknometrin su ədədi.

Piknometrin su ədədi onun miqdarca 40°C-də nişanlanmış xətinə qədər 1q/sm³ sıxlığında doldurulmuş suyun ədədi qiymətə çəkisinə bərabər həcmidir. Çox dəqiq ölçmələr üçün boş piknometrdə hava kütləsinin çəkisi də nəzərə alınır.

Üzvi həlledicilər və onların təmizlənməsi

Üzvi kimya laboratoriyalarında sintezlərin aparılmasında, reaksiya məhsullarının təmizlənməsi və maddələrin fiziki xassələrinin öyrənilməsində üzvi həlledicilər geniş tətbiq edilir. Həlledicilərin işlədilmə sahəsindən asılı olaraq onların təmizliyinə tələbat da müxtəlifdir. Həlledici kimi fərdi və ya qarışıq maddələr (benzin, petroleyn efiri və b.) istifadə edilə bilirlər. Yuxarıda göstəriləyi kimi su qarışığı olmayan həlledicilər mütləq həlledicilər adlanır (mütləq spirt, mütləq efir və s.). Aşağıda bir neçə həlledicilərin xassələri, təmizlənmə üsulları və mütləqləşdirilməsi göstərmişdir.

Petroleyn efiri (Qayn. temp. 30-80°C). Doymuş karbohidrogenlər qarışığıdır. Daha məhdud fraksiyalar lazım olan hallarda petroleyn efiri fraksiyalı distillə edilir. Petroleyn efirində qarışıq kimi doymamış karbohidrogenlər ola bilər. Onları kənar etmək üçün petroleyn efiri az miqdarda sulfat turşusu və ya oleumla, son-

ra isə kalium-permanqanatın sulfat turşusu ilə turşulaşdırılmış məhlul qarışdırılır. Bundan sonra karbohidrogen təbəqəsi diqqətlə su ilə yuyulur, əvvəlcə kalium-xloriddə, sonra isə natrium metalı ilə* qurudulur və distillə olunur (şək. 56).

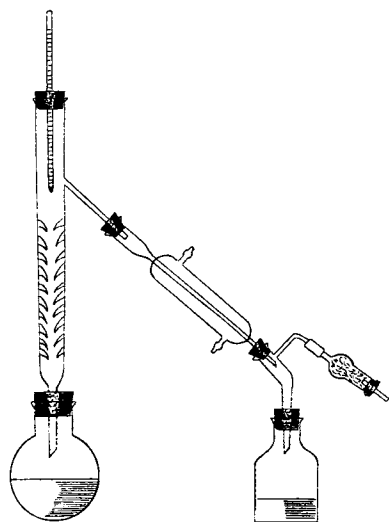
Benzol (Qayn. temp. $80,1^{\circ}\text{C}$; ər. temp. $5,5^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 879$; $n_d^{20} = 1,5010$). Satışda olan benzolun tərkibində $0,15\%$ -ə qədər tiofen ola bilər (TŞ 5955-68). Xromatoqrafiya üçün TŞ-22P-15-69-a uyğun benzol tətbiq olunur.

Benzol su ilə $69,25^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan və tərkibində $91,17\%$

benzol olan azeotrop qarışıq əmələ gətirir. 20°C -də benzolda suyun həll olması $0,06\%$ təşkil edir. Nəm benzolun distilləsi zamanı distilatın 10% -i yığıldıqdan sonra susuz benzol gəlməyə başlayır. Axırncı benzol fraksiyası natrium metalı üzərində saxlanılır.

Benzol tezalışan mayedir; alışma temperaturu- 11°C -yə bərabərdir. Benzol buxarları hava ilə 54°C temperaturu olan öz-özünə alışan partlayıcı qarışıq əmələ gətirir. Benzol zəhərli dir. Dəriyə düşdüüyü zaman sorulur və zəhərlənmə verir. Xüsusən buxarları ilə tənəffüs etdikdə güclü zəhərlənmə, hətta ölümlə nəticələnə bilən hadisə də baş verə bilər.

Xloroform (Qayn. temp. $61,2^{\circ}\text{C}$; $d_4^{15} = 1,4985$; $n_D^{20} = 1,4455$). Satışda olan xloroformun tərkibində, oksidləşmə zamanı əmələ gələn fosgeni birləşdirmək üçün etil spirti olur (TŞ 3160-51). Oksidləşmənin qarşısını almaq üçün xloroform tünd qablarda saxlanılır. Təmizləmək üçün xloroformu qatı sulfat turşusu ilə qarışdırır, su ilə yuyur, kalsium-xlorid üzərində qurudur və distillə edirlər.



Şəkil 56. Susuzlaşdırılmış həlledici üçün distillə qurğusu.

* Həlledicilərin mütləqləşdirilməsi üçün natrium bir qayda olaraq məftil halında tətbiq edilir.

100 ml xloroforma 5 ml qatı sulfat turşusu götürülür.

Su və spirt ilə xloroform 55,5°C temperaturda qaynayan azeotron qarışıq əmələ gətirir. Bu qarışıqın tərkibində 3,5% su və 4% spirt olur. ***Xloroformun natrium metalı ilə təmasda olması partlayışla nəticələnir!***

Xloroform narkotik təsirə və nisbətən yüksək toksiki xassəyə malikdir.

Karbon-4-xlorid (TŞ 5827-68, Qayn. temp. 76,8°C; $d_4^{20} = 1,50$; $n_D^{20} = 1,4603$). Karbon 4-xloridi azeotron distillə ilə susuzlaşdırmaq olar. Azeotrop qarışıqın tərkibində 4,1% su olur və 66°C-də qaynayır. Su (4,3%) və etil spirti (9,7%) qarışıqından ibarət güclü azeotrop qarışıq 61,8°C-də qaynayır.

Karbon 4-xloridin natrium metalı ilə təmasda olması nəticəsində partlayış baş verir! Karbon 4-xlorid tezalışmayan və yanmayan həlledici kimi tətbiq edilir. O, xloroforma nisbətən az narkotik təsirə malikdir, lakin toksiki xassəcə ondan üstündür. Baş ağrısına, qıc olmaya, huş itməsinə və böyrək və qaraciyərin ağır zədələnməsinə səbəb olur.

Dietil efiri (efir, kükürd efiri) (Qayn. temp. 34,6°C; $d_4^{20} = 0,7193$; $n_D^{20} = 1,3527$). Satışa buraxılan efinin tərkibində qarışıq kimi su, spirt, asetaldehid və qablaşdırmanın səliqəliliyindən, saxlama müddətindən asılı olaraq az və ya çox miqdarda əmələ gələn partlayıcı polimer peroksidlər ola bilər. İşıqda efinin hava oksigeni ilə oksidləşməsi sürətlənir və beləliklə, efinin tərkibində peroksid birləşmələrin miqdarı artır. Peroksidlərin aşkar edilməsi üçün bir neçə millilitr efiri bərabər həcmdə götürülmüş duru HCl turşusu ilə turşulaşdırılmış 2%-li kalium-yodid məhlulu ilə qarışdırılıb çalxalanır. Peroksidlərin olması zamanı efir təbəqəsi qonur rəng alır, nişasta əlavə etdikdə isə göyərir.

Peroksidlərin parçalanması üçün ayırıcı qıfda, efir az miqdarda sulfat turşusu ilə turşulaşdırılmış və təzə hazırlanmış 5%-li dəmir kuporosu məhlulu ilə qarışdırılır. Efir həmçinin aktivləşdirilmiş aliminium-oksit olan kolonlardan keçirilməklə də peroksidlərin xeyli miqdarından təmizləyə bilər. 700 ml efiri təmizləmək üçün 82 q aliminium-oksit kifayət edir.

Efiri distillə etməzdən əvvəl onun tərkibindəki peroksidləri mütləq parçalamaq lazımdır, çünki distillə zamanı xüsusilə də axıra kimi qovulduqda, peroksidlər partlaya bilərlər. 100 q efirdə 6,59 q su, 100 q suda isə – 1,47 q efir həll olur. Efir su ilə 34,15°C-də qaynayan və tərkibində 1,26% su olan azeotrop qarışıq əmələ gətirir. Ona görə də efiri distillə etmək yolu ilə susuzlaşdırmaq mümkün deyildir.

Mütləq efir almaq üçün tərkibində peroksid olmayan efir bir neçə dəfə doymuş kalsium-xlorid məhlulu ilə qarışdırılır (11 efirə 200 ml məhlul əlavə edilir) və susuz kalsium-xlorid olan (mütləqləşdirilən efirin 10% çəkisi qədər) tünd qaba doldurulur və mantar tıxacla ağzı bağlanır. 2-3gündən sonra efir, nazik kəsilmiş metalik natrium üzərində (efir çəkisinin 0,5-1%-i qədər) qurudulmaq üçün quru qaba süzülür. Efir tökülən qabın ağzı kalsium-xlorid borulu mantar tıxacla bağlanır. Natrium üzərində qurudulmuş efir bir neçə parça təzə kəsilmiş natrium iştirakı ilə distillə edilir (qəbuledici nəmədən qorunmalıdır (şək. 56)). Mütləq efir az miqdar natrium üzərində ağzı kalsium-xlorid borulu mantar tıxacla bağlanmış tünd qablarda saxlanır.

Laboratoriya məşğələlərində efir çox geniş tətbiq edilir. Onda üzvi birləşmələrin polyar və qeyri-polyar bir çox sinifləri yaxşı həll olurlar. Efirdən üzvi maddələrin ekstraksiyası üçün, o cümlədən, sulu məhlullardan ekstraksiya etmək üçün istifadə edilir. Aşağı temperaturda qaynadığına görə onun məhlulundan nəinki bərk maddələri, həmçinin maye birləşmələri də asan ayırmaq olur.

Efir qələvi və qələvi metalların təsirinə qarşı davamlıdır. O, müxtəlif sintezlərdə həlledici kimi, o cümlədən, metalüzvi birləşmələr vasitəsilə sintezlərin aparılmasında geniş tətbiq edilir. Belə hallarda prosesin düzgün aparılması zamanı reaksiya kütləsində istiliyin düzgün yayılmasını efirin qaynaması və onun əkssoyuducudan geri qayıtması hesabına təmin etmək olur.

Efir çox asan alovlanır. Onun alışma temperaturu – 41°C-yə bəbərabərdir. Efir buxarları havadan ağırdır və onunla alışma temperaturu 164°C-yə bərabər olan partlayıcı qarışıq əmələ gətirir. Bədbəxt hadisələr olmaması üçün efirlə işləyərkən təhlükəsizlik texnikasına riayət etmək lazımdır. Çoxlu miqdarda efirlə işlə-

mək olmaz. Qovulma zamanı bir qəbulediciyə 300 ml-dən artıq efir toplamaq məsləhət görülmür. Efir zəhərli və onunla işləyən zaman çalışmaq lazımdır ki, buxarları tənəffüs yollarına daxil olmasın.

Tetrahidrofuran (Qayn. temp. 66°C ; $d_4^{20} = 0,8880$; $n_D^{20} = 1,4070$). TŞ 8P-121-68 uyğun olaraq istehsal olunur. Su ilə istənilən nisbətə qarışa bilir. Efir kimi tərkibində partlayıcı peroksid birləşmələri ola bilər. Onların parçalanması üçün tetrahidrofuran mis-1-xloridlə (tetrahidrofuran kütləsinin 0,4%-i qədər) qaynadılır. Tetrahidrofuran mütləqləşdirilmək üçün bərk kalium hidroksid ilə qarışdırılır. Kalium hidroksid elə miqdarda götürülür ki, təbəqələşmiş maye faza 50% qələvi məhlulundan ibarət olsun. Məhlulu ayırır və tetrahidrofuranı kalium hidroksidlə (tetrahidrofuran kütləsinin $\frac{1}{7}$ hissəsi qədər) bir saat qaynadılır. Distillə edildikdən sonra tam quruması üçün natrium metalı üzərində saxlayırlar. Tetrahidrofuranı, həmçinin iki gün kalsium-oksidlə qaynatmaqla da mütləqləşdirmək olar.

Tetrahidrofuran müxtəlif reaksiyaların aparılmasında həlledici kimi, xüsusilə metalüzvi birləşmələr vasitəsilə sintezlərdə və litiumalüminiumhidridlə reduksiya zamanı geniş tətbiq edilir.

Tetrahidrofuran tezalışandır. Onun alışma temperaturu -20°C -yə bərabərdir, havada buxarlarının öz-özünə alışma temperaturu 465°C -yə bərabərdir.

Etil spirti (Qayn. temp. $78,33^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,789$; $n_D^{20} = 1,3616$). Tərkibi 95,6% etanol və 4,4% sudan (TŞ 19P-39-69) ibarət olan və $78,17^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan azeotrop qarışıq rektifikat halında geniş istifadə olunur. Spirtin tərkibindəki suyun miqdarını, sıxlığına görə uyğun cədvəldən istifadə edərək təyin edirlər. Rektifikat həlledici kimi bir sıra sintezlərin aparılmasında və üzvi birləşmələrin kristallaşdırılmasında tətbiq edilir.

Sənaye miqyasında mütləq spirt (99,5%-li) rektifikatın benzolla birlikdə distillə edilməsilə alınır (TŞ 5962-67). Bu zaman tərkibi 18,5% spirt, 74,1% benzol və 7,4% sudan ibarət olan və $64,85^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan azeotrop qarışıq qovulur. Laboratoriya şəraitində rektifikatın qurudulmasını, onu kalsium-oksidlə birlikdə 6 saat qaynatmaq yolu ilə də aparmaq olar (1 litr rektifikata,

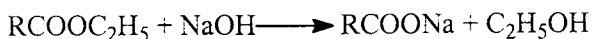
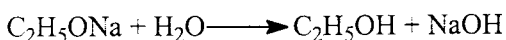
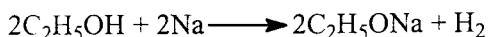
elektrik sobasında 2 saat müddətində közərdilmiş 250 q texniki kalsium oksid götürülür). Bu zaman yenə də mütləq spirt alınır.

Spiritin susuzlaşmasını maqnezium təsiri ilə aşağıda göstərilən çevrilmələrlə də aparmaq olur:



Kalsium-xloridli boru ilə təchiz edilmiş əkssoyuduculu kolbaya 5 q maqnezium yonqarı yerləşdirilir, üzərinə 75-100 ml 99-99,5%-li spirt və 0,5 q yod əlavə olunur. Qarışıq ekzotermik reaksiya başlayana qədər qızdırılır. Qaynama qurtardıqdan sonra, kolba maqnezium tam həll olunub qurtarana kimi qızdırılır. Sonra 900 ml 99-99,5%-li spirt əlavə edilir, 30 dəqiqə qaynadılır və distillat nəmdən qorunmaqla mütləq spirt distillə edilir (birinci 20-25 ml distillatı atmaq lazımdır). Bu üsulla 99,95%-li 79,3°C qaynayan spirt almaq olur. Bu cür spirt çox hiqroskopikdir.

Spiritin mütləqləşdirilməsini həmçinin onu natrium metalı və nisbətən yüksək temperaturda qaynayan və asan hidroliz olunan etil efirləri iştirakı ilə qızdırmaqla da aparmaq olar:



Kalsium-xlorid borulu əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş yumru-dib kolbaya 1 litr 99,5%-li spirt tökülür və üzərinə oksid təbəqəsindən təmizlənmiş 7 q natrium əlavə edilir. Natrium həll olunduqdan sonra 27,5 q dietilftalat əlavə edilir və 2 saat müddətində reaksiya qarışığı qaynadılır. Sonra distillat diqqətlə nəmdən qorunmaqla sü hamamı üzərində qovulur (distillatın birinci 20-25 ml atılır). Alınmış spirtin tərkibində 0,05%-dən artıq su olmur.

Etil spirti asan alovlanır, alışma temperaturu 13°C-dir. Spirt buxarları hava ilə öz-özünə alışma temperaturu 404°C olan part-

layıcı qarışıq əmələ gətirir.

Aseton (Qayn. temp. $56,2^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,7908$; $n_D^{20} = 1,3591$), TŞ 2803-63 uyğun satışa buraxılır. Müxtəlif siniflərə məxsus üzvi birləşmələr və bir neçə qeyri-üzvi duzlar asetonda yaxşı həll olunurlar. Su ilə istənilən nisbətdə qarışa bilir. Asetondakı suyu kənar etmək üçün o potaşla qurudulur. Əgər asetonun tərkibində qarışıq kimi aldehidlər varsa, onda onların kənar edilməsi üçün asetona kalium-permanqanatla qızdırılır və ya gümüş-oksidi ilə işlənir. Bunun üçün 700 ml asetonun üzərinə 30 ml suda 3 q gümüş nitrat və 8 ml 10%-li natrium hidrokسيد məhlulu əlavə edilir, 10 dəqiqə müddətində çalxalandıqdan sonra aseton süzülür və distillə olunur.

Aseton tezəlişandır, onun alışma temperaturu 18°C -yə bərabərdir. Asetonun buxarları hava ilə öz-özünə alışma temperaturu 465°C - olan partlayıcı qarışıq əmələ gətirir.

Etilasetat (Qayn. temp. $77,1^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 0,9006$; $n_D^{20} = 1,3701$). MRTU6—096515- 7°C -ə uyğun satışa buraxılır. Etilasetatın saxlanması zamanı hidroliz nəticəsində ola bilər ki, onun tərkibində az miqdarda sirkə turşusu və etil spirti toplansın. Sirkə turşusunun kənar edilməsi üçün etilasetata az miqdarda natrium hidrokarbonat əlavə edilir. Bir neçə vaxtdan sonra çöküntü süzülür və filtrat kalsium-xloridin doymuş məhlulu ilə qarışdırılır və ya bir az su (500 q efirə 2 q su əlavə edilir) ilə distillə edilir. Spirt və su birinci fraksiyada qovulur.

Etilasetat tezəlişandır. Onun alışma temperaturu $+2^{\circ}\text{C}$ -yə bərabərdir. Etilasetatın buxarları hava ilə öz-özünə alışma temperaturu 40°C -yə bərabər olan partlayıcı qarışıq əmələ gətirir.

Laboratoriyada iş vaxtı təhlükəsizlik texnikası qaydaları və bədbəxt hadisə zamanı ilk yardım

İşə başlamazdan əvvəl hər bir kimya laboratoriyasında olan təhlükəsizlik texnikası, yanğına qarşı tədbirlər və bədbəxt hadisələr zamanı ilk yardım göstərməyə aid təlimatlarla tanış olmaq lazımdır. Üzvi kimya məşğələlərinin yerinə yetirilməsi zamanı tələbələrin əldə rəhbər tutacağı əsas müddəalar aşağıda verilmişdir.

1. Üzvi kimya laboratoriyalarında işləyən zaman həmişə yadda saxlamaq lazımdır ki, üzvi birləşmələr bu və ya digər ölçüdə zəhərli və partlayıcıdır. Ona görə də təmizliyə riayət etməli, diqqətli olmalı, maddənin dəriyə toxunmasına yol verməməli, üz və gözə əl vurmamalı. İş zamanı yemək yeməməli.

2. Laboratoriyada tam işləmək və işləyən cihazları müşahidəsiz qoymaq qəti qadağandır.

3. Reaktiv saxlanılan bütün bankalarda, şüşə qablarda və istənilən başqa qablarda onların adı göstərilməlidir. Naməlum reaktivdən istifadə etmək qəti qadağandır.

4. Çirkli qablarda heç bir təcrübə aparmaq olmaz. Qabları təcrübə qurtaran kimi yumaq lazımdır.

5. Nə isə qaynayan və ya hər hansı maye doldurulan qabın üzərinə əyilmək olmaz (xüsusən yeyici maddə). Sınaq şüşəsində mayələrin qaynadılması zamanı, onun ağzı laboratoriyada işləyən heç bir kəsə doğru yönəldilməməlidir.

6. Kimyəvi maddələrin tamamını yoxlamaq qəti qadağandır. Ancaq zəhərli olmadığına tam inam olan maddələri işləmək olar. Bu zaman dərin nəfəs almadan, qabın üzərinə əyilmədən əl hərəkəti ilə qaz və ya buxarları özünə doğru yönəltmək lazımdır.

7. Üzü yanıqdan qorumaq üçün üzvi şüşədən hazırlanmış şəffaf ekranlı qoruyucu maskalardan (ŞN-7), gözü qorumaq üçün isə qoruyucu eynəklərdən istifadə etmək lazımdır.

8. Kimyəvi qablar və şüşə ilə işləyən zaman şüşə qırıqları ilə yaralanmamaq üçün ehtiyatlı olmaq lazımdır. Nazik divarlı kimyəvi qabları açıq alov üzərində deyil, azbest toru üzərində qızdırırlar. Diqqət yetirmək lazımdır ki, alov qabın heç bir tərəfindən kənara çıxmasın, çünki qeyri-bərabər qızması nəticəsində qab çatlaya bilər. Maye ilə dolu kimyəvi stəkanları əlin biri ilə stəkanın altından tutmaqla, iki əllə qaldırmaq lazımdır.

9. Şüşə boruların iti kənarları qaz alovu üzərində əridilir. Kəsilmiş şüşə boruları sındıran zaman əli dəsmalla qorumaqla onları əymək yox, dartmaq lazımdır.

10. Şüşə borunu rezin tıxaca keçirdikdə borunu dəsmalla sarımaq, keçən tərəfə mümkün qədər yaxın tutmaq və onu itələməmək, su, vazelin və ya qliserinlə islatmaqla fırlatmaq lazımdır. Borunun ucunun kənarlarını əvvəlcədən əritmək lazımdır.

11. Ucları yapışdırılaraq bağlanmış borularla, avtoklavlarla, sıxılmış və mayeləşmiş qaz balonları ilə işləməyə başlamazdan əvvəl təhlükəsizlik texnikasına aid xüsusi təlimatla tanış olmaq lazımdır.

12. Qaz plitələri ilə işləyən zaman izləmək lazımdır ki:

a) qaz plitələri azbest və ya keramika altlıqları üzərində dayansın;

b) yaxınlıqda tezalışan maddələr olmasın;

v) alov qaz plitəsindən aralanmasın və onun içərisinə çəkilməsin. Axrncı halda qaz plitəsini söndürmək lazımdır, ancaq soyuyandan sonra yandırmaq;

q) alov hisli olmamalı, mavi-yaşılımtıl nüvəli olmalıdır. Lazım olmayan qaz plitəsini yanan halda, stolun üstündə saxlamaq olmaz.

13. Vakuüm-eksikatorndan havanı ancaq su nasosu ilə sordurmaq olar, bu zaman vakuüm-eksikatoru dəsmalla sarımaq və ya başqa materialla örtmək lazımdır. Vakuüm altında süzmək üçün həcmi 1 litrdən artıq olan kolbaları da (Bunzen kolbası) dəsmalla sarımaq lazımdır.

14. Vakuüm distilləyə başlamazdan əvvəl təhlükəsizlik texnikasına aid xüsusi təlimatla tanış olmaq lazımdır.

15. İş vaxtı sorucu şkaflın qapıcığını şkaflın iş yeri kəsiyinin $\frac{1}{3}$ hissəsindən artıq açmaq olmaz. Qapıcığı tam açılmış halda sorucu şkaflda işləmək və başını sorucu şkaflın içərisinə salmaq qəti qadağandır. Sorucu şkaflda alışma zamanı təcili ventilyasiyanı söndürmək və drossel klapanı bağlamaq, əks halda yangın ventilyasiya kanalı ilə yayıla bilər.

16. Şiddətli qaynamaqla müşayiət edilən turşu və ya qələvi məhlullarının tökülməsi, qələvi əriməsi və ya reaksiyaların aparılması ancaq sorucu şkaflarda ola bilər, şkaflın qapıcığı elə örtülməlidir ki, üz mümkün sıçramadan qoruna bilsin. Bu zaman qoruyucu eynək və ya qopuyucu şit (ŞH-7) taxmaq lazımdır.

17. İçərisində qatı turşu, qələvi və ammoniyak olan böyük şüşə qabları səbətlərdə və ya şəkəli yeşiklərdə saxlamaq lazımdır. Bu maddələri daşımaq və ya böyük qablardan kiçik qablara qıf vasitəsi ilə boşaltdıqda qoruyucu eynək, rezin əlcək, önlük və rezin çəkmədən istifadə etmək lazımdır.

18. İki mayeni qarışdırmaq lazım olduqda, qarışdırma zamanı çox sıxlığa malik olan maye, az sıxlığı olan maye üzərinə tökülür.

Qatı sulfat turşusu və nitrat turşusunun qarışdırılması zamanı və ümumiyyətlə əgər maddələrin qarışdırılması istilik çıxması ilə müşayiət olunursa, onda ancaq nazik divarlı şüşə və ya çini qablardan istifadə olunur.

19. Neytrallaşdırılmamış işlənmiş yeyici mayeləri tasa tökmək qəti qadağandır. Onları əvvəlcədən neytrallaşdırmaq və ya xüsusi qablara tökmək lazımdır.

20. Xlor, brom, kükürd qazı, azot oksidləri, hidrogen sulfid, fosgen buxarları zəhərli olan və pis iyənən bütün başqa maddələrlə işləyən zaman yaxşı işləməsinə əvvəlcədən yoxlamaqla sorucu şkafda işləmək lazımdır. Bu zaman şkafın qapıcığı elə bağlanmışdır ki, aşağıda bir az açıq qalsın. Bununla otaqdan havanın çıxması sürətlənir və zərərli buxarlar şkafdan otağa daxil olmur.

Zəhərli qazların ayrılması ilə müşayiət edilən qəza hallarına qarşı hər bir laboratoriyada bir neçə əleyhqaz olmalıdır.

21. Bromla işləyərkən yadda saxlamaq lazımdır ki, o selik qışalarına güclü təsir edən və çətin sağalan yanıq əmələ gətirən zəhərli maddədir. Bromla aparılan işlərin hamısı sorucu şkafda görülməlidir.

Bromu boşaldan zaman gözü onun buxarlarından qorumalı və rezin əlcək geymək lazımdır.

Preparator otağından bromu, ancaq şüşə tıxacla bağlanmış qalın divarlı qabda alırlar. Bromun damcı qıfına tökülməsi şüşə qıfdan istifadə edilməklə sorucu şkafda aparılır, bu zaman əvvəlcədən damcı kranı yağlanır və yaxşı işləməsi yoxlanılır.

Bromla yanma hallarında yanan yer spirtlə təmizənir və zərər çəkmiş həkim məntəqəsinə göndərilir.

22. Tezalısan mayelərlə aparılan bütün işlər ancaq sorucu şkafda aparılmalıdır. Bu zaman qonşuluqda açıq alov və şəkəyə birləşmiş qızdırıcı olmamalıdır. Belə mayeləri ancaq uyğun istilik daşıyıcısı ilə doldurulmuş hamamlarda qızdırmaq olar.

23. Efiri başqa iş stolunda qızdırılmış qaynar su ilə qızdırmaq olar. Efir buxarları havadan ağırdır, ona görə də yanğına, açıq alov olduqda isə partlayışa səbəb ola bilər.

Natrium metalı üzərində efirin qovulması zamanı distillə kolbasını su hamamında qızdırmaq olmaz; distilləni 50-60°C qızdırılmış qum hamamında aparmaq lazımdır.

Köhnə ehtiyatdan olan efirin qovulması zamanı partlayışın qarşısını almaq üçün, onlardan əvvəlcə peroksidli birləşmələri kənar etmək lazımdır.

24. Müxtəlif alışqan üzvi həlledicilərin tullantılarını, o cümlədən, su ilə qarışan həllediciləri kanalizasiyaya tökmək olmaz. Onları xüsusi ayrılmış qablara yığmaq lazımdır.

25. Natrium metalı ilə işləyən zaman diqqətlə izləmək lazımdır ki, stolun üstündə heç bir miqdarda su və su kranları da açıq olmasın. Natriumu quru ağ kağız üzərində eynək taxmaq və açıq əllə toxunmamaqla kəsmək lazımdır. İş qurtaran kimi natrium qalıqlarının hamısını kerosin olan bankaya yığmaq və preparatora təhvil vermək lazımdır. Natriumla iş aparılan qabları yumazdan əvvəl yoxlamaq lazımdır ki, az miqdarda da olsa natrium qalmış olmasın. Reaksiya qablarında qalmış kiçik qalıqlar spirtdə həll edilərək məhv edilir.

26. Bütün laboratoriyalarda qumla dolu yeşiklər, yanğınsöndürənlər və yanğına qarşı azbestli ədyal olmalıdır.

Yanğın baş verdiyi halda hər şeydən əvvəl yanan pilətləri söndürmək, yaxında yerləşən alışqan maddələri götürmək və sonra karbonat turşulu yanğınsöndürən, qum və ya yanğına qarşı ədyaldan istifadə edərək alovu söndürmək lazımdır. Alov üzərinə su tökmək olmaz, çünki çox hallarda yanğının genişlənməsinə səbəb olur. Əgər kimin paltarı yanırsa, onda onun üstünə yanğına qarşı ədyal, palto atmaq və heç bir vaxt zərər çəkənə qaçmağa imkan verməmək lazımdır, çünki bu ancaq alovu gücləndirə bilər.

Bədbəxt hadisə zamanı ilk yardım. Təhlükəsizlik texnikası qaydalarının pozulması bədbəxt hadisələrə gətirib çıxarır. I dərəcəli termiki yanq zamanı (qızarma, cüzi şişmə) yanan yeri spirtlə silmək lazımdır. II və III dərəcəli yanq zamanı isə steril sarğı qoymaq və ya yanan yeri təmiz parça ilə örtmək lazımdır. Yanmış ətrafları kip paltardan azad etmək lazımdır, çünki yanıqdan sonra şiş əmələ gələ bilər. Yanıq sahəsinin böyük olması zamanı zərər çəkəni uzandırmmaq lazımdır.

Turşu və ya qələvinin dəriyə düşdüyü vaxt yanan yeri 20-30

dəqiqə müddətində su şırnağında yumaq lazımdır, çox zədələnmə halında isə 1,5-2 saat yumaq lazımdır (su soyuq olmamalıdır). Yanan yer diqqətlə su ilə yuyulduqdan sonra zərərçəkənlə termiki yanıqda olduğu kimi rəftar edilir.

Turşu və ya qələvinin gözə düşdüyü halda suyun zəif şırnağını bilavasitə gözə yönəltməklə uzun müddət çoxlu su ilə yumaq lazımdır. Su otaq temperaturunda olmalıdır.

Fenolla yanıq zamanı zədələnməmiş yeri uzun müddət spirtlə silmək lazımdır. Kəsik və ya cızılma olduğu halda yaranın kənarlarına yod sürtmək və steril sarğı qoymaq lazımdır.

Bütün hallarda ilk yardım göstərildikdən sonra zərərçəkən mütləq həkim məntəqəsinə göndərilir.

ƏDƏBİYYAT

1. Берлин А.Я. Техника лабораторных работ в органической химии, 3-е изд. М.: Химия, 1973.
2. Органикум. 2-е изд. М.: Мир, 1979.
3. Лабораторная техника в органической химии. Под ред. Б.Кейл. М.: Мир, 1966.
4. Вредные вещества в промышленности. т. I, II. Органические вещества. Под ред. Н.Б.Лазарева, Э.Н.Левиной, 7-е изд. Л.: Химия, 1976.
5. Лабораторные работы по органической химии. Под ред. О.Ф.Гинзбурга, А.А.Петрова, 4-е изд. М.: Высш. школа, 1982.

II FƏSİL

ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ

Üzvi sintez – başlanğıc maddələrin quruluşlarının məqsədə uyğun dəyişdirilməsilə əvvəlcədən nəzərdə tutulmuş quruluşa malik maddə almaqdan ibarətdir. Üzvi birləşmələri müxtəlif başlanğıc maddələrdən bir neçə üsullarla sintez etmək olar. Məsələn, etil-bromidi, etanı bilavasitə bromlaşdırmaqla, etilenə hidrogen bromidlə və etil spirtinə hidrogen bromid və yaxud fosfor 3-bromidlə təsir etməklə almaq olar. Ona görə də həmişə bir maddə sintez etdikdə işə başlanmazdan əvvəl hansı üsulla alınmasını seçmək lazımdır. Burada fikir vermək lazımdır ki, başlanğıc maddələr asan tapılan olsun və baha olmasınlar. Lazımlı cihazlar olsun. Sintez zamanı reaksiya mərhələlərinin sayını və hər mərhələdə alınan məhsulların çıxımını, onların ayrılma və təmizlənmə üsullarını, alınan əlavə məhsulların xassələrini və miqdarını eyni zamanda tullantıların ləğv edilməsi üsullarını bilmək lazımdır. Optimal üsul o üsuldur ki, nəzərdə tutulmuş maddənin sintezi zamanı alınan maddənin çıxımı çox olsun və asan tapılan maddələrdən alınsın. Sintez zamanı əlavə məhsullar və çətin zərərsizləşdirilən tullantılar alınmasın (xlor, kükürd 2-oksidi, azot oksidləri, sianid turşusu, onun duzları və s.).

Ümumiyyətlə, üzvi birləşmələrin sintezini aşağıdakı tiplərə bölmək olar:

1. Karbon zəncirinin artması
2. Karbon zəncirinin azalması
3. Tsiklləşmə və tsiklin açılması
4. Pereqruplaşma
5. Funksional qrupların daxil edilməsi və əvəz olunması, onların oksidləşmə və reduksiya reaksiyaları ilə çevrilmələri.

Hər bir tip saysız miqdarda reaksiyalardan ibarət ola bilər. Bunlar isə mexanizminə görə ion (elektrofil yaxud nukleofil radikal, ion-radikal) və ya çoxmərkəzli molekulyar kompleksləşmələrlə baş verən reaksiyalar ola bilərlər.

Karbon zəncirinin artması üzvi birləşmələrin qarşılıqlı təsiri nəticəsində yeni karbon-karbon rabitəsinin əmələ gəlməsinə əsas-

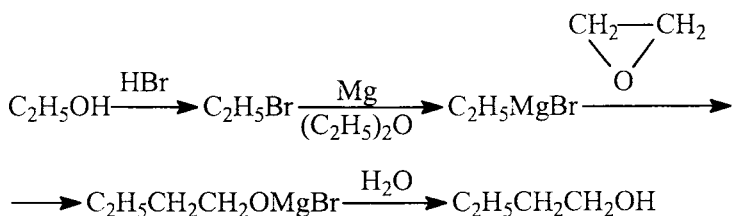
lanır.

Bu tip reaksiyalara metalüzvi birləşmələrin C=O, C=C, C=N və s. ikiqat rabitəli birləşmələrlə qarlışılıqlı təsiri, metalüzvi birləşmələrlə halogen törəməli karbohidrogenlərin, turşu və əsasların katalizatorluğu ilə kondensləşmə reaksiyası və s. reaksiyalar aiddir.

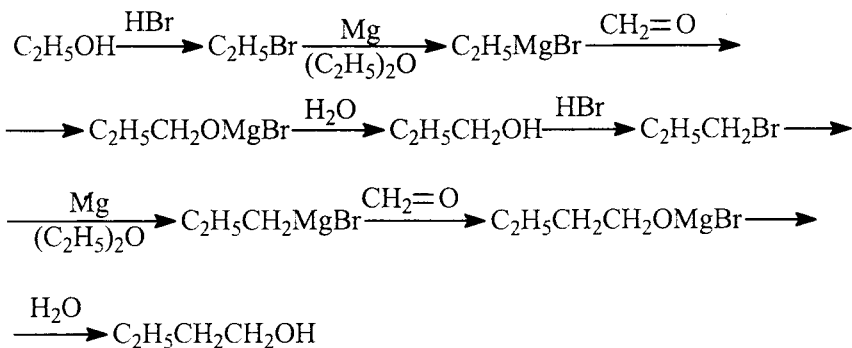
Başlanğıc maddələrin karbon atomlarının sayını hansı ardıcılıqla artırmağı etil spirtindən butil spirtinin alınması sxeminə daha aydın görə bilərik.

Sxem 2+2

(rəqəmlər karbon atomlarının sayını göstərir):



Sxem 2+1+1

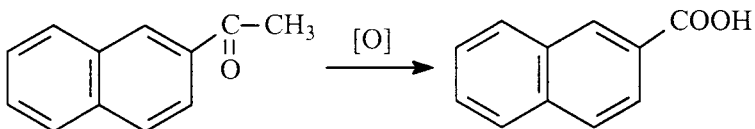


Sxemdə göstərilən sintez üsullarından hər birinin üstün və çətin olmayan cəhətləri vardır. Əvvəldə qeyd etdiyimiz kimi o sintez üsulunu seçmək lazımdır ki, həmin mərhələdə alınan maddənin çıxımı çox, lazımsız aralıq maddələrin alınması az və başlanğıc

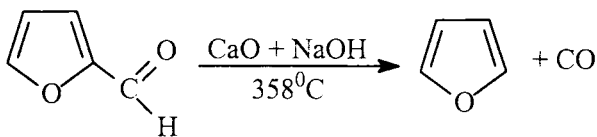
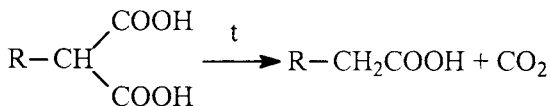
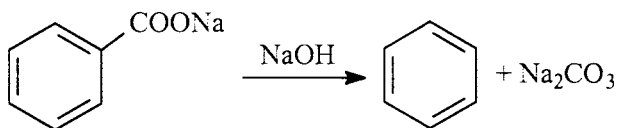
maddələr asan əldə edilsin.

Karbon zəncirinin azalması. Götürülən başlanğıc üzvi maddələrin karbon zəncirinin tədricən parçalanmasına əsaslanır. Zəncirin qısalmasına aid reaksiyalara aşağıda göstərilən çevrilmələri misal göstərmək olar.

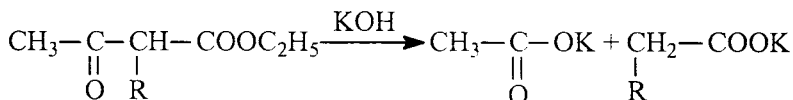
Oksidləşmə:



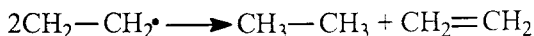
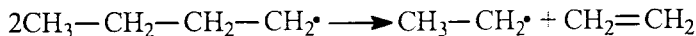
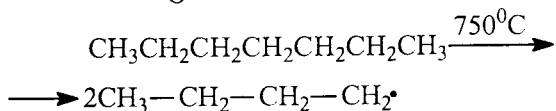
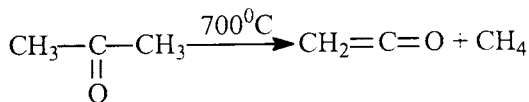
Dekarboksilləşmə və dekarbonilləşmə:



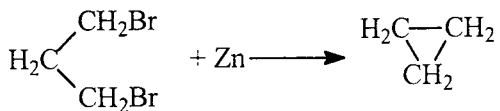
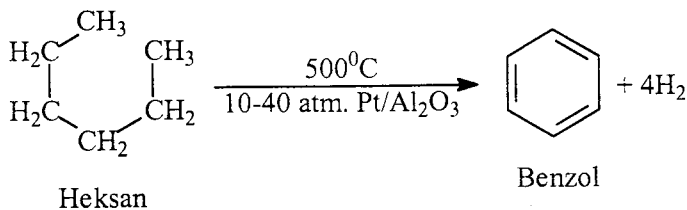
Hidroksil ionun karbonil qrupuna nukleofil hücumu nəticəsində alkilasetosirkə efirinin parçalanması:



Krekinq:

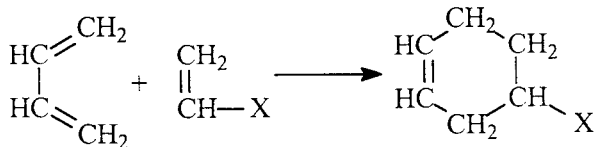


Tsiklləşməni karbon zəncirinin artması və qısaldılması yaxud götürülən başlanğıc maddəni karbon atomlarının sayına bərabər halda aparmaq olar. Tsiklləşmə zamanı ola bilər ki, karbotsiklik, heterotsiklik, doymuş, doymamış, yaxud da aromatik birləşmələr alınsın, məsələn:

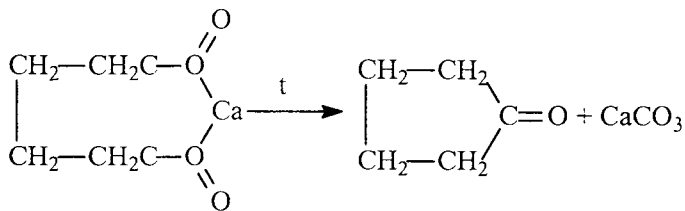


1,3-Dibrompropan

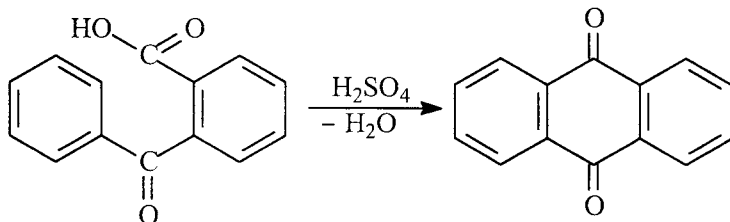
Tsiklopropan



Divinil

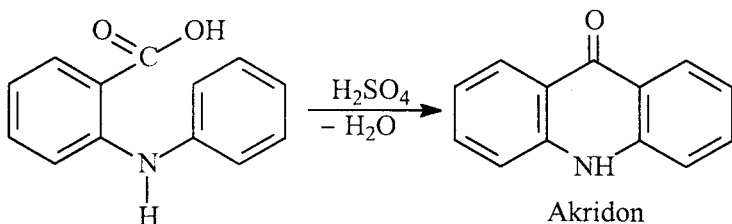


Tsiklopentanon

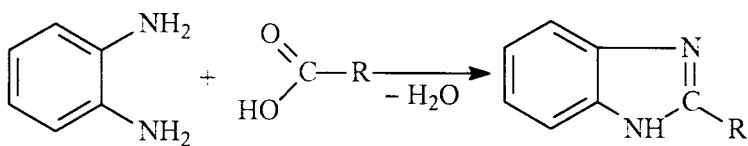


Benzoilbenzoy turşusu

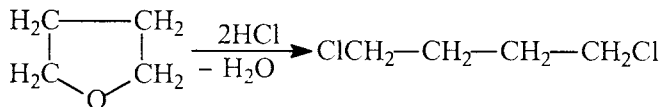
Antraxinon

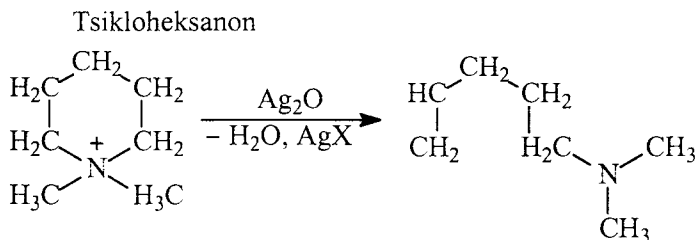
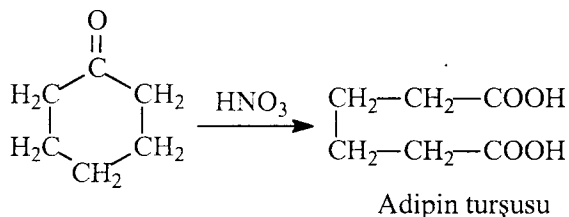


Akridon



Tsiklin açılması üzvi sintezdə o vaxt preparativ metod kimi istifadə olunur ki, açıq zəncirli birləşmələrə nisbətən karbo- və ya heterotsiklik birləşmələr asan tapılan olsunlar.

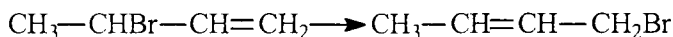




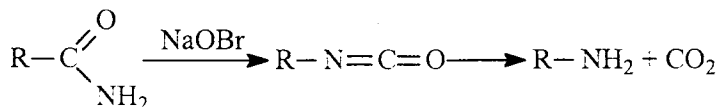
Pereqruplaşma zamanı molekulda kimyəvi rabitə qırılır. Rabitənin qırılması zamanı yaranmış hissəciklərin (atom və atom qrupları) rekombinasiyası nəticəsində yeni birləşmələr əmələ gəlir. Bu zaman ola bilər ki, əvəzləyicilər miqrasiya (yerini dəyişmə) etsin, halqa qapansın, ikiqat rabitə yerini dəyişsin və yaxud molekulda yeni ikiqat rabitə yaransın.

Pereqruplaşma nəticəsində üzvi birləşməni təşkil edən karbon zənciri sabit qala bilər, artar yaxud azala bilər, yaxud da zəncir yenidən qurula bilər – əvvəlki quruluşunu dəyişə bilər. Pereqruplaşmalara aşağıdakı reaksiyaları misal göstərmək olar.

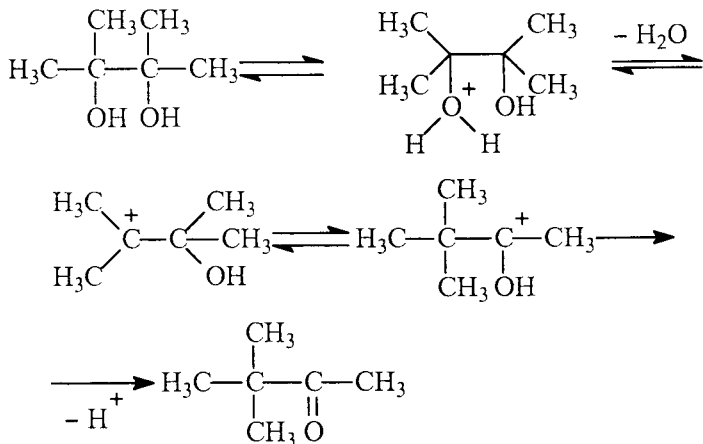
Allil pereqruplaşması (karbon zəncirinin sabit qalması):



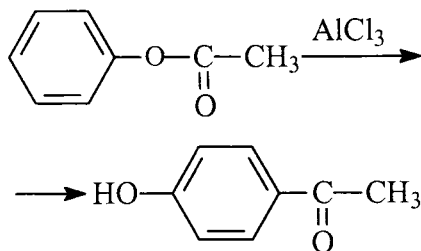
Hofman pereqruplaşması (karbon zəncirinin azalması):



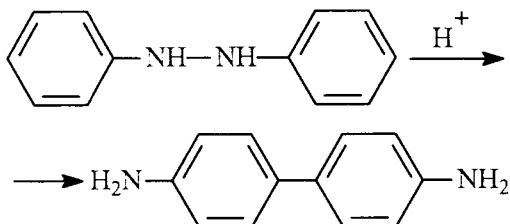
Pinakolin pereqruplaşması (karbon zəncirinin yenidən qurulması):



Fris pereqruplaşması (karbon zəncirinin artması ilə pereqruplaşması)



Benzidin pereqruplaşması:



Funksional qrupların daxil edilməsi və əvəz olunması, onların oksidləşmə və reduksiya reaksiyaları ilə çevrilmələri üzvi birləşmə-

lär sintezində ən geniş istifadə olunan üsuldür. Kimyəvi çevrilmənin bu qrupuna halogenləşmə, nitrolaşma, nitrozolaşma, sulfolaşma, asilləşmə; nitrobirləşmələrin, aldehid və ketonların reduksiyası, birli və ikili spirtlərin, benzol homoloqlarının oksidləşməsi; diazoqrupların halogen və oksid qruplarla əvəz olunması reaksiyaları aiddir.

ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZ ÜSULLARI

Halogenləşmə

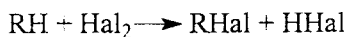
Üzvi birləşmələrin molekuluna halogen atomlarının daxil edilməsi və karbon-halogen rabitəsinin yaranması prosesinə halogenləşmə deyilir. Karbohidrogenlər və onların müxtəlif törəmələri halogenləşməyə məruz qalırlar. Sənayedə çoxlu sayda üzvi birləşmələrin halogenləşmə reaksiyaları geniş istifadə edilir. Halogen törəmələri həlledici kimi, insektisid və müxtəlif sinif birləşmələrin alınmasında ilkin məhsul kimi istifadə edilir. Üzvi birləşmələrə halogenin daxil edilməsini iki qrupa bölmək olar.

1. Birbaşa halogenləşmə – hidrogenin halogenlə əvəzedilməsi, halogenlərin və hidrogen halogenidlərin ikiqat rabitəyə birləşməsi.

2. Bilavasitə halogenləşmə – hidrosil qrupunun halogenlə əvəzedilməsi, karbonilli birləşmələrdə oksigenin əvəzedilməsi və aromatik birləşmələrdə diazo qrupun əvəzedilməsi.

Birbaşa halogenləşmə

Halogenlə hidrogenin əvəzedilməsi. Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir.

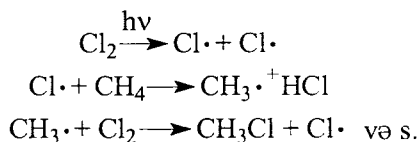


Birbaşa halogenləşməni aparmaq üçün sərbəst halogenlərdən, qarışıq halogenlərdən (BrCl), sulfirixloriddən (SOCl₂), kobalt 3-flüoriddən (CoF₃) və tərkibində halogen atomunda müsbət polyarlaşmış maddələrdən, məsələn hipoxloridlərdən, hipobromit-

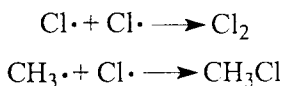
lərdən və halogenamidlərdən istifadə olunur. Halogenin təbiətindən asılı olaraq, halogenləşmə müxtəlif gedir.

Elementar flüor ilə flüorlaşmanı həlledici iştirak etmədən apardıqda, partlayışa gətirib çıxarır. Hətta karbohidrogenləri tam flüorlaşdırmada azot qazından və ya həlledicilərdən istifadə etdikdə belə reaksiya çox sürətlə gedir. Birbaşa flüorlaşmanı apardıqda elə birləşmələrdən istifadə edilir ki, onlar flüor verən (generator) məsələn, kobalt 3-flüorid, qurğuşun 4-flüorid və ya flüorlu birləşmələrin iştirakı ilə hidrogen flüoridi elektroliz edirlər.

Birbaşa halogenləşmə reaksiyasında elementar xlorlardan geniş istifadə edilir. Metanın xlorlaşması çox sürətlə gedir və adətən, mono- və polixlorlu birləşmələrin qarışığını əmələ gətirir. İşığın təsiri, qızdırma və sərbəst radikal əmələ gətirmə qabiliyyətinə malik birləşmələrin mühitə verilməsi xlorlaşmanı sürətləndirir. Öz mexanizminə görə xlorlaşma radikal-zəncirvari prosesdir:



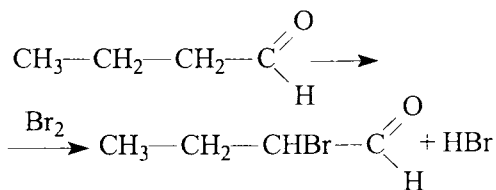
Radikalların və ya atomların bir-birilə birləşməsindən zəncirvari reaksiya dayanır:



Metanın homoloqları xlorlaşma reaksiyasına daxil olduqda, ən asan üçlü karbondakı hidrogen, ondan sonra ikili karbondakı və ən çətin birli karbondakı hidrogen xlorla əvəz olunur.

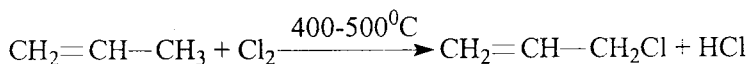
Karbohidrogenlərin bromlaşması xlorlaşmaya nisbətən çətin gedir. Yod doymuş karbohidrogenlərlə reaksiyaya girmir. Yağ sırası karbohidrogenlərində hallogenləşmə o zaman əlverişli hesab edilir ki, molekulda olan hidrogen atomu digərlərinə nisbətən asanlıqla hallogenlə əvəz olunur. Molekulda karbonil qrupunun

mövcud olması hidrogenin xlor və bromla asan əvəz edilməsinə səbəb olur. Məhz ona görə də aldehidlər və ketonlarda karbonil qrupuna görə α -vəziyyətdə yerləşən karbondakı hidrogenlər halogenləşməyə məruz qalır:



Karboksil qrupuna nəzərən α -vəziyyətdəki karbon atomundakı hidrogenlərin halogenləşməsi yavaş gedir. Çox hallarda katalizator (fosfor və ya kükürd) tələb olunur. Monoxlorsirkə turşusunun sintezində azacıqda olsa di- və trixlorsirkə turşularının alınması baş verir.

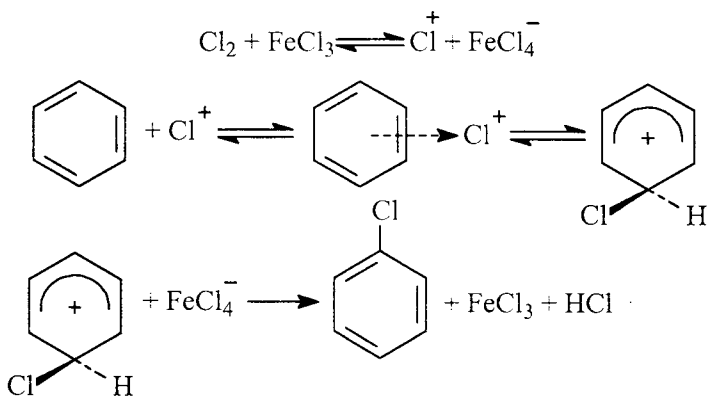
Adətən olefinlərlə halogen ikiqat rabitəyə birləşir. Lakin reaksiya yüksək temperaturda aparıldıqda ikiqat rabitə saxlanılır. Reaksiya radikal mexanizmi ilə gedir:



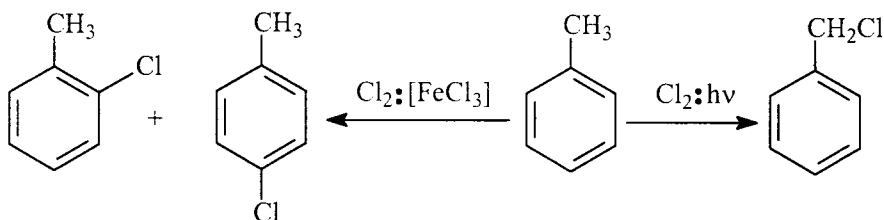
Sənaye miqyasında benzol və toloulun xlorlaşması aparılır. Hazırda aromatik xlorlu törəmələr xlorun aromatik nüvəyə daxil edilməsi əsas sintez üsullarından biridir. Flüor-brom və yodəvəzli aromatik birləşmələrin əhəmiyyəti azdır. Aromatik karbohidrogenlər ilə flüor olduqca sürətli gedir. Bu halda nəinki aromatik nüvədə əvəzetmə reaksiyası, həmçinin nüvəyə flüor birləşir və karbon-karbon rabitəsi qırılır. Bu işə poliflüorlu aromatik karbohidrogenlərin qarışığının əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır.

Xlorlaşma və bromlaşma dəmir 3-xlorid, alüminium 3-xlorid, bor 3-xlorid və s. katalizatorlarının iştirakı ilə aparılır. Benzolun xlorlaşması ion mexanizmi ilə gedir və benzol halqasında elektrofil əvəzetmə reaksiyalarına aiddir. Katalizator xlor kationunun əmələ gəlməsinə kömək edir, hansı ki, o xlorlaşdırıcı agent rolunu

oynayır:



Yan zəncirinə malik aromatik karbohidrogenlər aparılan halogenləşməni şəraitindən asılı olaraq reaksiya ya nüvədə, və yaxud da yan zəncirdə gedir:



İşıq və qızmanın təsiri ilə halogenləşmə yan zəncirdə baş verir. Bu reaksiya yağ sırası karbohidrogenlərinin halogenləşməsinə oxşayır və radikal-zəncirvari mexanizmi ilə gedir. FeCl_3 katalizatorunun iştirakı ilə halogenləşmə nüvədə gedir və reaksiya ion xarakterində olur.

Aromatik xarakterdə olan sadə heterotsiklik birləşmələrinin birbaşa halogenləşməsini aparmaq mümkündür. Lakin praktiki əhəmiyyəti yoxdur. Furan, pirrol və tiofen benzola nisbətən asan halogenləşir, piridin isə çətin halogenləşməyə daxil olur. Onları birbaşa halogenləşdirdikdə əvəz olunmuş müxtəlif birləşmələrin

qarışığı və əlavə məhsullar alınır.

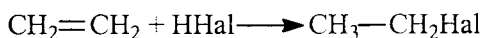
İkiqat əlaqəyə hidrogenhalogenidlərin birləşməsi.

Hidrogenhalogenidlər ikiqat rabitəyə asan birləşir və alkilhalogenidləri əmələ gətirir. Hidrogen yodid ən asan, hidrogen xlorid isə ən çətin birləşir. Bu molekuldakı müxtəlif əlaqələr enerji qiymətləri ilə əlaqədardır. Məsələn, HJ üçün 71,4 kkal, HBr üçün 87,3 kkal, HCl üçün 102,7 kkal.

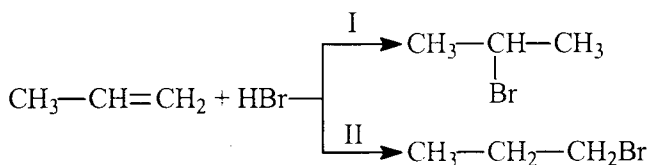
Hidrogen yodid və hidrogen bromidin ikiqat rabitəyə birləşməsində katalizatora ehtiyac yoxdur. Bütün hallarda reaksiya su və ya sirkə turşusu məhlulunda aparılır. Qaz halındakı hidrogen bromiddən də istifadə olunur.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi hidrogen xloridin ikiqat rabitəyə birləşməsi reaksiyası digər hidrogenhalogenidlərə nisbətən çətin gedir. Reaksiyanı sürətləndirmək üçün qızma və dəmir, kobalt, nikel və alüminium duzlarından katalizator kimi istifadə edilir. Bəzi hallarda reaksiya təzyiqlə aparılır.

Hidrogen halogenidlər etilenə birləşdikdə birli alkilhalogenidlər alınır:

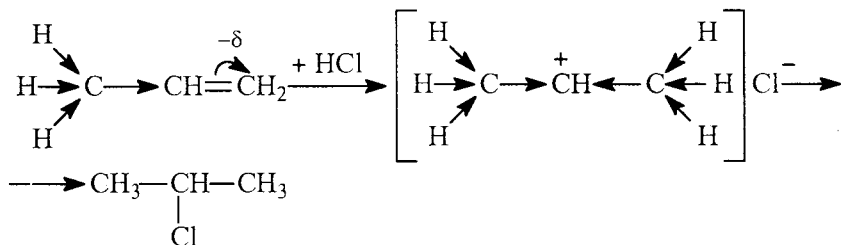


Qeyri-simmetrik quruluşa malik olefinlərlə, məsələn, propilen ilə birləşmə reaksiyasının iki istiqamətdə getmə imkanı vardır:



Birləşmə reaksiyası əsasən I istiqamətində, başqa sözlə Markovnikov qaydasına müvafiq gedir. Yəni hidrogen molekulda ən çox hidrogeni olan karbona, halogen isə hidrogeni az olan karbona birləşir. Xüsusən o hallarda daha asan birləşmə reaksiyası gedir ki, üçlü alkilhalogen alınsın.

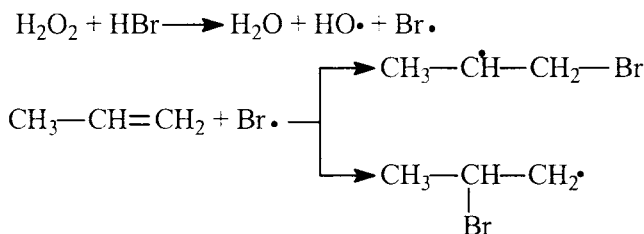
Olefinlərin hidrogen halogenidlərlə qarşılıqlı reaksiyası elektrofil birləşmə reaksiyalarına aiddir. Alkil qrupunun təsiri ilə olefinlərdə ikiqat rabitə polyarlaşır və ən çox hidrogenləşmiş karbon atomunda δ yükünün əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu halda əmələ gələn karbkation ikiqat rabitəsi olan ən az hidrogenləşmiş karbonun əmələ gətirdiyi karbkationa nisbətən davamlıdır. Aşağıda nümunə üçün hidrogen halogenidin propilənə birləşməsinin sxemi verilmişdir:



Beləliklə, hal-hazırda Markovnikov qaydası elektron təsəvvürlərinə görə öz izahını almışdır.

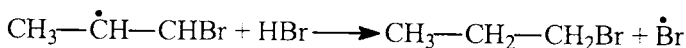
Hidrogen bromid yalnız sistemdə oksigen və peroksidin tam olmadığı halda birləşmə reaksiyası Markovnikov qaydası üzrə gedir. Peroksidlərin iştirakı ilə hidrogen bromidin olefinlərə birləşməsi Markovnikov qaydasının əleyhinə gedir. Buna Karaşın peroksid effekti deyilir.

Hidrogen peroksidin iştirakı ilə birləşmələrin həyəcanlanması nəticəsində reaksiya radikal-zəncirvari mexanizm ilə gedir:

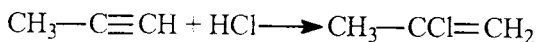


Proses daha dayanıqlı ikili radikalın üstünlüyü ilə gedir və

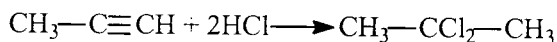
sonra hidrogen bromidə təsir edir:



Üçqat rabitəsinə malik birləşmələr də hidrogen halogenidləri Markovnikov qaydası üzrə özünə birləşdirir. Bir molekul hidrogen halogenid birləşəndə ikiqat rabitədə halogen saxlayan monohalogen törəmələri alınır:

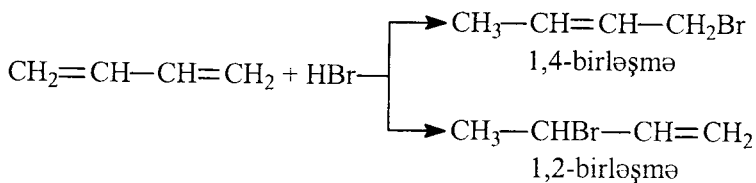


İki molekul birləşən halda heminal dihalogen törəmələri alınır:

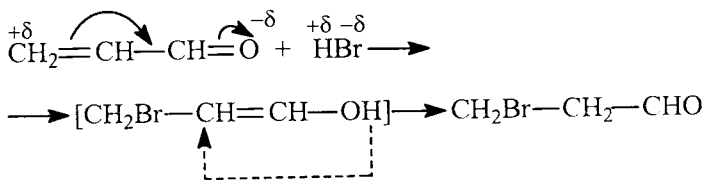


Üçqat əlaqəyə hidrogen bromidin birləşməsində də Karaşın peroksid effekti müşahidə edilir.

Hidrogen halogenidlərin qoşulmuş dienlərə birləşməsi iki istiqamətdə gedir və doymamışların halogen törəmələrinin izomerlərini əmələ gətirir:

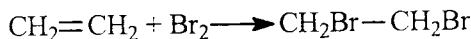


Bu proses elektrofil birləşmə reaksiyalarına aid nümunələrdən biridir. Birinci mərhələdə proton qoşulmuş sistemin kənar karbon atomlarından birinə birləşir. Bununla da qoşulmuş-karbonium ionu əmələ gəlir. Sonra isə anion 2 və ya 4 vəziyyətində birləşir:

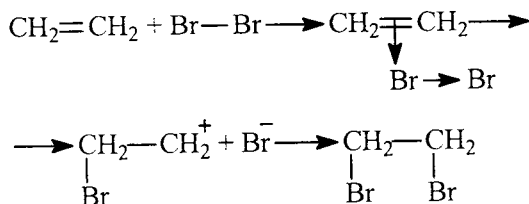


Karbonil qrupun təsiri nəticəsində akroleində hidrogen halogenidlərin birləşməsi Markovnikov qaydasının əleyhinə gədir.

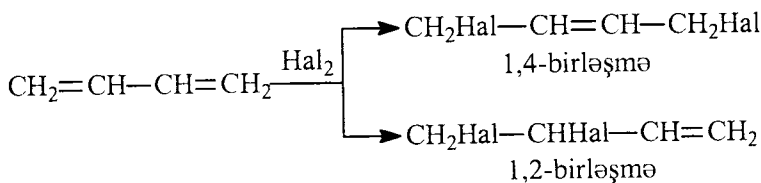
Halogenlərin ikiqat rabitəyə birləşməsi. Halogenlər doymamış karbohidrogenlərə katalizator olmadan birləşir və visinal halogen törəmələrini əmələ gətirir:



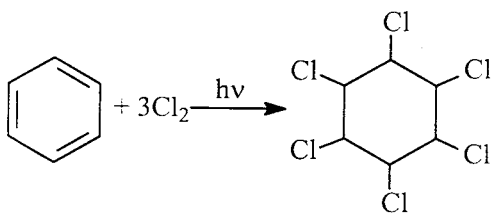
Bu reaksiya hidrogen halogenidlərin birləşməsi kimi elektrofil birləşmə reaksiyası olub iki mərhələdə gədir:



Qoşulmuş ikiqat rabitəli karbohidrogenlərin halogenləşməsi doymamış karbohidrogenlərin dihalogenidlərinin izomerlərini əmələ gətirir:

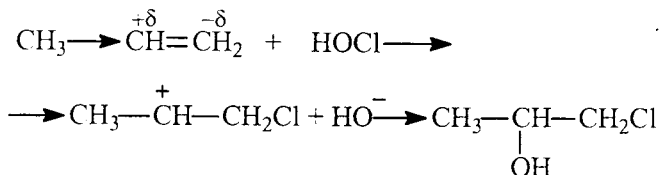


Benzolu müntəzəm işıqlandırdıqda xlor və bromu birləşdirir və heksaxlor- və ya heksabromtsikloheksan törəmələrinə çevrilir:

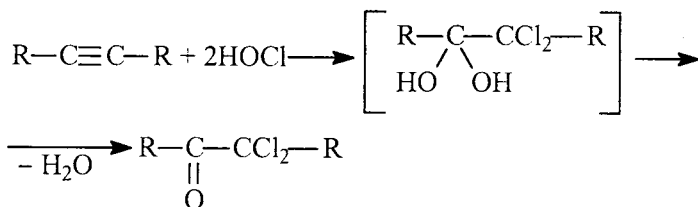


Birləşmə reaksiyası radikal mexanizm ilə gedir. Yod isə aromatik karbohidrogenlərə birləşmir.

Olefinlərə hipoxlorit turşusunun birləşməsi. Hipoxlorit turşusu olefinlərə birləşir və xlorhidrinləri verir. Birləşmə reaksiyası Markovnikov qaydamı üzrə gedir:



Asetilen sırası birləşmələri hipoxlorit turşusunu özünə birləşdirir və α , α -dixlorketonları verir:



Bilavasitə halogenləşmə. Hidroksil qrupunun halogenlə əvəz edilməsi. Spirtin hidroksil qrupunu halogenlə əvəz etmək üçün hidrogen halogenidlərin, fosfor 3-xlorid və fosfor 5-xloridin, tionil xloridin, tionil bromidin təsirindən istifadə edilir. Başqa sözlə, elə birləşmələr götürülür ki, orada halogendən başqa, elə atom və molekullar qrupu olmalıdır ki, onlar hidroksil qrupunu özünə bir-

ləşdirə bilsin.

Hidrogen halogenidlərin spirtlərə təsiri aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

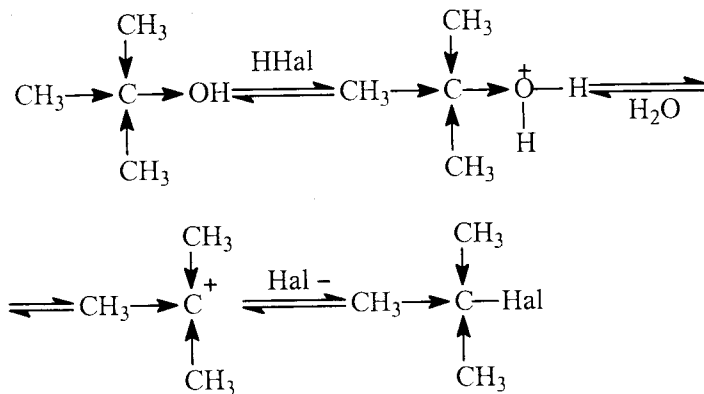


Reaksiyanın tənliyindən görüldüyü kimi reaksiya döner prosesdir. Ona görə də, adətən qatı hidrogen halogenid turşularından istifadə edilir. Yaxud spirt quru hidrogen halogenidlərlə doydurulur. Spirtin quruluşundan, halogenin təbiətindən asılı olaraq reaksiyanın sürəti müxtəlif olur. Hidrogen halogenid turşularını reaksiyaya girmə qabiliyyətinə görə aşağıdakı sıraya düzmək olar:

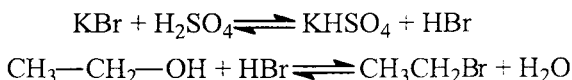


Hidroksilin xlor ilə əvəzənməsi, xüsusən birli və ikili spirtlərdə, sualıcı maddələrin, məsələn: susuz sink-xlorid, susuz natrium-sulfatın və s. iştirakı ilə aparılır. Hidroksil qrupunun xlor ilə əvəzənməsi üçlü spirtlərdə ən asan, ondan sonra ikililərdə və ən çətin birililərdə gedir.

Spirtlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin müxtəlifliyi onların molekulunda yerləşən alkil qrupunun elektrodonorluğu və fəza çətinliyi ilə izah edilir. Bu isə hidroksil qrupunun parçalanmasına kömək edir:



Reaksiyanı aparmaq üçün hidrogen halogenid turşularının duzunu və sulfat turşusunu götürmək olar. Məsələn, etilbromidi almaq üçün sulfat turşusu və kalium-bromiddən istifadə edilir:



Hidrogen yodid heç də həmişə spirtləri yod törəmələrinə çevirməkdə istifadə olunmur. Bu onunla şərtləşir ki, hidrogenyodidin reduksiyaedici xassəsinə görə alkilyodidlər karbohidrogenlərə çevrilə bilər.

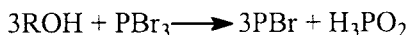
Aromatik spirtlərin hidrogen halogenidlərlə qarşılıqlı reaksiyası alifatik spirtlərə nisbətən daha asan gedir. Fenollarla bu reaksiya getmir.

Fosfor halogenidlərin spirtlərə təsiri. Spirtlərin fosfor 5-xloridlə (PCl_5), fosfor oksixloridlə (POCl_3) və fosforoksibromidlə (POBr_3) hidrogen halogenid turşularına nisbətən asan gedir və reaksiya dönməyəndir. Məsələn: fosfor 5-xlorid ilə spirtlərin qarşılıqlı təsiri dönməyən olub aşağıdakı tənlik üzrə gedir:

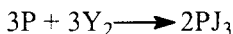


Spirtin bu molekuluna bir molekul fosfor 5-xlorid götürülür. Reaksiya zamanı əmələ gəlmiş fosforoksixlorid və fosforoksibromiddən istifadə edilir. Çünki spirt hidrosil qrupu turşu hidrosilinə nisbətən mülayim şəraitdə əvəz olunur.

Spirtlərdən yodun və bromun alkilhalogenidlərini almaq üçün müvafiq fosfor 3-xlorid və və fosfor 3-yodiddən istifadə edilir:



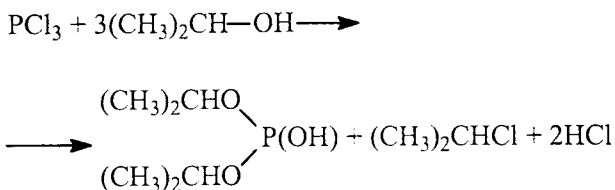
Bu halda fosforun bromla və yodla olan hazır məhlullardan (PBr_3 , PJ_3) deyil, reaksiyada fosfor və halogenlər götürülür:



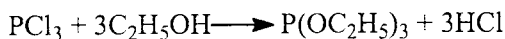
Fosfor 3-xlorid spirtlərin quruluşundan asılı olaraq müxtəlif cür reaksiyaya daxil olur. Üçlü spirtlər müvafiq alkilxloridlərə çevrilir:



İkili spirtlərdən dialkilfosforit turşusu və alkilxlorid alınır:



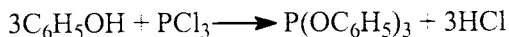
Birli spirtlər isə əsasən fosforit turşusunun efirini verir:



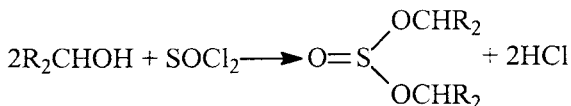
Tionilhalogenidlərin spirtlərə təsiri. Alkilhalogenidlərin alınmasında tionilbromid və tionilxloriddən (SOBr_2 , SOCl_2) olduqca çox istifadə olunur. Reaksiyanın nəticəsində alkilhalogenidlərdən başqa qazvari məhsullar da alınır:



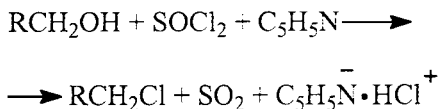
Fosforun halogenli törəmələri ilə fenola təsir etdikdə hidrok-sil dəyişikliyə uğramır. Lakin fosforit turşusunun fenil efiri əmələ gəlir:



Yalnız üçlü spirtlər seçici reaksiyaya daxil olur və əlavə məhsullar alınır. Birli və ikili spirtlərdə alkilhalogeniddən əlavə sulfid turşusunun efirləri əmələ gəlir:



Əgər reaksiya qarışığına üzvi əsaslar, məsələn, piridin daxil edildikdə əlavə məhsulun alınmasına yer qalmır:



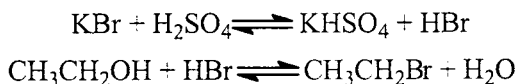
Karbonil qrupundakı oksigenin halogenlə əvəz edilməsi. Bu üsuldən heminal xlor törəmələrinin alınması üçün istifadə edilir. Təcrübədə bu məqsəd üçün yalnız yeganə reagent fosfor 5-xlorid-dən istifadə olunur:



TƏCRÜBİ İŞLƏR

Etilbromidin sintezi

Etilenbromidin alınması aşağıdakı sxem üzrə aparılır. :



Reaktivlər:

Etil spirti 32 q (40 ml),
kalium bromid 60 q,
sulfat turşusu (d=1,84) 138 q (75 ml).

Avadanlıqlar:

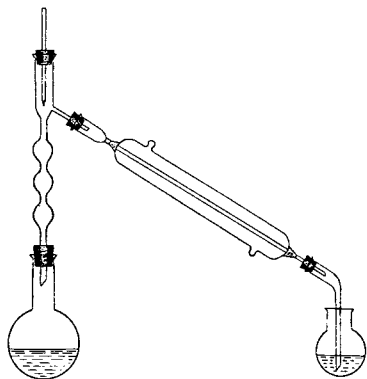
250 ml həcmində yumrudibli kolba,
defleqmatör,
Libix soyuducusu,
250 ml həcmində yastıdib kolba.

Yuxarıdakı reaksiyanın tənliklərindən görünür ki, hər iki reaksiya dönərdir. Lakin son məhsul olan etilbromid reaksiya mühitindən daima kənar edildiyinə görə proses tam axıra çatdırılır.

Reaksiya zamanı alınan bromid turşusundan tam istifadə edilməsi üçün etil spirti artıqlaması ilə götürülür.

Reaksiya zamanı aralıq məhsul olan dietil efirinin, bromid turşusunun itkisinin qarşısının alınması və reaksiya kütləsinin köpüklənməsinin qarşısını almaq məqsədilə reaksiya qarışığının üzərinə su əlavə edilir.

Yumrudib kolbaya etil spirti, 35 ml su əlavə edilir və daima qarışdırmaqla soyudulur. Onun üzərinə qatı 75 ml sulfat turşusu əlavə edilir. Reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulur, qarışdırmaqla üzərinə narinləşdirilmiş kalium-bromid əlavə edilir. Kolba uzun defleqatora və Libix soyuducusuna birləşdirilir. Libix soyuducusu isə alonjla təmin edilir (şək. 57). Etil bromid uçucu olduğuna görə qəbuledicinin içərisinə buzlu su tökmək lazımdır. Bunun üçün qəbulediciyə su və bir neçə qırıq buz parçası tökülür.



Şəkil 57. Etilbromidin alınması üçün qurğu.

Reaksiya qarışığı qum hamamında o zamana qədər qızdırılır ki, qəbulediciyə yağvari damlalar daxil olmasın. Reaksiyanın sonunda qəbulediciyə toplanmış yağvari etilbromidi sudan qıf vasitəsilə ayırır və yumrudib kolbaya keçirirlər.

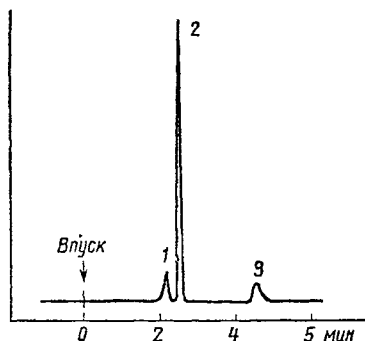
Etilbromidi qurutmaq üçün onun üzərinə bir neçə parça közdilmiş kalsium-xlorid əlavə olunur. 30-40 dəqiqə keçdikdən sonra etilbromidin rəngi şəffaflaşır və su hamamında qovulur. Etilbromid 36-40°C hüdududa

qovulur. Təmiz maddənin qaynama temperaturu 38°C-dir və 45 q maddə alınır.

Etilbromid alınarkən onun tərkibində dietil efiri və etil spirti qarışıqları olur. Onları müəyyən etmək üçün qaz xromotoqrafiyasından istifadə etmək lazımdır. Şəkil 58-də xromotoqramma verilmişdir. Orada əsas maddənin pikindən başqa iki kiçik piklər vardır ki, onlar da dietil efirinin və etil spirtinin olduğunu göstə-

rir. Qeyd edilən qarışıqlardan etilbromidi təmizləmək məqsədilə onu ayırıcı qıfda sulfat turşusu ilə yumaq lazımdır.

Analoji üsulla propil- və izopropilbromidi almaq olar.

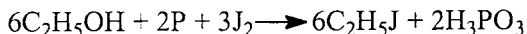


Şəkil 58. Etilbromidin xromatoqramması:

1) etil efiri; 2) etilbromid; 3) etil spirti

Etilyodidin sintezi

Sintez aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaktivlər:

Etil spirti 20 q (25 ml),
qırmızı fosfor 2,5 q,
yod 25 q.

Avadanlıqlar:

100 ml həcmində yumrudib kolba,
Libix soyuducusu,
alonj,
yastıdib kolba.

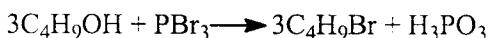
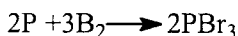
Yumrudib kolbaya qırmızı fosfor, etil spirti yerləşdirilir və hərdən qarışdırılır. 10 dəqiqə müddətində narın əzilmiş yod kolbaya əlavə edilir. Vaxt keçdikcə kolba soyuq suya daxil edilir və soyudulur. Kolba əkssoyuducuya birləşdirilir və bəzən qarışdırmaqla 2 saat müddətində saxlanılır. Sonra 2 saat müddətində su hamamında qızdırılır. Əkssoyuducu ayrılır və kolbadakı reaksiya qarışığı Libix soyuducusuna birləşdirilir və qaynayan su hama-

mında qovulur. Əgər axırncı qalıq hissə qovulmursa su hamamı kənar edilir. Kolba silinir və az müddət ərzində azbestli tor üzərində qovma davam etdirilir.

Yod ilə boyanmış tünd-qəhvəyi rəngli məhlul bir neçə dəfə su ilə yuyulur və spirdən ayırmaq üçün ayırıcı qıfı keçirilir. Yodu tam kənar etmək üçün bir neçə damcı natrium bisulfit əlavə edilir. Sonda məhlulda olan HJ-i bir neçə damcı natrium-hidroksid ilə neytrallaşdırırlar. Alınmış rəngsiz yağvari etilyodid az miqdarda közdərdilmiş kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Qovma üçün qurğuya keçirilir və su hamamında qovulur. Təmiz etilyodid 72°C-də qaynayır. Çıxım 25 q-dır.

Butilbromidin sintezi

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



Reaktivlər:

n-Butil spirti 37 q (46 ml),
qırmızı fosfor 7,7 q,
brom 62,4 q (20 ml).

Avadanlıqlar:

250 ml həcmində ikiboğazlı yumru-
dib kolba,
Libix soyuducusu,
ayırıcı qıf.

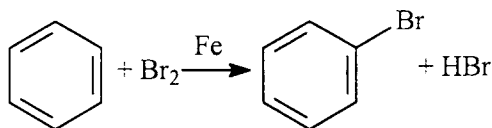
Əkssoyuducu və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş ikiboğazlı kolbaya əvvəlcə su ilə yuyulmuş sonra isə ekskatora sulfat turşusu üzərində qurudulmuş 7,7 q qırmızı fosfor və 46 ml n-butil spirti yerləşdirilir. Kolba soyuq su ilə soyudulur. 1-1,5 saat müddətində 20 ml brom damcı-damcı verilir və qarışdırılır. Brom verilib qurtarıqda reaksiya qarışığının hərarəti otaq temperaturuna gətirilir və daima qarışdırılır. Sonra reaksiya qarışığı su hamamında qızdırılır və yavaş-yavaş qaynamaya çatdırılır. Qızma brom buxarlarının itməsinə qədər, hərdən bir çalxalanmaqla 3-4 saat müddətində davam etdirilir.

Su buxarı vasitəsilə butilbromid qovulur və ayırıcı qıf ilə sudan ayrılır. 10%-li soda ilə yuyulduqdan sonra su ilə də yuyulur.

Kalsium-xlorid üzərində qurudulduqdan sonra butilbromid fraksiyalara ayrılır. 101-102°C-də qaynayan butilbromiddir. Çıxım 50 q olur.

Brombenzolun sintezi

Sintez aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaktivlər:

Benzol 19,8 q (22 ml),
brom 31,2 q (10 ml),
dəmir yonqarı.

Avadanlıqlar:

150 ml həcmində yumrudib kolba,
ikiboğazlı forştos,
damcı qığı,
Libix soyuducusu.

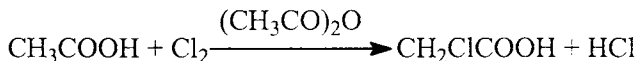
Bütünlüklə götürülmüş bromdan istifadə etmək üçün benzol artıq miqdarda götürülür. Damcı qığı, əkssoyuducu və qaz borusu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya 0,5 q dəmir qırıntıları, 22 ml benzol əlavə edilir. Sonra isə damcı qığı ilə brom əlavə edilir. Növbəti bromu əlavə edəndə kolba ehtiyatla çalxalandırılır. Əkssoyuducuya birləşdirilmiş qaz keçmək üçün əyri borunun ağzı su olan kolbaya salınmamalıdır. Çünki boru suya salınsa onda kolbadakı suyu reaksiya kolbasına çəkə bilər.

Adətən reaksiya bromun verilmə anında getmir. Ona görə də, əvvəlcə bir qədər artıq brom reaksiya mühitinə verilməlidir. Nə vaxt hidrogenbromid qazı çıxmağa başlayanda onda bromlaşmanın sürəti bromun əlavəsi ilə tənzimlənir. Bu ona görə edilir ki, reaksiya çox sürətlə getməsin. Reaksiyanın tam başa çatması üçün az vaxt ərzində reaksiyanı su hamamında qızdırmaq lazımdır. Alınmış məhsul ayırıcı qıfa keçirilir, su ilə yuyulur. Sonra zəif qələvi ilə və nəhayət yenidən su ilə yuyulur. Ayrılmış üzvi hissə quru kolbaya keçirilir və kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Hava soyuducusu olan Vürs kolbasında qovma aparılır. 154-160°C-də

qaynayan fraksiya toplanır. Sındırma əmsalı $n_D^{20}=1,5604$. 13 q brombenzol alındı. Reaksiya zamanı brombenzoldan əlavə az miqdarda o- və p-dibrombenzol da alınır. Əsas məhsuldan əlavə alınan bromlu birləşmələr distillə yolu ilə asanlıqla ayrılır.

Xlorsirkə turşusunun sintezi

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaktivlər:

Xlor balondan,
buzlu sirkə turşusu 50 q (45,4 ml),
sirkə anhidridi 6 q (5,5 ml).

Avadanlıqlar:

Vulf şüşə qabı,
250 ml həcmli üçboğazlı kolba,
Libix soyuducusu.

Əkssoyuducu və xlor vermək üçün kolbanın dibinə qədər endirilmiş qazaparan şüşə boru ilə təchiz edilmiş ikiboğazlı kolbaya 50 q buzlu sirkə turşusu və 3 q sirkə anhidridi yerləşdirilir. Əkssoyuducunun yuxarı hissəsinə reaksiya zamanı çıxan hidrogen xlorid qazını tutmaq üçün içərisində su olan Vulf qabı ilə birləşdirilmiş qazaparan boru birləşdirilir. Reaksiya kolbası yağ hamamında qızdırılır. Reaksiya qarışığının temperaturu 105°C -ə çatdıqda xlor qazı tədricən verilir. Xlorlaşdırma dövründə yağ hamamının temperaturu $108-112^{\circ}\text{C}$ hüdudunda saxlanılmalıdır. Xlor qazının verilməsindən bir neçə dəqiqə sonra sirkə turşusundakı sarı rəngli xlor qazı rəngsizləşir və hidrogen xlorid qazı çıxmağa başlayır. Bu anda xlorun buraxılmasını artırmaq lazımdır. Lakin elə etmək lazımdır ki, xlorun sarı buxarı kolbadan çıxmasın.

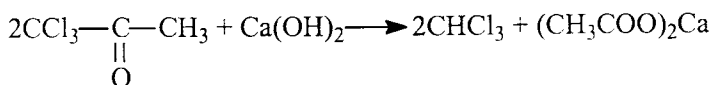
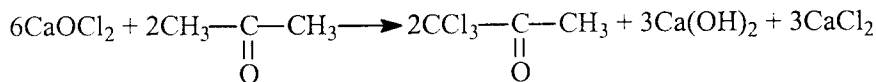
Xlorlaşdırma 8 saat müddətində davam etdirilir. Bu prosesi istənilən vaxt dayandırmaq olar və məhlulu gecə saxlamaq mümkündür. İki saatdan bir xlorlaşdırıcı qarışıq üzərinə 1 q sirkə anhidridi əlavə edilir. Xlorlaşdırma reaksiyasının sonu ayrılan hidrogen xlorid qazının azalması ilə təyin edilir.

Ərimiş məhsul qovma kolbasına keçirilir. Əvvəlcə bir qədər aralıq fraksiya qovulur. Sonra isə $186-188^{\circ}\text{C}$ də qaynayan frak-

siya monoxlorsirkə turşusuna uyğun gəlir. Alınan məhsul kəskin iyli ağ kristallardır. Çıxım 70 q olur.

Xloroformun sintezi

Sintez aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaktivlər:

Aseton 20,3 q (16 ml),
xlorlu əhəng 100 q,
natrium-hidroksid.

Avadanlıqlar:

1 litr həcmində olan Vürs kolbası,
100 ml həcmində olan Vürs kolbası,
Libix soyuducusu,
damcı qıfı,
alonj.

Xloroform almaq üçün cihaz həcmi 1 litrlik Vürs kolbasından, ucu kolbadakı məhlulun səviyyəsindən aşağıda olan damcı qıfından, Libix soyuducusundan, alonjdan və qəbuledici kimi 100 ml həcmində olan Vürs kolbasından ibarətdir.

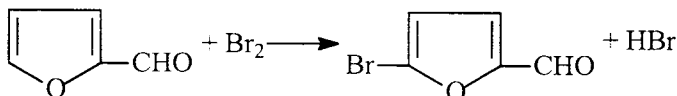
Əvvəlcə 100 q xlorlu əhəng 250 ml suda həll edilir və reaksiya kolbasına yerləşdirilir. Damcı qıfına 16 ml aseton və 16 ml su əlavə edilir. Qovulacaq xloroformun buxarlanmaması üçün qəbulediciyə 15 ml su tökülür. Sonra damcı qıfı ilə kolbaya təxminən 6 ml aseton məhlulu əlavə edilir və azbest toru üzərində qızdırılır. Bu zaman kolbanın içərisində köpüklənmə baş verir və xloroform qəbulediciyə qovulur. Əgər reaksiya sürətlə gedirsə, onda qarışığın bütünlüklə kolbadan qəbulediciyə qovulmaması üçün qızdırmanı dayandırmaq və kolbanı soyuq su ilə soyutmaq lazımdır.

Asetonun sonrakı hissələri əmələ gələn xloroformun qovulma dərəcəsinə görə əlavə edilir. Asetonun hamısı əlavə edildikdən sonra qızdırmanı o vaxta qədər davam etdirmək lazımdır ki, qovulacaq xloroform qalmasın.

Alınmış xlorform ayırıcı qıf ilə sudan ayrılır, 2%-li natrium-hidroksid ilə sonda isə su ilə yuyulur. Natrium-sulfat üzərindən qurudulduqdan sonra xlorform distillə edilir. Çıxım nəzəri çıxımın 60%-ni təşkil edir.

5-Bromfurfurolun sintezi

5-Bromfurfurol alınmasının sxemi aşağıdakı kimidir:



Reaktivlər:

Furfurol 28,8 q (24,8 ml),
dixloretan 270 ml,
kükürd 0,005 q,
hidroksinon 0,005 q,
brom 57,5 q (18,4 ml).

Avadanlıqlar:

500 ml həcmində olan üçboğazlı kolba,
zatvor ilə qarışdırıcı,
damcı qıfı,
Libix soyuducusu,
ikiboğazlı forstos.

Furfurolun bromlaşdırılması damcı qıfı, əksoyuducu, Kipp aparatından azot və ya karbon qazını aparan şüşə boru və zatvor qarışdırıcı ilə birlikdə təchiz olunmuş 500 ml həcmdə üçboğazlı kolbada aparılır. İşdə istifadə olunan bütün reaktivlər və eləcə də qazlar nəm olmamalıdır.

Reaksiya kolbasına 159-160°C-də təzə qovulmuş 28,8 q furfurolun 120 ml dixloetandakı məhlulu, 0,005 q kükürd və o qədər də hidroksinon yerləşdirilir. Reaksiya qarışığı qarışdırılaraq su hamamında qızdırılır. Damcı qıfından 57,5 q bromun 150 ml dixloetandakı məhlulu əlavə edilir. Eyni zamanda reaksiya qarışığı içərisinə təsirsiz azot qazı buraxılır. Bromu reaksiya qarışığına elə əlavə etmək lazımdır ki, onun rəngi tezliklə itsin, başqa sözlə tez reaksiyaya girsin. Təxminən 2 saat ərzində brom tam verilib qurtardıqdan sonra, reaksiya qarışığı qızdırılır və 2 saatdan az olmayaraq hidrogen bromidin çıxıb qurtarmasına qədər yenidən qarışdırılır. Sonra reaksiya qarışığı su buxarı vasitəsilə qovulur.

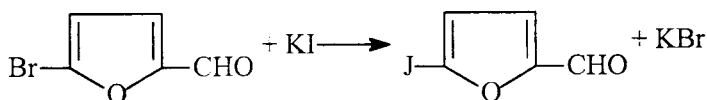
Əvvəlcə su ilə həlledici qovulur. Qovulma zamanı Libix soyuducusunda 5-bromfurfurolun kristalları görünən zaman qəbuledi-

ci dəyişdirilir və 5-bromfurfurol toplanır. Sonra 5-bromfurfurol Buxner qıfında süzülür. Alınmış kristallar 2-3 dəfə soyuq su ilə yuyulur. 5-Bromfurfurol havada və ya ekskatora kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Ərimə temperaturu 81-82°C-dir.

5-Bromfurfurol rəngsiz, iynəvari kristallara malik, xarakterik iyli maddədir. O, spirtə və benzolda yaxşı həll olur. Lakin suda həll olmur.

5-Yodfurfurolun sintezi

5-Yodfurfurolun sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



Reaktivlər:

5-Bromfurfurol 7 q,
kalium-yodid 7 q,
buzlu sirkə turşusu 37,8 q (36 ml).

Avadanlıqlar:

100 ml həcmli yumrudib kolba,
Libix soyuducusu.

100ml həcmində olan yumrudibli kolbaya 7 q 5-bromfurfurol, 7 q quru kalium-yodid və 36 ml buzlu sirkə turşusu yerləşdirilir və əkssoyuducu ilə birləşdirilir. Bir saat müddətində qum hamamında qaynadılır.

12-15 dəqiqə keçdikdən sonra şəffaf məhluldan çöküntü çökməyə başlayır. Qızdırmanı davam etdirdikdə çöküntünün miqdarı artır və məhlul qırmızı-qəhvəyi rəngə çevrilir. Bir saat keçəndən sonra soyudulmuş reaksiya qarışığı qarışdırılaraq 100 ml su əlavə edilir. Bu zaman çoxlu çöküntü ayrılır və 1,5 saatdan sonra Buxner qıfı ilə süzülür, su ilə yuyulur və qurudulur.

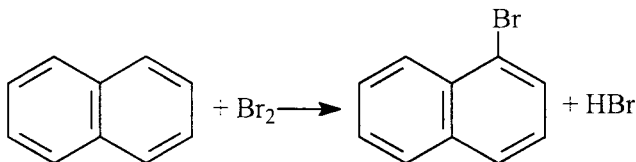
Çıxım 7 q təşkil edir. Ərimə temperaturu 124,5-126°C-dir.

5-Yodfurfurol 30 ml etil spirtində həll edilir, 0,5 q aktivləşmiş kömür əlavə edilir, 10 dəqiqə qaynadılır və süzülür. Filtratda sarı iynəvari kristallar çökür. Filtrat məhluluna 30 ml su əlavə etdikdə sarı rəngli iynəvari çoxlu miqdarda kristallar çökür. Kristallar süzülür və 3-4 dəfə ekskatora kalsium-xlorid üzərində qurudulur.

Ərimə temperaturu 127-128°C. Çıxım 6,4 q təşkil edir.

α -Bromnaftalinin sintezi

α -Bromnaftalin aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

Naftalin 25,6 q,
brom 31,2 q (10 ml).

Avadanlıqlar:

250 ml həcmində olan üçboğazlı kolba,
damcı qıfı,
kürəvari əkssoyuducu,
termometr.

Kürəvari əkssoyuducu, damcı qıfı, termometr və boru ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbadan ibarət cihaz qurulur. Şüşə borunun axır ucu və termometr kolbasının dibinə çatmamalıdır. Əkssoyuducunun yuxarı hissəsinə birləşdirilmiş şüşə boru kolbaya elə yerləşdirilir ki, suyun səthindən 2-3 mm yuxarıda dursun.

Kolbaya 25,6 q narınlaşdırılmış naftalin, 40 ml distillə suyu əlavə edilir və su hamamında qızdırılır. Reaksiya qarışığı sürətlə çalxalanır və temperaturu 40°C çatanda damcı qıfından 10 ml brom damcı-damcı verilməyə başlayır. Elə etmək lazımdır ki, reaksiya qarışığının temperaturu 50°C-dən yuxarı qalxmasın. Brom tamamilə verildikdən sonra bromun rəngi itənə qədər qarışdırma davam etdirilir.

Kolbanın dibində ayrılan yağ ayırıcı qıf vasitəsilə su təbəqəsindən ayrılır və 500 ml həcmində olan yumrudib kolbaya keçirilir və su buxarı vasitəsilə qovulur. Maddə olan kolbanı mütləq qızdırmaq lazımdır.

Su buxarı ilə azca qovulmuş α -bromnaftalin yenidən kolbaya tökülür və qovma davam etdirilir. Qovmanı o vaxta qədər davam etdirmək lazımdır ki, soyuducuda naftalin kristalları əmələ gəlmə-

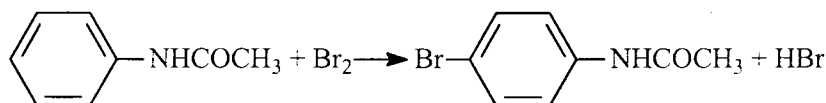
sin.

Naftalin tam qovulub qurtardıqdan sonra, kolbadakı maddə soyudulur, ağır yağ təbəqə sudan ayrılır və kalsium-xlorid üzərində qurudulur və sonra vakuumda distillə edilir. Vakuum distilləsində α -bromnaftalin 132-135°C (12 mm civə sütunu) və ya 145-148°C (20 mm civə sütunu) qaynayır. Alınan məhsulu atmosfer təzyiqində də qovmaq olur. Lakin bu halda qovulma zamanı əsas məhsul bir qədər parçalanır.

Qaynama temperaturu 280-281°C, $n_D^{20} = 1,6582$. Çıxım 20 q təşkil edir.

p-Bromasetanilidin sintezi

p-Bromasetanilid aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

Asetanilid 2,5 q,
brom 4,1 q.

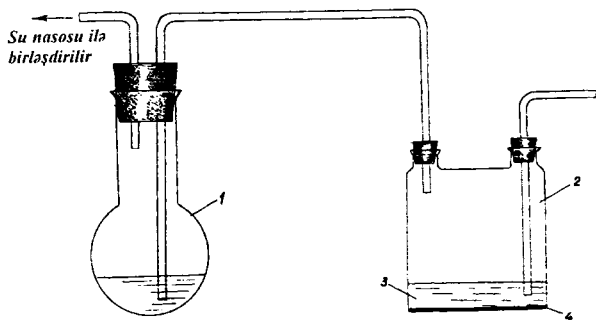
Avadanlıqlar:

500 ml həcmli yumrudib kolba,
Vulf şüşə qabı.

Şəkil 59-da göstərilən 500 ml həcmli yumrudibli kolbaya 250-300 ml distillə suyu və 2,5 q narın hala salınmış asetanilid yerləşdirilir. Kolbanın ağzı iki çıxışı olan rezin probka ilə bağlanır. Hər iki çıxış düzbucaqlı şüşə boru ilə birləşdirilir. Şüşə borunun biri su nasosuna, digəri isə kolbanının dibinə qədər uzadılır və digər tərəfi ilə Vulf şüşə qabına birləşdirilir. Vulf şüşə qabına 1,3 ml brom tökülür və üzəri su təbəqəsi ilə örtülür.

Cihaz yığılır, sonra nasos işə salınır və hava axını elə verilir ki, asetanilid məhlulu sürətlə qarışsın. Elə etmək lazımdır ki, nasosa bromun buxarı daxil olmasın. Vaxt keçdikcə asetanilidin löhvəşəkilli kristalları pambıqvari şəkə düşür. Bromlaşma prosesi qurtardıqdan sonra kolbadakı məhlul sarı-narıncı rəngə boyanır. Bu halda bir neçə dəqiqə müddətində çalxalanır. Çöküntü Büxner

qıfında süzülür su ilə yuyulur və qaynar etil spirti ilə iki dəfə yenedən kristallaşdırılır. Çıxım təxminən 3,2 q təşkil edir.



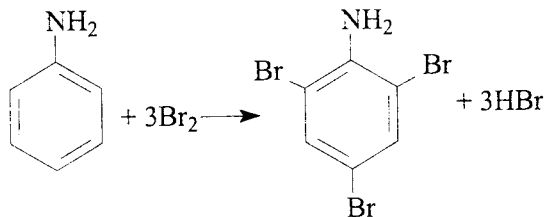
Şəkil 59. p-Bromasetanilid alınması üçün qurğu:

1) kolba; 2) Vulf şüşə qabı; 3) su təbəqəsi; 4) brom təbəqəsi.

p-Bromasetamiliid 167-168°C əriyən ağ prizmatik iynəvari kristallardır. O soyuq spirtə çətin həll olur və suda demək olar ki, həll olmur.

Simm-Tribromanilinin sintezi

Simm-Tribromanilin aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

Anilin 2,04 q (2 ml),
xlorid turşusu 2 n. 6 ml,
brom 10 q (3,2 ml).

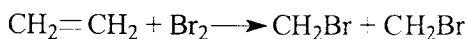
Avadanlıqlar:

100 ml həcmli yumrudib kolba,
Vulf şüşə qabı.

Şəkil 59-da verilmiş kolbaya 2 ml anilin yerləşdirilir və 2 n. 6 ml durulaşdırılmış xlorid turşusunda həll edilir. Məhlulə 10 ml distillə edilmiş su əlavə edilir. Vulf şüşə qabına 3,2 ml brom və bir qədər su əlavə edilir (bundan əvvəlki təcrübəyə bax). Cihaz su nasosuna birləşdirilir və kolbada olan anilin brom buxarları ilə doyudurulur. Vaxt keçdikcə çalxalamaq lazımdır. Havanı o qədər sordurmaq lazımdır ki, kolbada məhlul rəngsizləssin. Alınmış çöküntü ancaq sorma ilə qurudulur. Çıxım təxminən 9 q təşkil edir.

1,2-Dibrometanın sintezi

1,2-Dibrometanın sintezi aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



Reaktivlər:

Brom 15,5 q (5 ml),
Etilen qazı.

Avadanlıqlar:

20 ml-lik sınaq şüşəsi,
qazometr,
yuyucu.

Həcmi 20 ml olan yanborulu sınaq şüşəsi tutqac ilə bərkidilir və onun içərisinə 5 ml brom yerləşdirilir. Sınaq şüşəsinin dibinə şüşə qırıntıları tökülür. Bu, ora daxil olan etilen qazının brom ilə toxunma səthinin artırılması məqsədilə edilir. Vulf şüşə qabındakı bromun üzərindəki suyun qalınlığı 1 sm olmalıdır ki, bromun buxarlanma itkisi az olsun. Sınaq şüşəsinə gedən reaksiyadan istilik ayrıldığına görə onu soyuq su ilə soyutmaq lazımdır. Sınaq şüşəsinə etilen qazı (bax etilenin alınması səh. 246) buraxılır. Etilenin buraxılmasının sürəti elə hesabla müəyyənləşdirilir ki, bütünlüklə etilen udulsun.

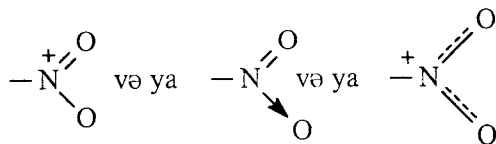
Sınaq şüşəsinə elə çalxalamaq lazımdır ki, brom aparıcı boruya düşməsin. Bromlaşma prosesi o zaman başa çatır ki, götürülmüş brom tam reaksiyaya girsin və məhlul rəngsizləssin. Kolbanın dibinə yığılmış dibrometan ayırıcı qıfı keçirilir. Su, natrium hidrokسيد məhlulu ilə və sonradan bir neçə dəfə yenidən su ilə yuyulur. Kalsium-xlorid üzərində qurudulur və Vürs kolbasında distillə edilir. Bu zaman çox təmiz 1,2-dibrometan alınır. Qayna-

ma temperaturu 130°C. Çıxım 12-15 q təşkil edir.

NİTROLAŞMA

C-N rabitəsinin yaranması ilə NO₂-qrupun üzvi birləşmələrə daxil edilməsi prosesi nitrolaşma adlanır. Reaksiya məhsulları isə nitro birləşmələr (RNO₂) adlanır.

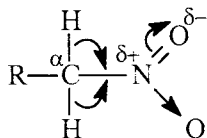
Nitro qrup aşağıdakı quruluşlarda ola bilər:



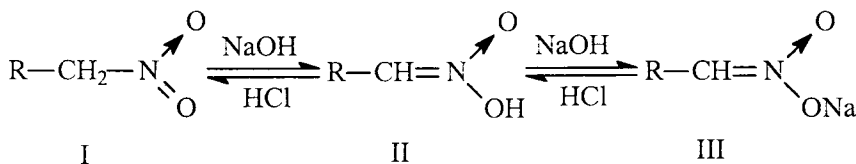
Bunların içərisində oksigen atomları arasında elektron sıxlığının təcrübi təsdiq olunmuş bərabər paylanmasını əks etdirən formula daha realdır.

Nitro qrupun üzvi birləşmələrə daxil edilməsi hidrogenin nitro qruplarla əvəz olunması, yaxud nitro qrupun doymamış karbohidrogenlərə birləşməsi, yaxud da hər hansı atom və ya funksional qrupların halogen, sulfoqrup və s.) nitro qrupla əvəz olunmaları ilə baş verir.

Nitro qrup qüvvətli elektronoakseptor olduğu üçün α -karbon atomunda hidrogen atomlarının mütəhərrik olmalarına səbəb olur. (π, δ - qoşulma):

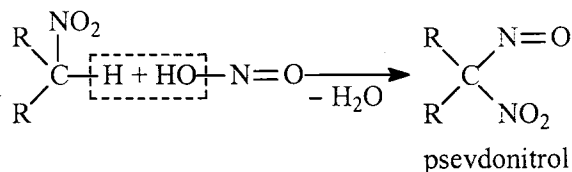
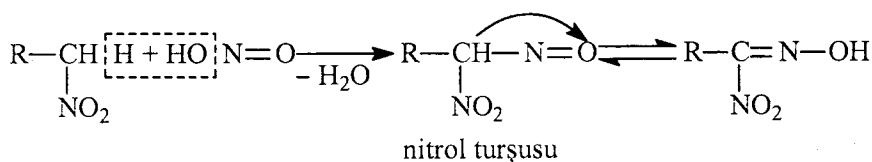


Hidrogen atomlarının bu cür mütəhərrikliyi birli və ikili nitrobirləşmələrdə özünü göstərir. Lakin üçlü nitrobirləşmələr bu xassəyə malik deyildir. Normal nitrobirləşmə (nitroforma I) və izonitrobirləşmə (asi-nitroforma II):



Asi-nitroforma (nitrol turşusu) turşuluq xassəsi göstərir. Qələvi mühitdə o, tarazlığı sağa yönəldərək duz əmələ gətirir (III). Turşulaşdırdıqda isə əks proses gedir: əvvəlcə sərbəst turşu asi-nitroforma əmələ gəlir, sonra isə adi nitroformaya izomerləşir. Qələvilərin təsiri ilə qüvvətli izomer turşuların duzlarını verən neytran maddələr psevdoturşular adlanır (yunanca «pseudos» - yalançı).

Birli və ikili nitrobirləşmələr mütəhərrik hidrogen atomları hesabına nitrit turşusu ilə reaksiyaya girirlər:



Bu reaksiyalar birli və ikili nitrobirləşmələr üçün keyfiyyət reaksiyasıdır.

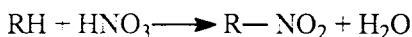
Hidrogenin nitro qrupla bilavasitə əvəz olunması nitrolaşdırıcı amillərin köməyiylə aparılır. Nitrolaşdırıcı agent kimi aşağıdakılar tətbiq edilir:

- 1) müxtəlif qatılıqla nitrat turşusu;
- 2) qatı nitrat və sulfat turşuları qarışığı (nitrolaşdırıcı qarışıq);
- 3) sulfat turşusu iştirakı ilə qələvi metal nitratları;

- 4) sirkə anhidridi və sirkə turşusu iştirakı ilə metal nitratları;
- 5) sirkə anhidridi, yaxud buzlu sirkə turşusu ilə nitrat turşusu və ya nitrat və sulfat turşuları qarışığı;
- 6) nitrat turşusu efiirləri (üzvi nitratlar);
- 7) azot oksidləri.

Nitrat turşusu və azot oksidləri ilə nitrolaşma.

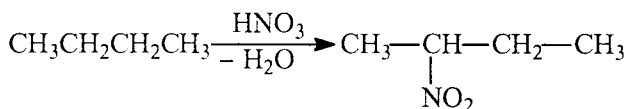
Nitrolaşma üçün müxtəlif qatılıqda (65-100%) nitrat turşusu tətbiq edilir. Nitrolaşma reaksiyası aşağıdakı tənliklə ifadə edilir:



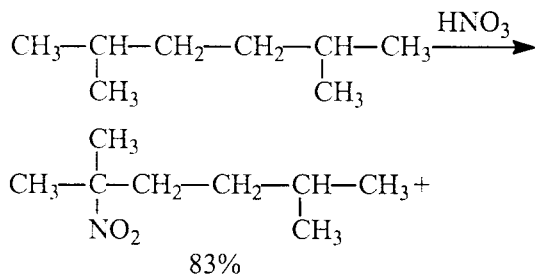
Maye fazada parafinlərin, tsikloparafinlərin, alkilaromatik karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin nitrolaşması 100-150°C-də təzyiqlik altında 12-20%-li nitrat turşusu ilə aparılır.

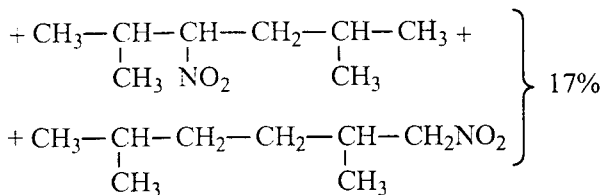
Parafinlərin nitrolaşması M.İ.Konovalov tərəfindən 1888-1894-cü illərdə öyrənilmişdir.

Normal quruluşlu karbohidrogenlərin nitrolaşması zamanı ikili nitrobirləşmələrin alınması üstünlük təşkil edir.

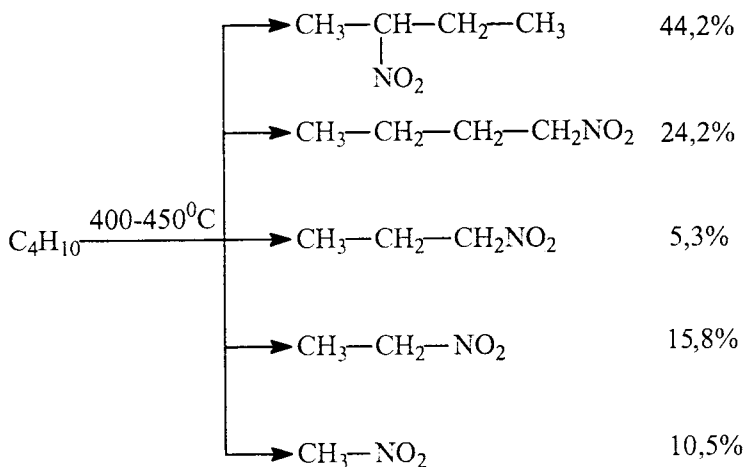


2,5-Dimetilheksanın nitrolaşması zamanı isə alınmış nitrobirləşmələr qarışığında üçlü nitrobirləşmələr üstünlük təşkil edir (83%), birli və ikili nitrobirləşmələr az miqdarda alınır (17%):



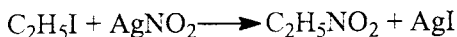


Buxar fazada nitrolaşma, karbohidrogenlərin artıq götürülməsi ilə normal təzyiqdə 400-450°C temperaturda aparılır. Bu zaman nitrolaşma ilə birlikdə karbohidrogenlərin oksidləşməsi də baş verir. Buxar fazada nitrolaşma zamanı nitrobirləşmələrin qarışığı alınır:



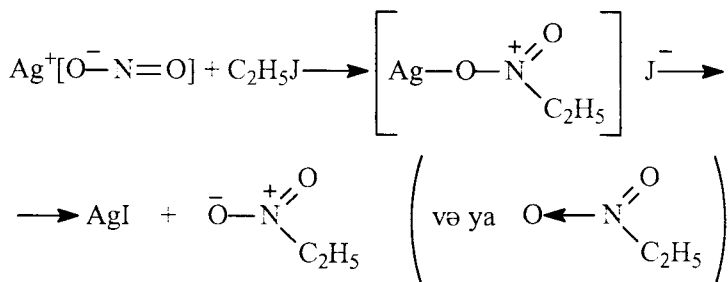
Yuxarı temperaturda birli və ikili nitrobirləşmələrin çıxımı artır. Aşağı temperaturda isə üçlü nitrobirləşmələrin çıxımı birli və ikili nitrobirləşmələrin çıxımından yüksək olur.

Laboratoriyada alifatik nitrobirləşmələrin alınmasında əlverişli üsullardan biri halogenli birləşmələrin nitrit turşusunun duzları ilə qarşılıqlı təsiridir:



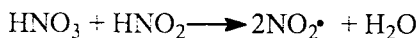
Bu reaksiyalarda nitrobirləşmələrlə birlikdə, qismən nitrit

tursusunun efirləri (R-O-N=O) də alınır. Nitrobirləşmələrin alınması yəqin ki, alkilhalogenid birləşməsi və gümüş-yodidin ayrılması mərhələlərindən keçir:

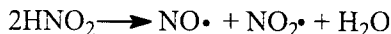


Alifatik sıranın nitrolaşması radikal mexanizm ilə gedir. Nitrolaşdırıcı agent azot 4-oksiddir.

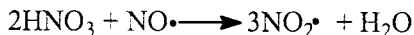
Azot 4-oksidin əmələ gəlməsi yollarından biri nitrat və nitrit turşularının qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır:



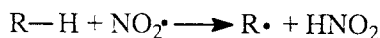
Bundan başqa azot 4-oksidin əmələ gəlməsi aşağıdakı üsulla da ola bilər:



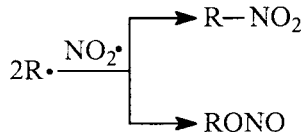
Azot 2-oksidi və nitrat turşusundan azot 4-oksidi regenerasiya olunur:



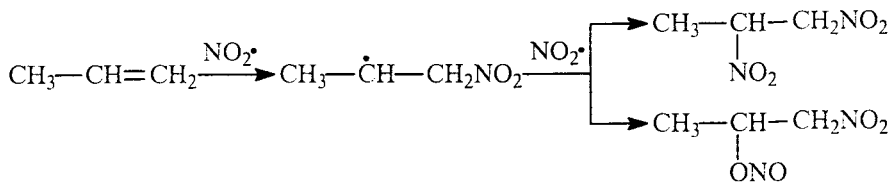
Məlumdur ki, azot 4-oksidi sərbəst radikaldır. Onun karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsiri zamanı alkil radikalları yaranır:



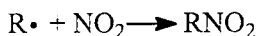
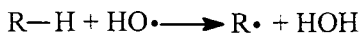
Azot 4-oksidin reaksiya qabiliyyəti iki mərkəzə malik olduğuna görə, azot 4-oksidi və alkil radikalları təsirdən nitroalkanlardan başqa nitrit turşusunun efirləri də əmələ gəlir:



Olefinlər azot 4-oksidlə birləşir. Məsələn,

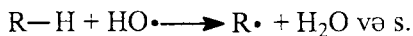


Buxar fazada doymuş karbohidrogenlərin nitrolaşması sərbəst radikal mexanizm ilə baş verir. Nitrolaşma prosesi (inisiator iştirak etmədikdə) ardıcıl reaksiyalardır:



Azot 4-oksid hidroksilə nisbətən az enerjili R-H molekulundan hidrogen atomunu qoparır, ona görə də o nitrat turşusuna nisbətən az aktiv nitrolaşdırıcı agentdir.

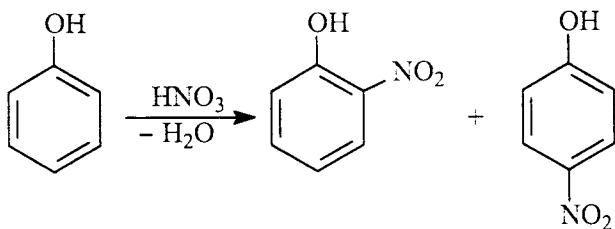
Lakin zəncirvari mexanizmi də kənar etmək olmaz:



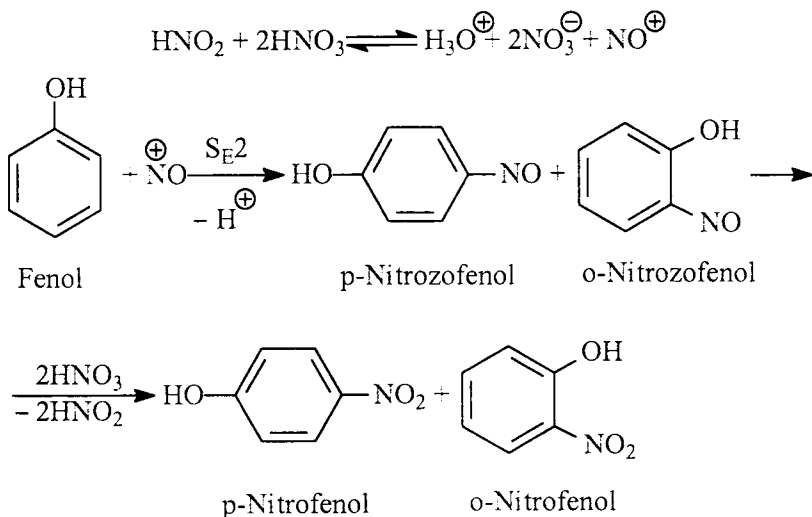
Reaksiya karbohidrogenlərdən (R-H) sərbəst radikalların (R·) əmələ gəlməsi üçün inisiator rolu oynayan, az miqdarda oksigen və halogen əlavə etməklə sürətlənir. Əmələ gəlmiş radikallar yuxarı temperaturda ola bilər ki, kiçik, sərbəst radikallara və olefinlərə parçalansın. Bu yeni radikallar reaksiyaya girərək, aşağı

molekullu nitrobirləşmələr verə bilər.

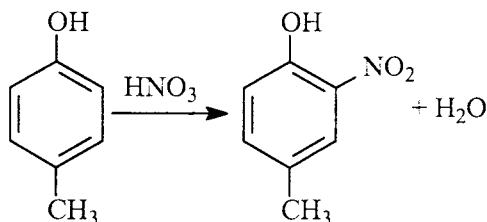
Durulaşmış nitrat turşusu bir neçə aromatik birləşmələrin nitrolaşması üçün də tətbiq edilir. Fenol soyuqda duru nitrat turşusu ($d_4^{20}=1,11$) ilə nitrolaşır. Bu zaman 2:1 nisbətində o- və p-nitrofenol alınır:



Fenolla qarşılıqlı təsirdə olan duru nitrat turşusunda fenol və nitrat turşusu təsirdən yaranan azot oksidləri və nitrit turşusu olur. Nitrat turşusunun nitrit turşusu ilə qarşılıqlı təsirdən nəinki azot 4-oksid və həmçinin fenolla S_E mexanizmi ilə reaksiyaya girə bilən nitrozonium ionu da əmələ gələ bilər. Əmələ gələ bilən nitrozofenol nitrat turşusu ilə nitrofenola qədər oksidləşir. Proses nitrit turşusunun ayrılması ilə müşayiət olunur:



Fenol homoloqları həlledici mühitdə nitrolaşirlar. Məsələn, p-krezol duru nitrat turuşusu ilə benzolda nitrolaşır və bu zaman 2-nitro-4-metilfenol alınır:

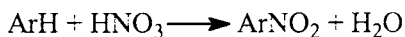


Nitrolaşdırıcı qarışıqla nitrolaşma

Qatı sulfat və nitrat turşularının qarışığı nitrolaşdırıcı qarışıq adlanır. Nitrolaşdırıcı qarışıqın optimal tərkibi nitrolaşan birləşmənin quruluşundan asılıdır.

Nitrolaşdırıcı qarışığı hazırlamaq üçün qatı nitrat turuşusu, sulfat turşusu (96,5%, d_4^{20} 1,84) və müxtəlif miqdarda sulfat anhidridi olan (10-20%) oleum tətbiq edilir. Sənayedə melanjdan (nitrat turşusundan başqa 7,5% sulfat turşusu və 4% su qarışığı) istifadə edilir. Nitrolaşdırıcı qarışıq hazırlamaq üçün həmçinin metal nitratları və sulfat turşusu da tətbiq edilir. Sulfat turşusu bir çox üzvi birləşmələri həll etdiyi və yüksək temperaturda qaynayan maddə olduğu üçün reaksiyanı yuxarı temperaturda aparmağa imkan verir.

Aromatik birləşmələrin nitrolaşması sulfolaşmanın əksinə olaraq dönməyən prosesdir:



Nitrolaşma reaksiyası temperatur rejiminə ciddi əməl etmək və sürətlə qarışdırılmaqla aparılır. Hər şeydən əvvəl nitrolaşdırıcı qarışıq aromatik birləşməyə əlavə edilir. Bu və ya digər nitrobirləşmənin öz optimal alınma temperaturu olur (0°C -dən 100 - 110°C -yə qədər).

Nitrolaşma reaksiyası aparılan zaman yadda saxlamaq lazımdır ki, reaksiya ekzotermik prosesdir (reaksiyanın istillik ef-

fekti 152-153 kC/mol). Temperatur rejimi, nitrolaşdırıcı qarışığın verilmə sürəti və reaksiya kültəsinin soyudulması ilə tənzim edilir.

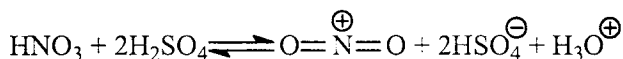
Nitrolaşmanın müvəffəqiyyətlə getməsi üçün qarışdırmanın böyük əhəmiyyəti vardır, çünki reaksiya kütləsi əksər hallarda heterogen olur. Əgər nitrolaşma həlləedicilərin iştirakı ilə homogen mühitdə aparılırsa, yerli çox qızmaların qarşısını almaq üçün də qarışdırma mütləq lazımdır.

Nitrollaşdırıcı agentlərlə nitrolaşma zamanı 1 mol başlanğıc maddəyə qarşı 0,97-1 mol nitrat turşusu götürülür.

Nitrolaşdırıcı qarışıqla nitrolaşma mexanizmi

Nitrolaşdırıcı qarışıqlarla üzvi birləşmələrin nitrolaşması reaksiyası ion mexanizmi ilə gedir. Bu elektrofil tipli əvəzlənmə reaksiyasıdır.

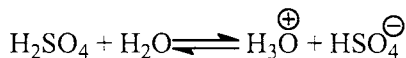
Nitrolaşdırıcı agent – qarışıqda yaranmasına sulfat turşusu səbəb olan nitronium ionudur:



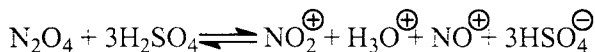
Ehtimal ki, aralıq maddə kimi NO_2^{\oplus} və H_2O -ya dissosiasiya edən nitrasid ionu da əmələ gəlir:

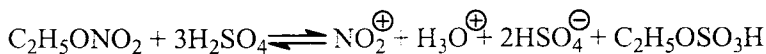
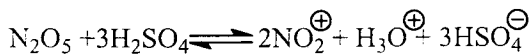


Nitrolaşdırıcı qarışığı su ilə durulaşdırıldıqca nitronium kationunun qatılığı azalır, çünki sulfat turşusu dissosiasiya edərək hidroksonium və hidrosulfat ionları əmələ gətirir:

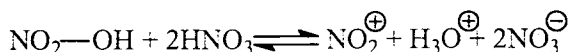


Sulfat turşusunun başqa nitrolaşdırıcı agentlərlə qarşılıqlı təsirindən də nitronium kationu alınır:





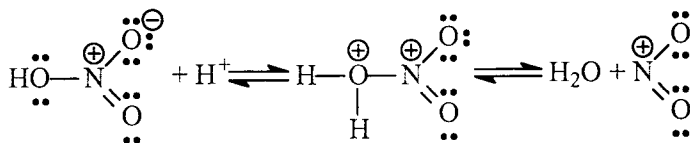
Tək nitrat turşusu ilə nitrolaşma zamanı çoxlu miqdarda azot oksidləri əmələ gəldiyi üçün reaksiya yaxşı getmir, lakin burada da nitronium kationu əmələ gəlir:



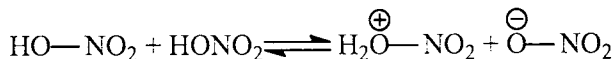
Nitronium kationu, potensial olaraq X—NO₂ birləşmələr ti-pində də olur. Məsələn: HO—NO₂, O₂N—O—NO₂, R—C—O—NO₂
 ||
 O

və s.

Bu birləşmələrdə nitronium kationu vermə meyli nitro qrupla əlaqəli əvəzləyicilərin elektromənfilikləri ilə artır. Nə qədər ki, OH-qrupu eliminləşə bilmir, onda nitronium kationu ancaq turş məhlulda nitrat turşusundan əmələ gəlir:



Nitrat turşusunun özü də protonlaşa bilər («avtoprotoliz»):



Lakin bu halda nitrat turşusu zəif nitrolaşdırıcı agent olduğu üçün tarazılıq sola yönəlmiş olur. Qatı sulfat turşusunun əlavə edilməsi nitronium ionlarının qatılığını artırır:

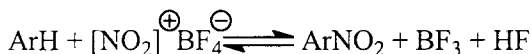


Az miqdar su və sulfat turşusunun lazımcınca artığında nitrat turşusu tamamilə nitronium ionuna çevrilir. NO_2^{\oplus} -nin miqdarı $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ qarışığında aşağıdakı kimi dəyişir:

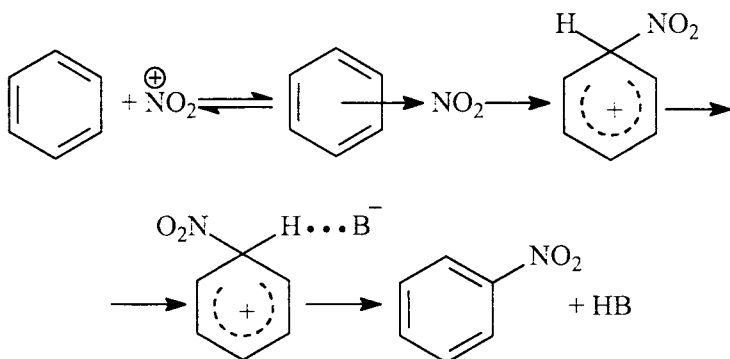
Qarışıqda HNO_3 , %	5	10	20	40	60	80	90	100
NO_2^{\oplus} -yə çevrilmə, %	100	100	62,5	28,8	16,7	9,8	5,9	1

Nitronium ionunun mövcudluğu fiziki üsullarla (kombinasiyalı səpilmə spektrləri, krioskopiya, ebulioskopiya, elektrik keçirmə) və kimyəvi yollarla – nitronium duzlarının alınması $[\text{NO}_2]^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$, $[\text{NO}_2]^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$, $[\text{NO}_2]_2^{\oplus}\text{SiF}_6^{2\ominus}$ ilə təsdiq olunmuşdur.

Nitronium duzları da nitrolaşdırıcı agentlərdir:

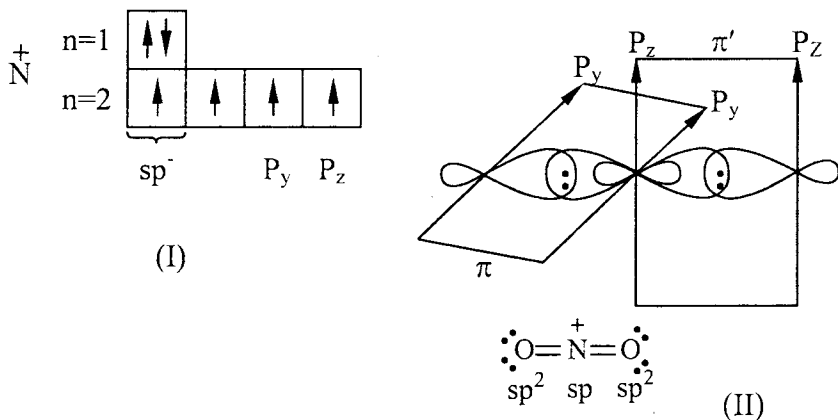


Nitronium ionu aromatik birləşmələrlə reaksiyaya girərək σ -kompleks əmələ gətirir (karbonium ionu). Bu reaksiyanın ən yavaş gedən mərhələsidir. σ -Kompleks əvvəlcə sürətlə yaranmış tarazlıq halda olan π -kompleksi reaksiyasından əmələ gəlir. İkinci mərhələdə protonun sürətlə qopması və nitrobirləşmələrin əmələ gəlməsi baş verir. Bu zaman proton hər hansı akseptorla birləşir, məsələn: hidrosulfat-ionla:



Nitronium ionunda azot sp -, oksigen isə sp^2 -hibridləşmə və

ziyyətindədir. Azotun iki hibrid orbitalı bir xətt boyunca, π -orbitalın hibridləşməmiş orbital oxları isə bir-birinə perpendikulyar yerləşmişdir (şək. 60).



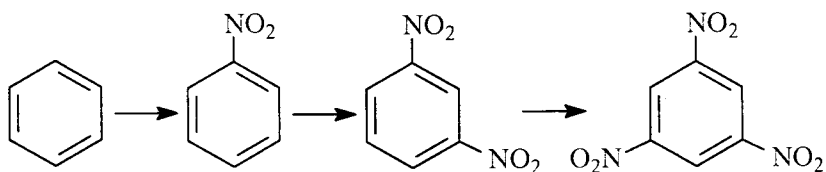
Şəkil 60. Nitronium kationunun quruluşu (NO_2^+)

I – nitronium kationunda azot atomu elektron örtüklərinin quruluş sxemi; II – nitronium kationunun fəza quruluşu sxemi; iki σ -rabitə xətti yerləşmişdir; iki π -rabitə qarşılıqlı perpendikulyar müstəvilərdə yerləşmişdir.

Aromatik nitrobirləşmələrin nitrolaşması zamanı nitro qrupun aromatik nüvəyə daxil olması əvəzlənmə qaydasına uyğun baş verir. Birinci növ əvəzləyicilər nitro qrupu əsasən o- və p-vəziyyətlərə göndərir və əvəzlənməni asanlaşdırırlar (halogenlərdən başqa). Ona görə də, birinci növ əvəzləyicisi olan aromatik birləşmələr benzola nisbətən daha yumşaq şəraitdə nitrolaşırlar.

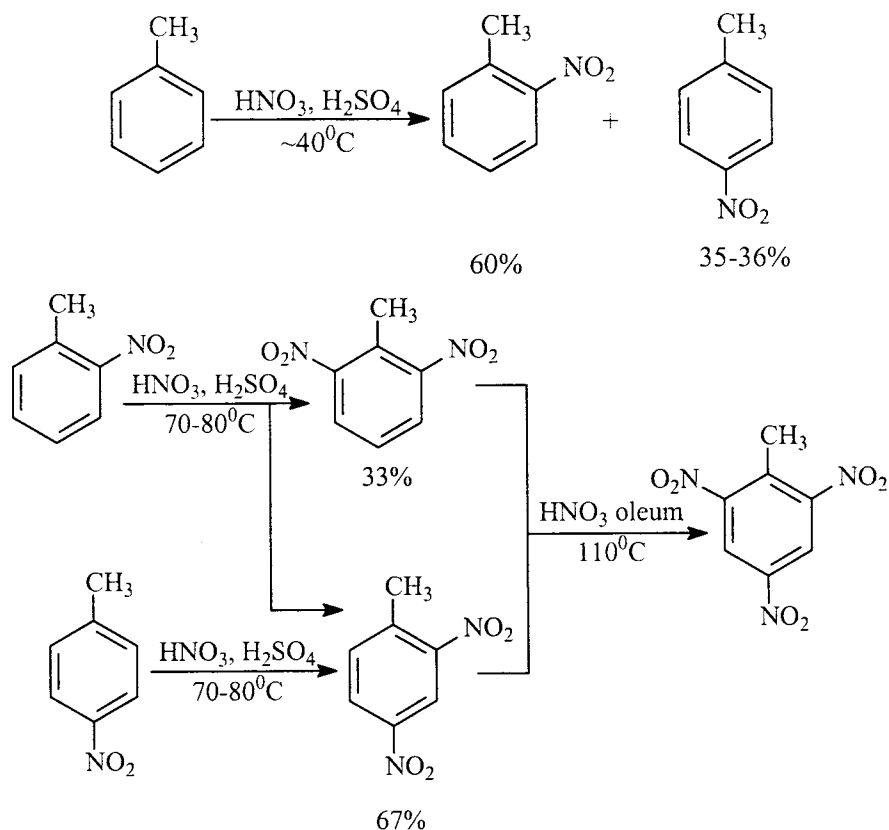
İkinci növ əvəzləyicilər nitro qrupu birinci olaraq m-vəziyyətə göndəririlər və nitro qrupun benzol nüvəsinə daxil olmasını çətinləşdirir. Məsələn, benzolu $40-50^\circ\text{C}$ -də nitrolaşdırıcı qarışıqla nitrolaşdırmaqla nitrobenzol alınır, m-dinitrobenzol isə $75-80^\circ\text{C}$ -də daha qatı turşularla nitrolaşdırmaqla alınır. Üçüncü nitroqrupun daxil edilməsi daha sərt şərait tələb edir. Simm-trinitrobenzol (1,3,5-trinitrobenzol) m-dinitrobenzolu beş gün müddətində oleum və tüstülənən nitrat turşusundan ibarət nitrolaşdırıcı qarışıqla

100-110⁰C-də nitrolaşdırmaqla alınır:



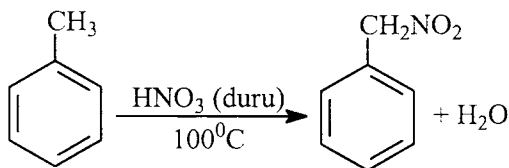
Bilavasitə nitrolaşdırmaqla benzol nüvəsinə üç nitro qrupdan artıq nitro qrup daxil etmək mümkün olmur.

Toluolun nitrolaşmasını aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:

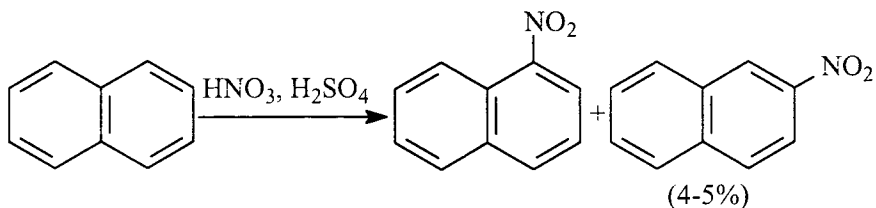


Konovalov reaskiyası şəraitində yan zəncirə də nitro qrup

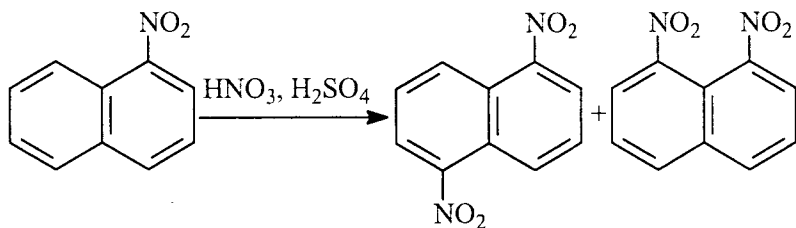
daxil etmək olar. Məsələn, toluolun duru nitrat turşusu ilə ağzı bağlı boruda 100°C-dən yuxarı temperaturda qızdırılması zamanı fenilnitrometan alınır:



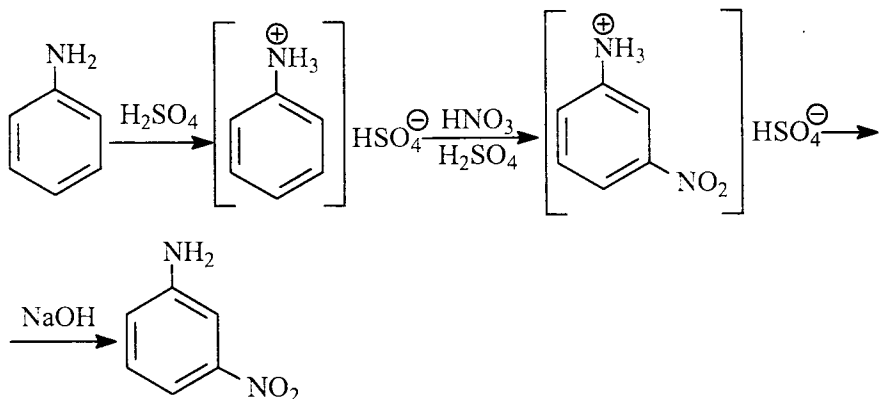
Naftalin başlıca olaraq α -nitronaftalin əmələ gətirməklə, benzola nisbətən daha yumşaq şəraitdə nitrolaşır:



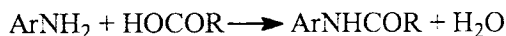
Naftalinə ikinci nitro qrup daxil etmək üçün qatı nitrat turşusu və oleumdan ibarət nitrolaşdırıcı qarışıq və daha sərt şərait seçmək lazımdır. α -Nitronaftalinin nitrolaşması zamanı 2:1 nisbətində 1,5 və 1,8 – dinitronaftalin qarışığı əmələ gəlir:



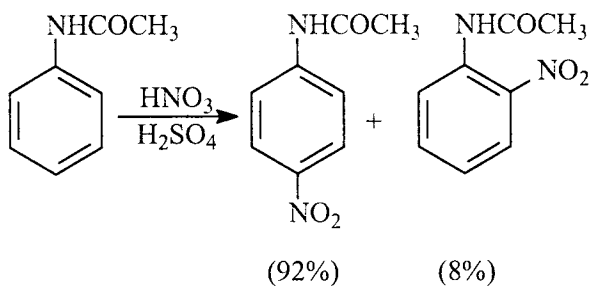
Artıq miqdarda götürülmüş sulfat turşusu iştirakı ilə aminlərin nitrolaşdırıcı qarışıqla nitrolaşması zamanı m-nitroaminlər əmələ gəlir. Çünki aminlər qüvvətli turşularla duz əmələ gətirir, ammonium qrupu isə nitro qrupu m-vəziyyətə yönəldir:



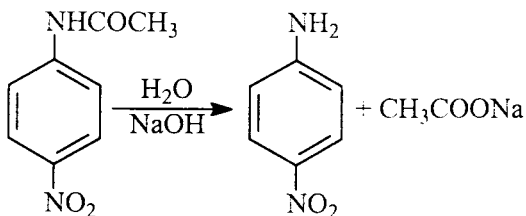
o- və p-Nitroaminlər almaq üçün əvvəlcə mütləq amin qruplar «qorunmalıdır», ona görə ki, nitrat turşusu təsirindən aromatik aminlər oksidləşər və amin qruplar protonlaşa bilər. Amin qrupları turşuların, turşu anhidridləri və xlor anhidridləri vasitəsilə «qorumaq» olar:



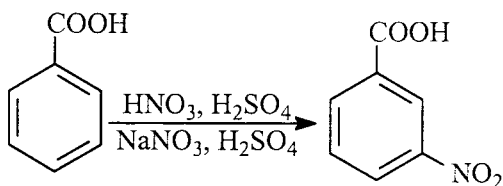
Asilləşmiş aminlər aşağı temperaturda nitrolaşdırıcı qarışıqla asan reaksiyaya girir. Məsələn, asetanilid 3-5°C-də nitrolaşır:



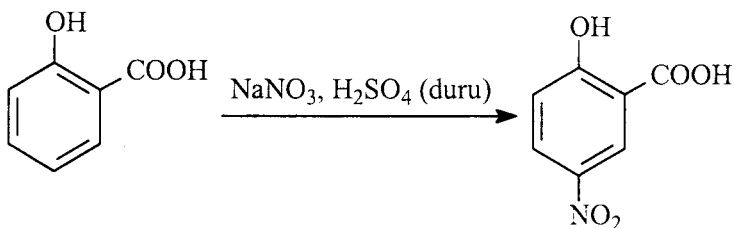
p-Nitroanilin almaq üçün p-nitroasetanilid hidrolizə uğradılır:



Karbonil və karboksil törəməli birləşmələrin nitrolaşdırılması qatı sulfat turşusu iştirakı ilə natrium (kalium) nitratla, yaxud nitrolaşdırıcı qarışıqla aparılır. Benzoil turşusu aşağıdakı sxemlə nitrolaşır:

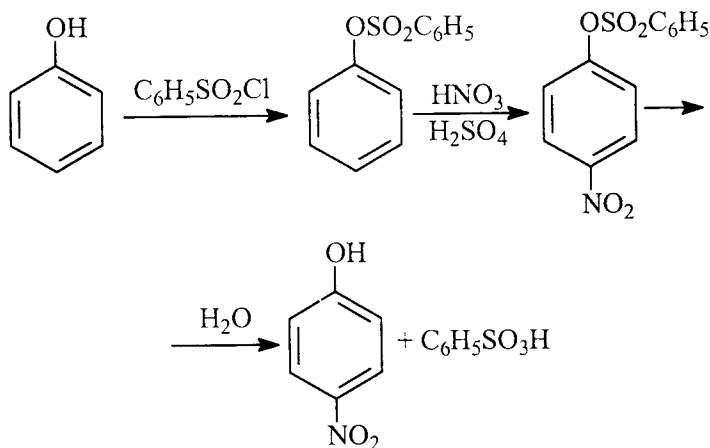


Salisil turşusunun asan nitrolaşması OH və COOH əvəzləyicilərinin qarşılıqlı təsiri ilə izah olunur.

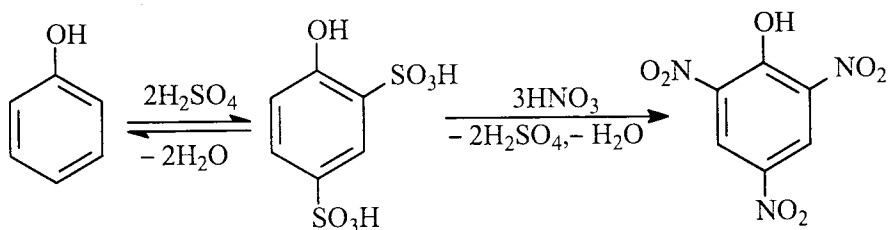


Halogen törəməli benzolların nitrolaşması benzola nisbətən sərt şəraitdə aparılır. Çünki halogen atomları benzol nüvəsinə passivləşdirici təsir göstərir. Xlorbenzol nitrolaşdırıcı qarışıqla 40-70°C-də nitrolaşır. Bu zaman mononitroxlorbenzolların qarışığı – 34% o-, 65% p- və 1% m-izomer alınır. Brombenzolun tüstülənən nitrat və qatı sulfat turşusu ilə 10°C-də nitrolaşması zamanı yüksək çıxımla o- və p-nitrobrombenzol alınır.

Nitrofenolları, fenolların özlərini nitrolaşdırıcı qarışıqla nitrolaşdırmaqla deyil, fenolsulfoturşuları və ya benzolsulfoturşuların fenil efirini nitrolaşdırmaqla almaq olar. Məsələn, p-nitrofenolu, o-nitrofenol qarışığı alınmadan aşağıdakı sxemlə almaq olar:



Yaxud fenosulfoturşulardan da almaq mümkündür:



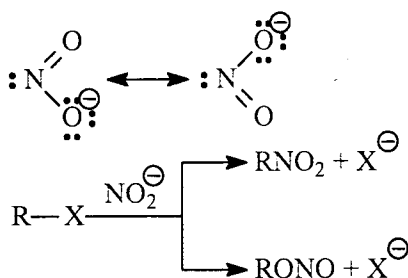
Pikrin turşusu

Nitrolaşdırıcı qarışıq bir neçə heterotsiklik birləşmələrin nitrolaşması üçün də tətbiq edilir. Məsələn, piridin nitrolaşma və başqa elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına (halogenləşmə, sulfoləşmə) qarşı reaksiyaya qabil deyil. O 330°C-də kalium-nitratın tütülənən sulfat turşusu məhlulunda nitrolaşır. Bu zaman ancaq 15% çıxımla β-nitropiridin alınır. Furan, tiofen və pirrolun nitro-

laşması üçün asetilnitratdan istifadə edilir.

Atom və ya atom qruplarının əvəzlənməsi ilə nitrobirləşmələrin alınması

Nitroalkanlar və yan zəncirində nitro qrup olan alkilaromatik nitrobirləşmələr yod- və bromalkillərin metal nitritləri ilə reaksiyasından (S_N2 mexanizmi) alınır. Bu zaman nitroalkanlardan başqa, NO_2 anionu reaksiya qabili iki mərkəzə malik olduğu üçün ola bilər ki, nitrit turşusunun efiəri də (S_N1 mexanizmi) əmələ gəlsin:



Birli halogenalkillərin və gümüş-nitritin qarşılıqlı təsirindən alınan efiərdə nitroalkanlar üstünlük təşkil edir. Həmin şəraitdə ikili halogenalkillər gətürdükdə isə əsasən nitrit turşusunun efiərləri əmələ gəlir və nitroalkanların çıxımı 15% olur. Dimetilformamidə (DMFA) ikili halogenalkil və natrium-nitritdən ən çox nitroalkanlar əmələ gəlir. Üçlü halogenalkil və nitritlərdən praktiki olaraq nitrobirləşmələr alınmır.

Nitroalkanları α -halogenkarbon turşulara natrium-nitritlə təsir etmək və alınan α -nitrokarbon turşunu qələvi mühitdə dekarboksilləşdirməklə almaq daha əlverişlidir.

Nitrolaşma zamanı ehtiyat tədbirləri

Nitrolaşma reaksiyası, nitrobirləşmələri ayırmaq və təmizləmək mütləq sorucu şakfda aparılmalıdır. Həmçinin eynəklə və ya

qoruyucu şitlə işləməli. Bu zaman diqqət yetirmək lazımdır ki, nitrobirləşmə dəriyə düşməsin. Dəri üzərindən nitrobirləşmə pambıq tamponla götürülür, zədələnmiş yer çoxlu miqdarda isti su, sonra isə spirtlə yuyulmalıdır.

Nəfəs yolları və ya dəri ilə qana keçən nitrobirləşmələr qanın oksigen udma qabiliyyətini azaldır. Nitrobirləşmələrin bir çoxu dəri örtüyünü qıcıqlandıraraq dermatit əmələ gətirir.

Nitrobirləşmələrlə zəhərlənmənin ilk əlamətləri görüldükdə – baş ağrısı, süstlük, baş gicəllənmə, dodaqlar, burunun ucu, dirnaqlar göyərdikdə – dərhal xəstəni təmiz havaya çıxarmalı və həkim məntəqəsinə aparmaq lazımdır.

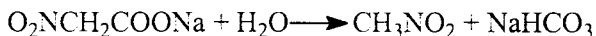
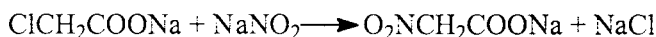
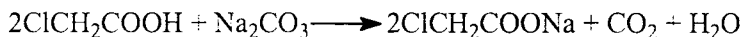
KOLLOKVIUM ÜÇÜN SUALLAR

Nitroalkanların alınması. Konovalov reaksiyası (mexanizm, reaksiya şəraiti, aralıq məhsullar). Nitroalkanların kimyəvi xassələri. Asinitroforma (nitron turşusu).

Aromatik nitrobirləşmələrin alınması. Nitrolaşma reaksiyası mexanizmi. Nitrolaşdırıcı agentlər. Əvəzlənmə qaydaları. Əvəzləyicinin elektron quruluşu ilə istiqamətlənmə təsiri arasında əlaqə.

LABORATORIYA İŞLƏRİ

Nitrometan

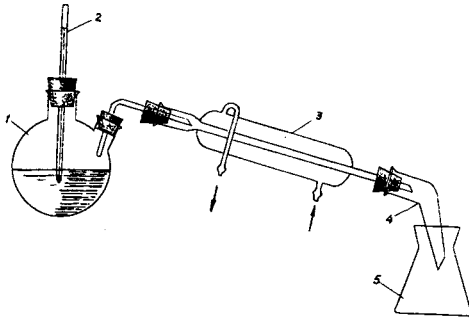


Reaktivlər:

monoxlorsirkə turşusu 50 q,
natrium-nitrit 36 q,
natrium-karbonat (susuz) 30 q.

Avadanlıqlar:

500 ml-lik ikiboğazlı yumrudib kolba,
su soyuducusu,
ayrıcı qıf,
50 ml-lik Vürs kolbası,
termometr.



Şəkil 61. Nitrometanın alınması üçün qurğu:

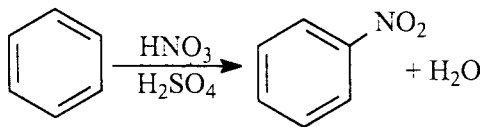
1) ikiboğazlı kolba; 2) termometr; 3) soyuducu; 4) alonj; 5) qəbuledici.

muş məhlulu tökülür və kolba azbestli tor üzərində qızdırılır. Adətən 80°C -də karbon qazının ilk qabarcıqları çıxan zaman qızdırma dayandırılır. Lakin reaksiya zəif gedirsə, onda reaksiya kütləsi qızdırılmaqla temperatur 85°C -yə çatdırılır. Bu temperaturda nitrosirkə turşusunun natrium duzu parçalanması elə tez baş verir ki, sonra qızdırmaq tələb olunmur. Əmələ gəlmiş nitrometan su ilə birlikdə distillə olunur. Reaksiyanın getməsindən asılı olaraq qarışığın temperaturu öz-özünə 100°C -yə çatdırılır.

Alınmış distilat ayırıcı qıfa keçirilir və nitrometan ayrılır (aşağı təbəqə).

Nitrometan kalsium-xlorid üzərində qurudulur və distillə olunur. $98-101^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan fraksiya yığılır. Çıxım 10-12 q. Nitrometan rəngsiz mayedir. Spirtdə və dietil efirində yaxşı həll olur; 100 q suda 9-10 q nitrometan həll olur. Qaynama temp. $101,8^{\circ}\text{C}$; $d_4^{20} = 1,381$, $n_D^{20} = 1,3819$.

Nitrobenzol



Reaktivlər:

benzol 15,6 q (19,5 ml),
nitrat turşusu ($d_4^{20} = 1,4$) 28 q (20 ml),
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 25 ml.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik üçboğazlı kolba,
hava soyuducusu,
damcı qıfı,
qarışdırıcı,
100 ml-lik Vürs kolbası,
50 ml-lik kolba,
iki paralel boğazlı keçid,
ayırıcı qıf; termometr.

Ayırıcı qıf və hava soyuducusu qoyulmuş iki paralel boğazlı keçid. Qarışdırıcı və termometrlə təchiz edilmiş 250 ml-lik kolbaya 20 ml nitrat turşusu tökülür və üzərinə 25 ml sulfat turşusu əlavə edilir. 25-30°C-yə qədər soyudulmuş nitrolaşdırıcı qarışığın üzərinə şiddətlə qarışdırmaqla, yavaş-yavaş benzol əlavə edilir. Bir az benzol əlavə edildikdən sonra temperaturun qalxdığı müşahidə olunur. Nitrolaşma prosesi zamanı reaksiya kütləsinin temperaturu 50°C-dən yuxarı və 25°C-dən aşağı olmamalıdır. Bu benzolun verilmə sürətinin tənzim edilməsi və reaksiya kolbasını soyuq su ilə soyutmaqla əldə edilir.

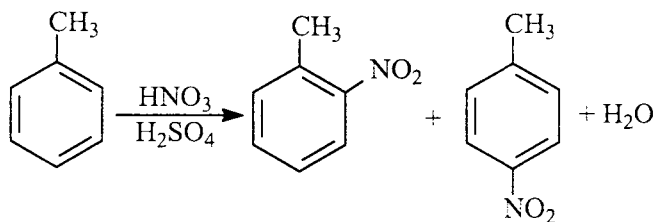
Benzolun hamısı əlavə edildikdən sonra kolba 60°C-də (hamamın temperaturu) su hamamında 40-50 dəqiqə qızdırılır. m-Dinitrobenzolun alınmaması üçün temperaturun sabit saxlanmasına ciddi əməl edilməlidir. Soyudulmuş reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilir və turşu təbəqəsi (aşağı təbəqə) ayrılır, nitrobenzol isə su, 3-5%-li natrium-karbonat məhlulu, (3-5%-li natrium hidroksid məhlulu da ola bilər), sonra yenə də su ilə yuyulur.

Təmizlənmiş nitrobenzol kolbaya keçirilib susuz kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Bəzi hallarda nitrobenzolu tez qurutmaq üçün kolbanın ağzı qazaparan borulu tıxacla bağlanır və su hamamında qızdırılır.

Sorucu şkafda qurudulmuş nitrobenzol süzgəc kağızından süzülərək, kalsium-xloriddən təmizlənir və sonra hava soyuducusu ilə təmin olunmuş 100 ml-lik kolbada distillə olunur. 207-211°C-də qaynayan fraksiya yığılır. Nitrobenzol axıra kimi tam qovulmur, çünki kolbanın dibində qalan dinitrobenzol parçalana bilər. Nitrobenzol sarımtıl rəngli, acı badam iyli-yağlı mayedir. Spirt və

dietil efirində yaxşı həll olur. Qaynama temperaturu $210,9^{\circ}\text{C}$;
 $d_4^{20}=1,19867$; $n_D^{20}=1,5526$.

o- və p-Nitrotoluol



Reaktivlər:

toluol 27,3 q (31 ml),
 nitrat turşusu ($d_4^{20}=1,4$) 37 q (26 ml),
 sulfat turşusu ($d_4^{20}=1,83$) 26 ml.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik üçboğazlı kolba,
 damcı qıfı,
 100 ml-lik yastıdib kolba,
 250 ml-lik stəkan,
 ayırıcı qıf; hava soyuducu,
 qarışdırıcı,
 termometr,
 iki paralel boğazlı keçid (forştos).

Ayırıcı qıf və hava soyuducu qoyulmuş iki paralel boğazlı keçid, qarışdırıcı və kolbanın dibinə çata bilən termometrlə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbaya toluol tökülür və üzərinə nitrolaşdırıcı qarışıq əlavə edilir (otaq temperaturunda). Nitrolaşdırıcı qarışıq başqa kolbada hazırlanır: Nitrat turşusu üzərinə qarışdırmaqla və soyuq su ilə soyudulmaqla yavaş-yavaş sulfat turşusu əlavə edilir.

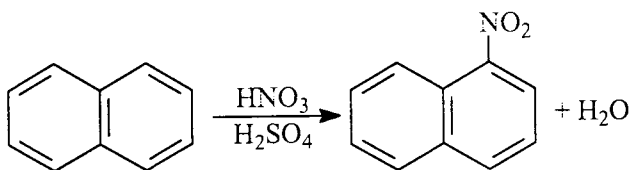
Nitrolaşdırıcı qarışığın sürəti elə tənzim edilməlidir ki, reaksiya kütləsinin temperaturu 60°C -dən yuxarı qalxmasın. Temperatur yüksək olduqda aralıq məhsulların – polinitrotörəməli birləşmələrin əmələ gəlməsi ehtimalı çox ola bilər. Nitrolaşma aparılan zaman kolba soyuq su ilə soyudulur.

Nitrolaşdırıcı qarışığın hamısı verildikdən sonra reaksiya qarışığı su hamamında 60°C -də 30 dəqiqə qızdırılır. Soyudulmuş reaksiya kütləsi ayırıcı qıfa keçirilir, aşağı turşu təbəqəsi ayrılır. Yağa bənzər yuxarı təbəqə isə su ilə bir neçə dəfə yuyulur və başqa qaba keçirilərək kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Süzgəc

kağızından süzülərək kalsium-xloriddən təmizləndikdən sonra filtrat başqa kolbaya keçirilir və qızdırmaqla reaksiyaya girməyən toluoldan təmizlənir. Distillədən sonra qalan qalıq stəkana keçirilərək 8 saat müddətində buz və duz qarışığında soyudulur. p-Nitrotoluolun ayrılmış kristalları süzülərkə ayrılır. 232-238°C-də qaynayan fraksiya distillə olunaraq toplanır. O, əsasən o-nitrotoluoldan ibarət olur. İzomerlərin nisbi miqdarını qaz-maye xromatoqrafiyası ilə də yoxlamaq olar.

Nitrotoluolun izomer qarışığının çıxımı 37-40 qrama yaxındır.

α-Nitronaftalin



Reaktivlər:

naftalin 12,8 q,

nitrat turşusu ($d_4^{20} = 1,4$) 10 q (7 ml),

sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 13 ml.

Avadanlıqlar:

100 ml-lik çini stəkan,

Bunzen kolbası və Büxner qıfı,

termometr,

qarışdırıcı.

Çini kasada, sulfat turşusu 7 ml su ilə qarışdırılır və üzərinə nitrat turşusu tökülür. 50°C-yə qədər qızdırılmış nitrolaşdırıcı qarışığın üzərinə narın əzilmiş naftalin əlavə edilir. Qarışdırma 50°C-də bir saat davam etdirilir. Sonra temperatur 60°C-yə qaldırılır və qarışdırma yenidən bir saat davam etdirilir.

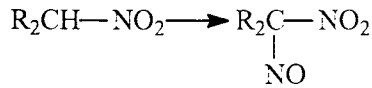
Soyuduqdan sonra işlənmiş turşu donmuş α-nitronaftalindən ayrılır. α-Nitronaftalin qaynar su ilə iki dəfə yuyulur. Ərinmiş α-nitronaftalin şiddətlə qarışdırılan soyuq suya tökülür. O kiçik kürəciklər halında donur, süzgəcdən keçirilərək havada qurudulur. Çıxım 15 qrama yaxın olur. α-Nitronaftalin spirtə kristallaşdırılır. α-Nitronaftalin sarı rəngli kristal halında çökür. Ərimə temperaturu 61°C-dir.

NİTROZOLAŞMA

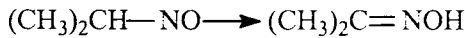
Üzvi birləşmələrdə hidrogen atomunun nitrozo qrupla əvəz olunması prosesi nitrozlaşma adlanır. Bu zaman nitrozobirləşmələr, yaxud izonitrobirləşmə – oksimlər əmələ gəlir.

Nitrozlaşma agenti kimi nitrit turşusu, nitrozil xlorid, nitrozilsulfat turşusu, azot oksidləri və nitrit turşusunun efirləri istifadə edilir.

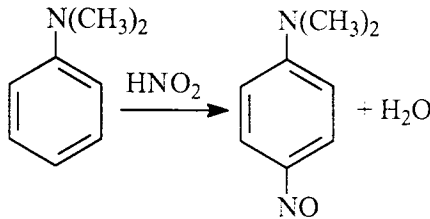
Alifatik birləşmələrdən nitrozlaşmaya o birləşmə məruz qalır ki, onun mütəhərrik hidrogen atomu olsun, aktivləşmiş karbonil, nitro-, sian qrupu, məsələn:



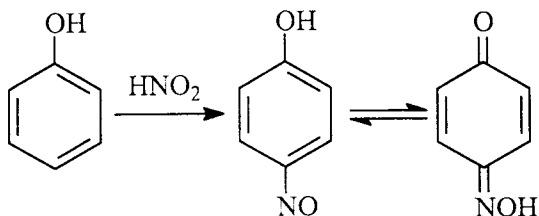
Birli və ikili nitrozobirləşmələr izonitrozobirləşmələrə – oksimlərə izomerləşirlər:



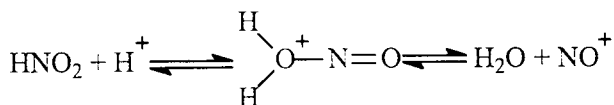
Aromatik karbohidrogenlər bilavasitə nitrozlaşmaya məruz qalmırlar. Üçlü alkilaromatik aminlər və fenollar asan nitrozolaşırırlar. Dimetilanilindən p-nitrozodimetilanilin alınır:



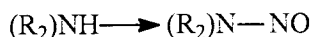
Fenoldan, tautomer xinonoksimlə tarazlıqda olan n-nitrozofenol alınır:



Turş mühitdə əmələ gələn nitrozonium ionu (NO^{\oplus}) nitrozolaşma amilidir, məsələn:

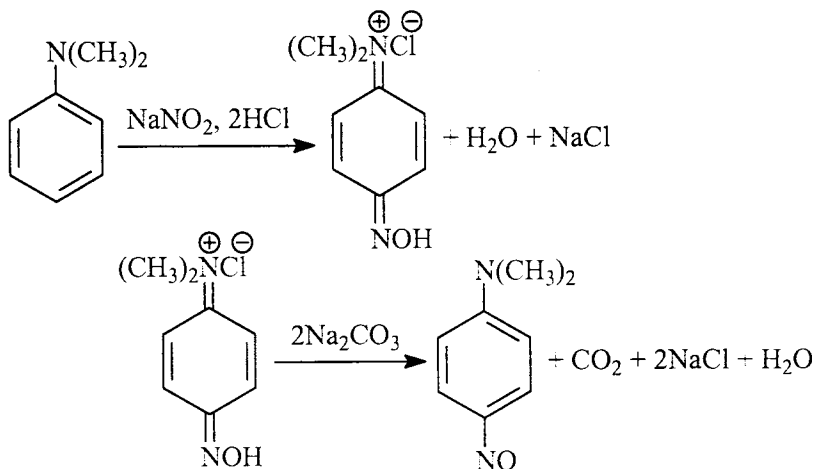


Üçlü aromatik aminlər və fenolların nitrozolaşması elektrofil əvəzlənmə mexanizmi ilə baş verir. İkili aromatik, yaxud alifatik aminlərin nitrozolaşmaları zamanı N-nitrozoaminlər əmələ gəlir:



LABORATORİYA İŞLƏRİ

p-Nitrozodimetilanilin



Reaktivlər:

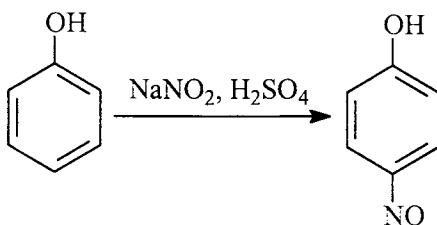
dimetilanilin 2 q (2 ml),
natrium-nitrit 2,1 q,
5 n. xlorid turşusu 18,9 ml,
natrium-karbonat 3,2 q.

Avadanlıqlar:

100 və 50 ml-lik stəkanlar,
şüşə çubuq termometr,
mikrosorucu.

100 ml-lik stəkanda 2 ml dimetilanilin 19,8 ml xlorid turşusunda həll olunur (sorucu şkafda!). Stəkan xaricdən və ya 10-12 q buz əlavə edilməklə soyudulur və şüşə çubuqla tez-tez qarışdırılmaqla 2,1 q natrium-nitritin 9 ml suda həll olmuş məhlulu əlavə edilir. Bu zaman diqqət yetirmək lazımdır ki, reaksiya qarışığında temperatur 50°C -dən yuxarı qalxmasın və azot oksidlərinin ayrılması baş verməsin. Çökmüş narıncı-sarı rəngli p-nitrozodimetilanilin duzu mikrosorucuda süzülür və iki dəfə 2 n. xlorid turşusu ilə yuyulur.

Sərbəst amin almaq üçün nəm duz 3,2 q sodanın 10 ml suda məhlulu ilə qarışdırılır. Bütün duz sərbəst amin halına keçdikdən sonra, bunu tünd-yaşıl rəngli çöküntünün alınması göstərir, onu mikrosorucuda süzür və havada qurudurlar. Ərimə temp. $78-80^{\circ}\text{C}$, çıxımı 1,4 q (nəzəri hesablamaya görə 55%),

p-Nitrozofenol**Reaktivlər:**

fenol 7,8 q,
natrium hidroksid 3,5 q,
natrium nitrit 7 q,
sulfat turşusu ($d=1,83$) 19 q (10,3 ml).

Avadanlıqlar:

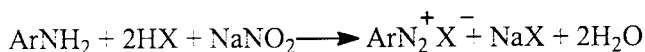
500 ml-lik üçboğazlı kolba,
damcı qıfı,
Bunzen kolbası və Buxner qıfı,
100 ml-lik yastıdib kolba,
qarışdırıcı, termometr.

Damcı qıfı, termometr və mexaniki qarşdırıcı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbada 7,8 q fenol natrium hidrokسيد məhlulunda (190 ml suda 3,5 q NaOH) həll edilir. Sonra qarışdırılmaqla 7 q natrium-nitrit əlavə edilir. Reaksiya qarışığı buz və duz qarışığı ilə +50C-yə qədər soyudulmaqla, 40-50 dəqiqə müddətində damcı-damcı sulfat turşusu (52 ml suda 10,5 ml H₂SO₄) verilir. Bu zaman reaksiya qarışığında temperatur +50C-dən yuxarı qalxmamalıdır. Məhlul tündləşir və tunc rəngli çöküntü ayrılır. Qarışıq 2 saat saxlanılır və çöküntü Büxner qıfında süzülür. 5-6 dəfə soyuq su ilə yuyulur (8-10 ml) və filtr kağızı arasında havada qurudulur. Çıxım 8-9 q (nəzəri çıxıma görə 80-85%). Qaynama temp. 125-130°C (parçalanmağa başlayır).

p-Nitrozofenolu təmizləmək üçün aktivləşmiş kömür əlavə edilmiş qaynar suda kristallaşdırmaq olar, bünün üçün qaynar suda həll olmanı tez aparmaq lazımdır. Çünki uzun müddət qızdırıldıqda p-nitrozofenol qətranlaşa bilər.

DIAZO VƏ AZOBİRLƏŞMƏLƏR

Sulu məhlulda mineral turşuların iştirakı ilə birli aromatik aminlərin nitrit turşusu ilə qarşılıqlı təsiri zamanı diazonium duzları əmələ gəlir (Qriss, 1858). Diazolaşma aşağıdakı tənlik üzrə baş verir:



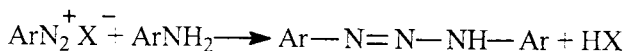
X = Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻ və s. ola bilər.

Mineral turşu* iştirakı ilə aminlərin soyudulmuş sulu məhluluna qarışdırmaqla damcı-damcı soyuq natrium-nitrit məhlulu əlavə edilir. Diazobirləşmələrin əksəriyyəti sabit olmadıqlarına görə aşağı temperatur mütləq lazımdır.

Diazolaşma prosesi zamanı məhlul turş reaksiya göstərməlidir, çünki pH yüksək olduqda «ammonium ion \rightleftharpoons amin» ta-

* Bir qayda olaraq mineral turşu artıq miqdarda götürülür (1 ekvivalent aminə 2-3 ekvivalent turşu götürülür).

razlığı suda çətin həll olan sərbəst aminə doğru yönəlir (karboksil- və ya sulfoqruplu aminlərdən başqa). Diazolaşdırıcı aminin reaksiya qabiliyyətli forması isə qeyri-aktiv formaya keçir, nitrit ionuna NO_2^- və sərbəst nitrit turşusuna (bax diazolaşma mexanizmi). Nəhayət, hidrogen ionlarının qatılığı çox olan mühitdə əmələ gəlmiş diazobirləşmələr aminlərlə reaksiyaya girərək diazobirləşmələr əmələ gətirir:



Məhlulda turşuluğa nəzarət etmək üçün qırmızı-konqo reaksiyasından istifadə edilir. Məhlul damcısından indikator kağızının göyərməsi mineral turşuların olduğunu göstərir. Natrium-nitritin reaksiya üçün tələb olunan miqdarını düzgün seçmək lazımdır. Çünki, bu zaman diazolaşma praktiki olaraq tam gedir (bu reaksiyadan aromatik aminlərin həcm analizində istifadə edilir) və ikinci bir tərəfdən, artıq nitrit turşusu diazo məhlulun davamlılığını azaldır.

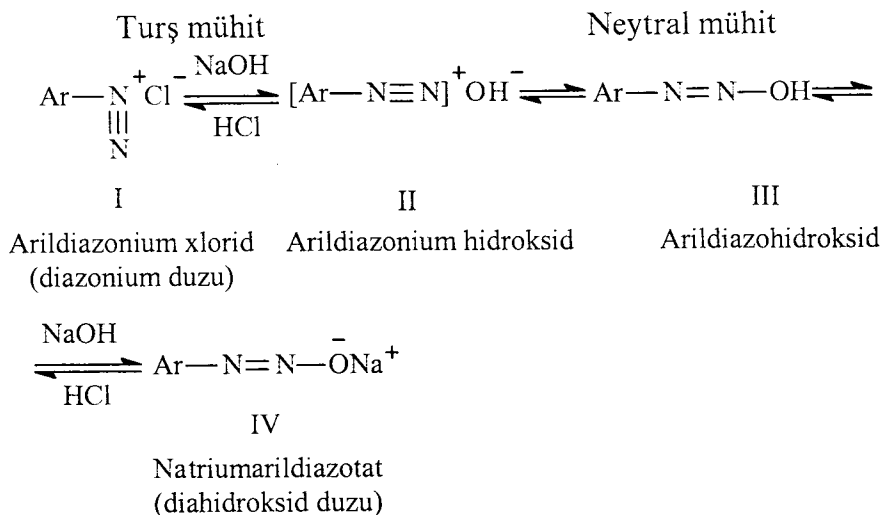
Nitrit turşusunun artıq miqdarı adətən reaksiyanın sonunda təyin edilir. Bunun üçün yodlu-niştastalı kağızdan istifadə edilir (niştasta və kalium-yodid məhlulu hopdurulmuş filtr kağızı). Turşu mühitdə nitritdən əmələ gəlmiş nitrat turşusu kalium-yodidlə reaksiyaya girib yodu çıxarır. Sərbəst yod niştasta ilə göy rəng verir. Düzgün aparılmış diazolaşma prosesinin sonunda nitrit turşusu reaksiyayı çox zəif olmalıdır.

Bu üsulla diazonium duzlarının məhlulları alınır və dərhal sonrakı çevrilmələr üçün istifadə edilir, çünki diazonium duzları tədricən parçalanırlar. Nitrit turşusunun mürəkkəb efirləri ilə də, o cümlədən, etil- və amilnitritlər, buzlu sirəkə turşusu, spirt, dioksan və başqa həlledicilərdə diazolaşma aparmaq olar. Bu üsul diazonium duzlarını bərk halda almaq üçün əhəmiyyətlidir. Diazonium duzlarının spirt məhlulu efirlə durulaşdırılır, nəzərə almaq lazımdır ki, diazonium duzları təmiz halda çökürlər. Bərk halda olan diazonium duzları ola bilər ki, zərbədən, silkələnmədən və ya qızdırıldıqda partlayışla parçalana bilərlər.

Diazobirləşmələrin quruluşu

Diazobirləşmələr məhlulu da bir-birinə çevrilməklə, bir neçə formada olurlar. Onlardan bir neçəsi indiyə qədər sərbəst halda ayrılıb öyrənilməmişdir.

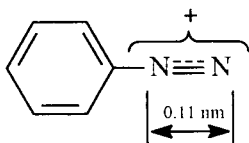
Diazobirləşmələrin turş, qələvi və neytral mühitdə mövcud olan ən əhəmiyyətli formaları aşağıdakı sxemdə göstərilmişdir:



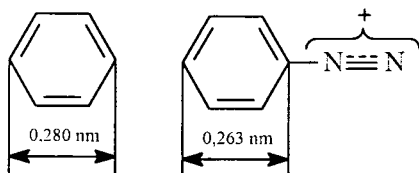
Diazobirləşmə turş mühitdə diazonium duzu (I) formasında olur. Diazonium duzları neytral xassəyə malikdir, onlar sulu məhlulda tam dissosasiya olunur.

Diazokation və diazonium duzlarının quruluşu kifayət qədər öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, diazokationunda diazonium qrupu xətti quruluşa malikdir və benzol orbital oxları istiqamətinin biri boyunca yerləşmişdir:

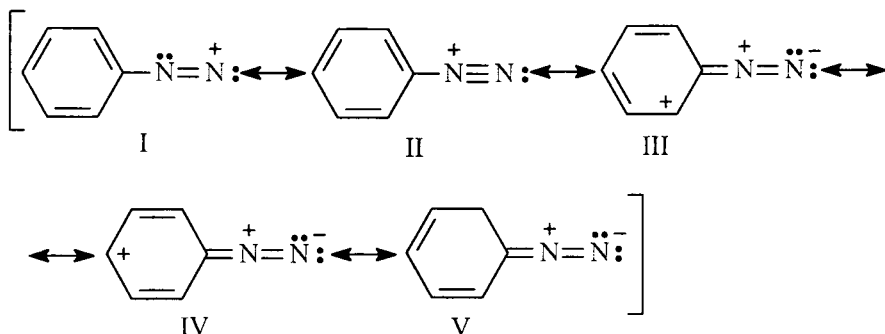


Azot atomları arasındakı rabitə xassəsinə və uzunluğuna görə üçqat rabitəyə yaxındır. Onun uzunluğu 0,11nm-ə bərabərdir. C-N rabitəsinin uzunluğu isə birli rabitəyə yaxındır. Diazonium qrupunun təsiri nəticəsində benzol nüvəsi simmetrik formasını itirir və elə bil ki, «yastılaşı» – benzolda C₁-C₄ arasında məsafə 0,280 nm, diazonium kationunda isə 0,263 nm-ə bərabər olur:

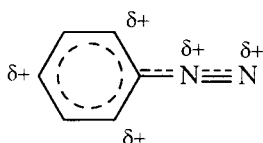


Benzol Benzoldiazonium
 kationu

Diazonium qrupunun müsbət yükü əsasən azot atomları arasında paylanır. Lakin benzol nüvəsinin π -elektronları hesabına da kompensasiya olunur (müvazinətlənir). Bunu rezonanslı quruluş və mezoformul halında göstərmək olar.

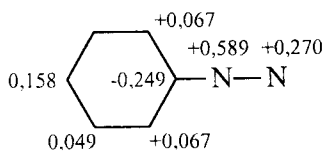


Benzoildiazonium kationunun rezonans quruluşu



Benzoldiazonium kationun mezoformulu

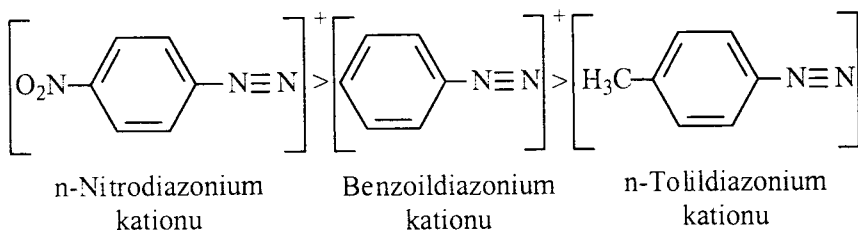
Şəkil 62-də kvant-kimyəvi hesablamaya görə benzoldiazonium kationunda atomların yükləri verilmişdir. Diazonium qrupu azot atomlarında müsbət yük hər iki atom arasında paylanmışdı, lakin o kənar atomda birinci atoma nisbətən təxminən iki dəfə



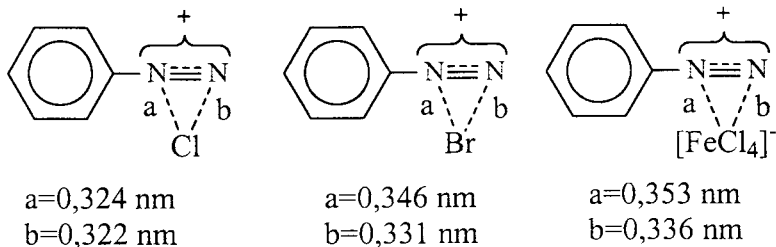
Şəkil 62. Benzoldiazonium kationu atomlarında yüklərin paylanması

azdır. Diazonium kənar azot atomunda elektron sıxlığının azlığı diazonium kationun elektrofil reagent kimi reaksiyaya girməsinə imkan yaradır, məsələn, azobirləşmələrdə.

Kənar azot atomunda δ^+ -yükün miqdarı başlıca olaraq aromatik nüvədə yerləşən əvəzləyicilərin xassəsindən və vəziyyətindən asılıdır. Elektroakseptor-əvəzləyicilər elektron sıxlığını nüvədən çəkərək, I quruluşun reaksiyada iştirakını artırır, yəni kənar azot atomunun δ^+ - yükünü artırır və benzoldiazonium kationuna nisbətən birləşməni daha elektrofil reagent edirlər. Məsələn, p-nitrodiazonium kationu. Elektrodonor-əvəzləyicilər isə əks istiqamətdə təsir edirlər, yəni diazonium qrupun kənar azot atomunda δ^+ -yükü azaldır və diazonium kationunun elektrofilliyini azaldırlar (məsələn, p-tolildiazonium kationunda). Arildiazonium kationunun elektrofillik xassəsi aşağıdakı kimi azalır:

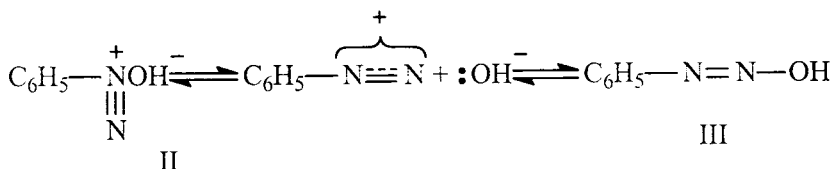


Rentgenstruktur analizi vasitəsilə diazonium duzunun quruluşu öyrənilmişdir. Aydınlaşmışdır ki, anion iki azot atomlarından eyni məsafədə yerləşir və hətta axırıncı atoma bir az yaxındır:



Diazonium duzlarında atomlar azot atomuna elektrostatik cəzb olunur, həmçinin kənar atoma bir az çox dərəcədə cəzb olunur.

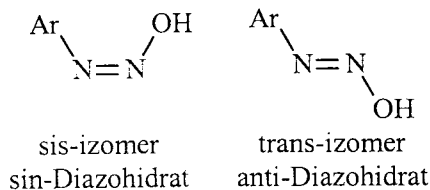
Neytral mühitdə diazobirləşmələr bir-birinə qarşılıqlı çevrilə bilən bir neçə davamsız formada olurlar. Diazonium duzları məhluluna nəm gümüş oksid əlavə etdikdə məhlulda arildiazonium (kation) və hidroksid (atom) ionlarına dissosiasiya edən arildiazonium hidroksid – qüvvətli əsas (II) əmələ gəlir. Bu ionlar qarşılıqlı təsirdə olaraq (kifayət qədər yavaş) turşuluq xassəsi daşıyan arildiazohidrat (III) əmələ gətirirlər:



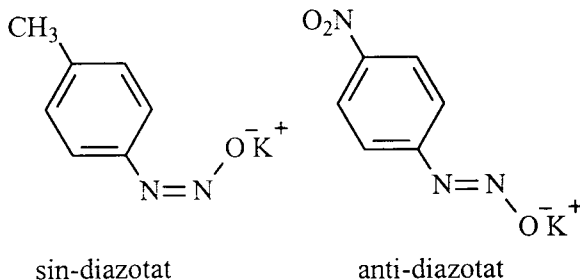
Artıq miqdarda götürülmüş qələvi tərəfindən arildiazohidroksid tezliklə diazodiazotata çevrilir. Burada diazobirləşmə diazotat-ion (anion) formasında olur.

Arildiazohidroksidlər (diazohidratlar) və onların duzları (diazotatlar) fəza izomerləri halında olurlar: *sis* (sin-) və *trans*- (anti-). Məlumdur ki, diazonium duzlarına artıq miqdarda götürülmüş qələvilərlə təsir etdikdə əmələ gələn natrium (kalium) diazotat, əvvəlcə aktiv, sonra isə öz-özünə qeyri-aktiv izomer formaya çevrilir. Aktiv forma normal diazotatlar (ona normal diazohidrat uyğun gəlir), qeyri-aktiv forma isə izodiazotatlar (ona izodiazohidrat uyğundur) adlanır. Normal diazohidrat və izodiazohidrat və

onların duzları fəza izomerləridirlər (A.Faur):

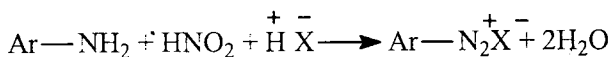


Diazobirləşmələrin aktiv və qeyri-aktiv formaları barədə bir neçə onilliklər ərzində mübahisələr aparılmışdır. Diazohidratlar və diazotatların fəza izomerləri halında mövcud olmaları şübhə altında qalırdı. Yalnız bu yaxınlarda sin- və anti-formalı diazotatlar sintez edilmişdir:

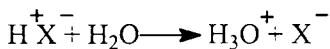


Diazolaşma reaksiyası. Diazolaşdırıcı amillər

Ümumi halda, birli aminlərin diazolaşma reaksiyasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

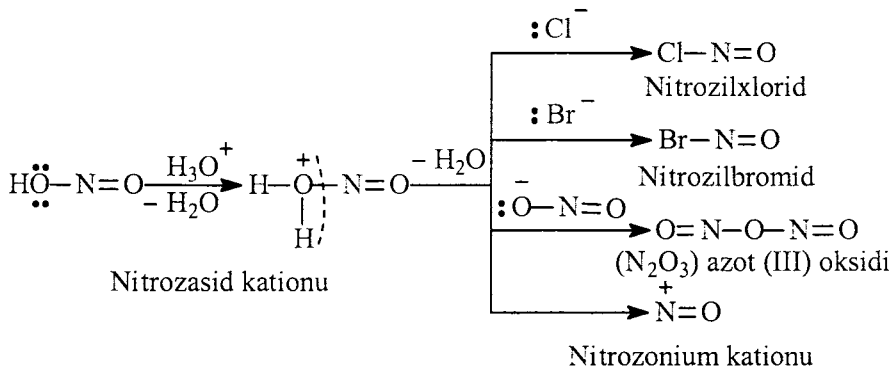


Nitrit turşusu natrium nitritdən alınır. Amma diazolaşma reaksiyasında bilavasitə iştirak edən nitrit turşusundan əmələ gələn aktiv elektrofil reagentdir. Diazolaşdırıcı elektrofil amillərin əmələ gəlməsini aşağıdakı sxem ilə göstərmək olar:

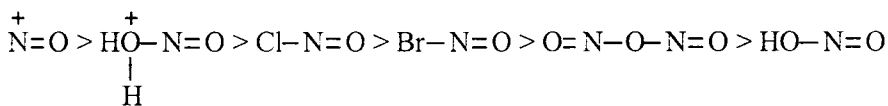


mineral
turşu

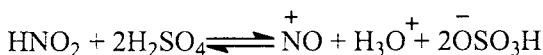
$\text{X} = \text{Cl}^- , \text{Br}^- , \bar{\text{O}}\text{SO}_3\text{H}$ və başqaları



Reaksiyanın xlorid turşusunda aparılması zamanı əsas elektrofilye reagent görünür ki, nitrozilxloriddir, duru sulfat turşusunda diazolaşma zamanı isə nitrozasil kationudur. Bundan başqa, sulu mühitdə diazolaşma reaksiyasında həmişə azot (III) oksidi iştirak edir. Elektrofilye aktivliyinə görə diazolaşdırıcı amillər aşağıdakı sıra ilə yerləşirlər:



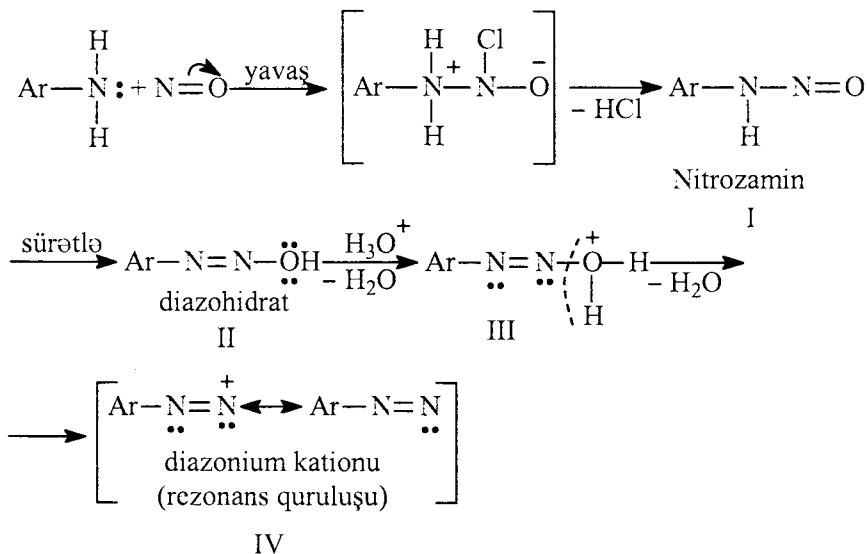
Tamamlanmamış elektron örtüyünə malik azot atomu olan və tam müsbət yük daşıyan ən aktiv reagent – nitrozonium kationu, ancaq qatı sulfat turşusu mühitində yaşaya bilər:



Sulu mühitdə nitrozonium kationu əmələ gəlmir.

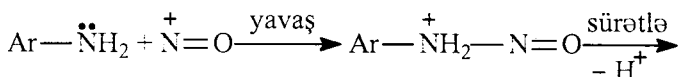
Diazolaşma reaksiyasının mexanizmi

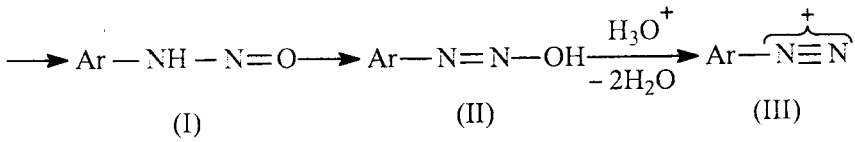
Diazollaşma reaksiya mexanizmi kifayət qədər tam öyrənilmişdir. Reaksiya elektrophil reagentin sərbəst elektron cütü azot atomuna hücumu ilə başlayır. Birli aromatik aminlərin nitrozil-kloridlə diazolaşması aşağıda göstərilən sxem üzrə gedir:



Reaksiyanın birinci mərhələsində əmələ gəlmiş nitrozamin (I) ancaq 70°C-də davamlıdır. O, asanlıqla diazohidrata (II) çevrilir. Turş mühitdə diazohidratın hidroksid qrupu protonlaşır (III), bundan sonra bir molekul su halında asanlıqla qopa bilər. Nəticədə stabil olmuş rezonanslı diazonium kationu (IV) alınır.

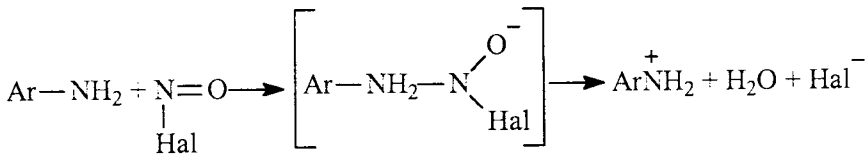
Qatı sulfat turşusu iştirakı ilə diazolaşma zamanı (elektrophil hücum edən amil nitrozonium kationudur) reaksiya mərhələlərinin sayı azalır.



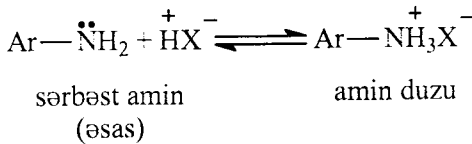


Əmələ gəlmiş nitrozamin (I) prototrop peregürləşməyə məruz qalaraq diazohidrata (II) o isə öz növbəsində hidrksionium kationu təsirindən diazonium kationuna çevrilir.

Halogennitrozaminin aminlə qarşılıqlı reaksiyası zamanı da sürətlə diazonium kationuna çevrilə bilən aralıq kompleks əmələ gəlir:



Mineral turşuları (HCl, H₂SO₄) artıqlaması ilə götürülməklə reaksiyanın sulu mühitdə aparılmasına baxmayaraq, diazolaşma reaksiyasında amin əsas kimi çıxış edir. Amin mineral turşularla duz əmələ gətirir:



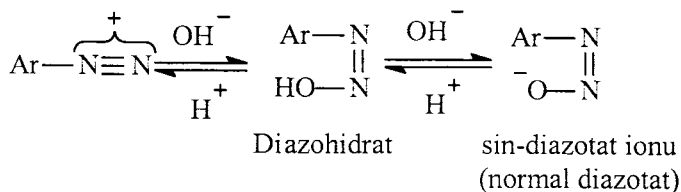
Lakin elektrofil diazolaşdırıcı reagentlərlə ancaq bölünməmiş elektron cütü olan sərbəst aminlər reaksiyaya girə bilər. Aminlərin diazonium kationuna çevrilməsindən asılı olaraq tarazlıq tədricən sola doğru yönəlir və diazolaşma reaksiyası tamamilə başa çatır

Diazobirləşmələrin turşuluq-əsaslıq xassəsi

Diazonium duzları məhluluna qələvi əlavə etdikdə diazohidratlar əmələ gəlir. Diazohidrat amfoter birləşmədir və bütün am-

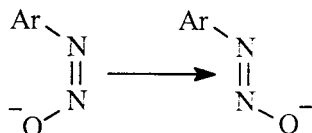
foter birləşmələr kimi zəif turşu və zəif əsasi xassə göstərir. Diazohidratı məhluldan ayırmaq mümkün olmur.

Qələvi məhlulda diazohidrat sin-diazotat ionuna çevrilir. Diazohidrat məhlulunu turşulaşdırdıqda isə diazokation əmələ gəlir. Bu çevrilmələrin hamısı dönəndir:

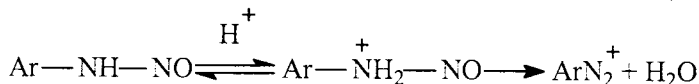


Beləliklə, diazobirləşmələrin müxtəlif formalarının yaranması məhlulda hidrogen ionlarının qatılığından asılıdır. Turş məhlulda tarazlıq diazonium duzları əmələ gələn tərəfə yönəlir. Mühitin pH-nı artırdıqda isə əksinə o sağa, diazotat ionun əmələ gəlməsi tərəfə yönəlir.

Sin-diazotat tədricən öz-özünə anti-diazotata izomerləşmə xassəsinə malikdir:



Turş mühitdə anti-diazotat bir proton birləşdirərək suda pis həll olan nitrozaminə çevrilir:



Diazobirləşmələrin qələvi məhlullarının sürətlə turşulaşdırılması zamanı ola bilər ki, sarı çöküntü halında nitrozamin alınsın.

Diazollaşma reaksiyalarının aparılması şəraiti və reaksiya gedişinə nəzarət

Diazollaşma reaksiyaları qüvvətli turş mühitdə və soyudulmaqla aparılır. Turşu, birincisi nitritlərdən nitrit turşusunun ayrılması, ikincisi, aktiv nitrozolaşdırıcı amillərin alınması, üçüncüsü, aralıq reaksiyaların – diazolaşmış birləşmələrin əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün lazımdır. Bundan başqa artıq götürülmüş mineral turşular diazonium duzlarının davamlılığını artırır.

Mineral turşuların qatılığı diazollaşan aminlərin əsaslılığına uyğun gəlməlidir. Əsaslılığı yüksək və orta olan aminlər (aminlər, onun homoloqları, naftilaminlər, benzidin, mononitroaminlər, sulfotörəməli aminlər və s.) bir mol aminə 2-3 mol mineral turşu götürülməklə sulu mühitdə diazolaşdırılır. Əsaslılığı zəif olan aminlər, ancaq aktiv diazolaşdırıcı aminlərlə reaksiyaya girə bilirlər. Ona görə də onlar qatı sulfat turşusunda diazolaşdırılır. Belə aminlərə di- və trinitroaminlər, dixloronitroamin və s. aiddir.

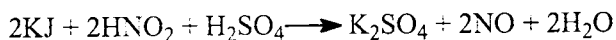
Sulu mühitdə diazollaşma zamanı amin və onların duzlarının həll olunmaları böyük əhəmiyyət kəsb edir. Duzları suda həll olan aminlər (anilin, toluidinlər, anizidinlər, xloraminlər və s.) tez diazolaşır. Həmçinin, duzları qızdırılarkən yaxşı həll olan və soyuduqda isə suspenziya halında çökən aminlər (nitroaminlər, nitro-toluidinlər və s.) asan diazolaşır. Bəzi hallarda duzların həll olunması turşuların seçilməsini müəyyənləşdirir. Məsələn, benzidin və naftilaminlər qızdırılma zamanı xlorid turşusunda yaxşı həll olurlar, sulfat turşusunda isə həll olmurlar. Ona görə də onları adətən xlorid turşusunda diazolaşdırırlar.

Benzol və naftalin sırası aminsulfoturşuları suda pis həll olurlar, lakin onların natrium və ammonium duzları yaxşı həll olurlar. Ona görə də, məsələn, sulfatın yaxud naftion turşusunu diazolaşdırmazdan əvvəl qələvidə həll edirlər (natrium duzuna çevirirlər).

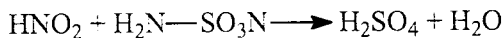
Diazobirləşmələr davamsız və yüksək temperaturda parçalandıqlarına görə diazollaşma reaksiyaları aşağı temperaturda (adətən 0°C-dən +50°C-yə qədər) aparılır. Həmçinin reaksiya qarışığın

da olan nitrit turşusu da istiliyə davamsızdır. Diazolaşma reaksiyası ekzotermikdir (onun istilik effekti 84-135 kC/mola bərabərdir). Ona görə də reaksiyaya başlamazdan əvvəl natrium-nitrit və amin məhlulu soyudulur, reaksiya zamanı isə buz olan qabda saxlanılır və ya reaksiya kütləsi üzərinə buz əlavə edilir.

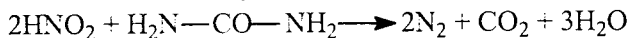
Diazolaşmaya nəzarət etmək üçün yodlu nişastalı və qırmızı konqo indikator kağızından istifadə edilir. Məhlulda nitrit turşusunun olması yodlu nişastalı kağız üzərinə nümunə götürməklə müəyyən edilir. Məhlulda olan nitrit turşusu yod ionunu yod molekuluna qədər oksidləşdirir. Ayrılmış yod nişasta ilə xarakterik rəng verir:



Yodlu nişastalı kağız məhlulda oksidləşdirici olmasını göstərən indikatorudur. O turşu məhlulu ilə isladıldıqda da havada göyərə bilər. Bu zaman oksidləşdirici rolunu oksigen yerinə yetirir. Ona görə də yodlu nişastalı kağızda reaksiya o zaman müsbət hesab olunur ki, yoxlanılan məhlul kağız üzərinə düşən kimi rəng yaransın. Reaksiyanın qurtarmasına yaxın diazolaşma zəifləyir, ona görə də məhlulda nitrit turşusunun olmasını yoxlamaq üçün nümunəni natrium-nitritin turş məhluluna əlavə edilməsindən 5 dəqiqə sonra götürmək lazımdır. Çox vaxt reaksiya qurtardıqdan sonra artıq qalan nitrit turşusu çıxarılır. Bu məqsəd üçün, qazların ayrılması dayanmamışdan əvvəl, sulfamin turşusu və ya sidik cövhəri tətbiq edilir:



Sulfamin
turşusu

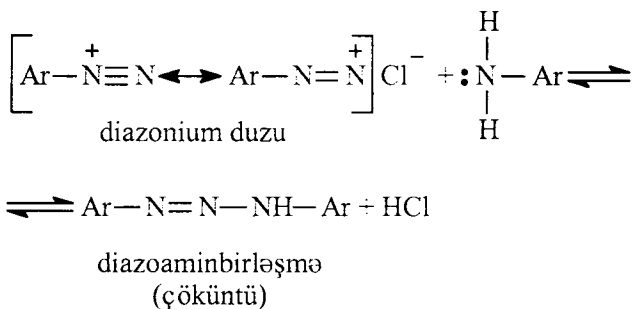


Sidik
cövhəri

Diazolaşma zamanı aralıq reaksiyalar

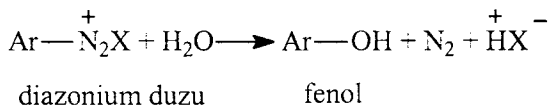
Aromatik aminlərin diazolaşması zamanı bir neçə aralıq reaksiyaları gedə bilər.

Birincisi, məhlulda mineral turşuların azlığı nəticəsində diazoaminbirləşmələr əmələ gəlir. Turşuların azlığı sərbəst aminlərin qatılığının artmasına səbəb olur ki, bu da öz növbəsində artıq əmələ gəlmiş diazokationla reaksiyaya girir. Reaksiya birli amin azot atomu ilə gedir:



Bu aralıq reaksiyanın qarşısını almaq üçün diazolaşmanı elə sürətlə aparmaq lazımdır ki, məhlulda artıq sərbəst amin olmasın və həmişə diazolaşdırıcı amin iştirak etsin. Məsələn, p-nitroanilin diazolaşması zamanı natrium-nitrit məhlulu, imkan daxilində tez və bir dəfədə əlavə edilir, anilin diazolaşması zamanı isə 5-10 dəqiqə müddətində verilir.

İkincisi, diazonium duzları parçalanaraq fenollara çevrilirlər. Temperaturun yüksəlməsi ilə reaksiya sürəti də artır, ona görə də mütləq reaksiya temperaturuna ciddi nəzarət etmək lazımdır. Proses qaz halında azot ayrılması ilə müşayiət edilir:



Üçüncüsü, temperatur rejiminə riayət olunmadıqda nitrit turşusu parçalanır, bu zaman zəhərli azot oksidləri (IV) və (II) ayrılır:



Nitrit turşusunun parçalanması nəticəsində diazolaşdırıcı amin çatışmadığından reaksiya axıra kimi getmir.

Diazolaşma qaydaları

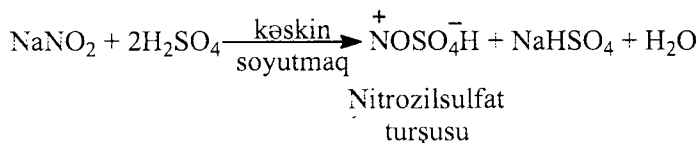
Ən çox iki diazolaşma qaydası tətbiq olunur – bilavasitə diazolaşma və əks diazolaşma.

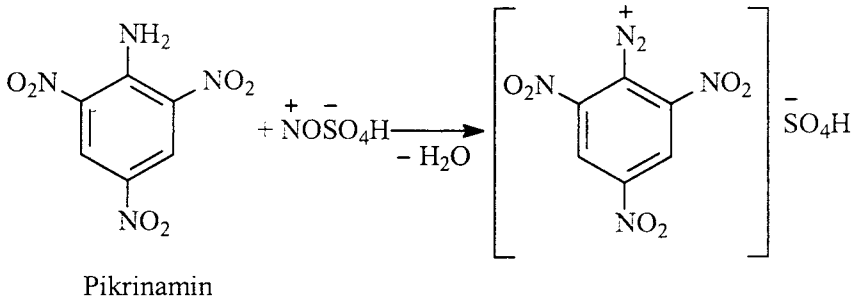
Bilavasitə diazolaşma qaydası zamanı birli aromatik amin artıq miqdarda götürülmüş mineral turşuda həll edilir və ya onun duzunun suspenziyası alınır. Sonra soyutmaqla, alınmış turş məhlul üzərinə natrium-nitritin sulu məhlulu əlavə edilir. Bu üsulla anilin, toluidinlər, ksilidinlər, benzidin, naftilamin və s. diazolaşdırılır.

Əks diazolaşma üsulu mineral turşuların sulu məhlulunda pis həll olan aminlərin diazolaşması zamanı istifadə olunur, adətən amin sulfoturşu və aminkarbon turşularının, aminsulfoturşu (sulfamin, naftin) və ya aminkarbon turşusunu (antranil turşusu) qələvinin sulu məhlulunda həll edir və natrium-nitrit məhlulu ilə qarışdırırlar. Alınmış qələvi məhlulunun tədricən soyudulmuş mineral turşu (xlorid və ya sulfat turşusu) məhlulu üzərinə əlavə edilir. Ayrılmış sərbəst aminsulfat turşusu çökməyə imkan tapmadan həmin dəqiqə diazolaşma reaksiyasına girir.

Bəzi hallarda, aralıq prosesin – diazoaminbirləşmələrin əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün əks diazolaşma tətbiq edilir. Bu üsul zamanı reaksiya qarışığında azolaşma reaksiyanın qarşısını alan artıq miqdarda mineral turşu qalığı olur.

Zəif əsaslıq göstərən aminlərin diazolaşması qatı turşuların iş-tirakı ilə aparılır. Məsələn, pikrinamin qatı sulfat, fosfor və ya buzlu sirkə turşusunda həll edilir və bu məhlul tədricən nitrozilsulfat turşusu üzərinə əlavə edilir:

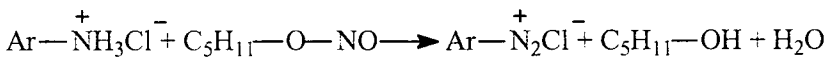




Başqa diazolaşma üsulları da mövcuddur.

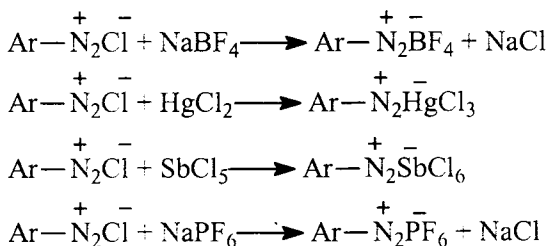
Məhluldan diazonium duzlarının ayrılması üsulları

Arildiazonium duzları davamsızdırlar, quru halda onlar partlayışla parçalanırlar. Ona görə də, bir qayda olaraq, onları məhluldan ayırmırlar. Lakin lazım olduqda onları bərk halda almaq olur. Bunun üçün Knevenagel üsulundan istifadə edilir. Aminin quru hidrogen xloridlə əmələ gətirdiyi duz susuz həlledicilərdə (mütləq spirtdə, buzlu sirkə turşusunda, dioksanda) həll edilir və alkilnitritlə (nitrit turşusunun mürəkkəb efiri) diazolaşdırılır, məsələn, izoamilnitritlə:



Alınmış arildiazonium duzunun ayrılması üçün (çöküntüdə) spirt məhlulu üzərinə efir əlavə edilir.

Sulu məhlullardan arildiazonium duzlarını nisbətən davamlı kompleks (iki qat) duzlar halında çökdürmək olur:



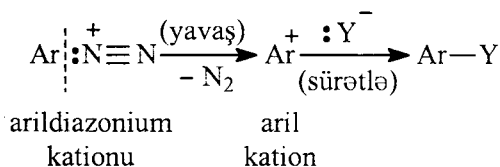
Ən çox davamlı ArN_2BF_4 tipli duzlardır, onları aylarla saxlamaq olar.

Diazobirləşmələrin kimyəvi xassələri

Azotun ayrılması ilə gedən diazobirləşmə reaksiyaları

Diazoqrupunun əvəz olunması yolu ilə aromatik nüvəyə müxtəlif əvəzləyicilər daxil etmək olar: F, Cl, Br, J, CN, OH, H, Ar, NO_2 , OR, SH, SR, SCN, NCO, PO_3H_2 , AsO_3H_2 və s. bu tip reaksiyalar geniş praktiki tətbiq tapmışlar.

Diazonium duzları qızdırılan zaman diazonium kationunun termiki parçalanması baş verir. Nəticədə nukleofil reagent hücumuna məruz qalan reaksiya qabiliyyətli aril kationu əmələ gəlməklə molekulyar azot ayrılır. Reaksiya $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizm ilə gedir:

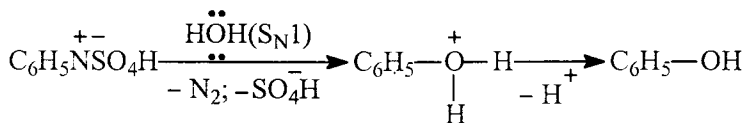


Belə reaksiyalarda birincisi, limitləşdirici mərhələ – diazonium kationundan azotun ayrılması, ikincisi, sürətlə gedən mərhələ – nukleofil və arilkation arasındakı reaksiyadan ibarətdir. Reaksiya sürəti diazonium kationun qatılığından asılıdır və nukleofil reagentin qatılığından asılı deyildir.

Diazoqrupun hidrosil, alkoksi qrupları və flüorla əvəz olunması reaksiyası monomolekulyar nukleofil əvəzləmə mexanizmi ($\text{S}_{\text{N}}1$) ilə gedir.

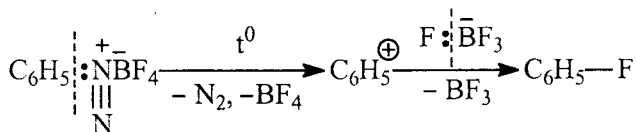
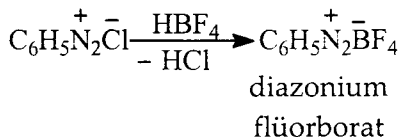
Diazonium qrupun hidrosil qrupu ilə əvəz olunması arilkationun su ilə (nukleofil reagentlə) qarşılıqlı reaksiyası nəticəsində gedir. Bu üsul fenol, p-krezol və m-krezolun sintezlərində tətbiq edilir. Reaksiya qabiliyyətli arilkation nəinki su molekulu ilə (fenolların alınmasında), həmçinin məhlulda olan rəqib nukleofil reagentlərlə də, xüsusilə, mineral turşu anionları ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Fenolların alınmasında təkcə diazonium hidroxloridlərdən deyil, hidrosulfatlardan da istifadə olunur. Bu halda

buxarla distillə olunmayan aralıq məhsullar arilsulfatlar (Ar-OSO₃H) əmələ gəlir, arilxloridlər (Ar-Cl) fenollar kimi buxarla distillə olunaraq, onları çirkləndirirlər:



Analoji üsulla mineral turşuların iştirakı ilə diazonium duzunun spirtlərlə qızdırılması nəticəsində diazonium qrupunun alkoksi ionlarla əvəz olunması həyata keçirilir.

Şıman reaksiyası arilfluoridlərin alınması üçün ən yaxşı üsuldür. Adı üsulla alınan diazonium duzları, məhlulda borhidrogenflüorid (HBF₄) və ya natrium borflüoridlə (NaBF₄) emal edirlər. Diazonium fluorborat çöküntüsü süzülür, yuyulur və qurudulur. Qurudulmuş duz qızdırıldığı zaman bor 3-flüorid, azot və arilflüorid əmələ gətirməklə parçalanır:

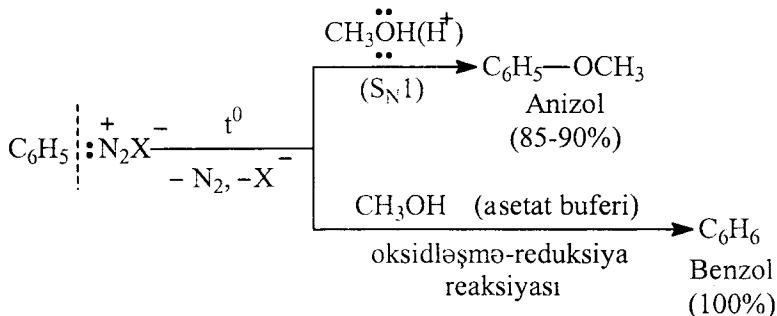


Diazonium qrupunun hidrogenlə əvəz olunması, adətən diazonium duzlarının spirtlərlə qızdırılması zamanı baş verir. Onlardan biri analoji olaraq fenolun alınması S_N1 mexanizmi ilə gedir və son məhsul fenolun sadə efirindən başqa bir şey deyildir (Ar-O-R). İkinci reaksiya isə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasıdır.

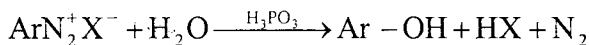
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları xüsusən nüvəsində əlavə əvəzləyicilər olan (məsələn simmetrik tribrombenzolun sintezində) diazonium duzları ilə çox asan gedir. Diazonium duzu ilə spirtlərin reaksiyasından alınan son məhsulların nisbəti mühitin pH-dan

çox asılıdır.

Belə ki, mineral turşuların iştirakı ilə benzoldiazonium xloriddən, (S_N1 -tipli mexanizmlə) alınan, 85-90% anizol əmələ gəlir, asetat buferində isə 100% çıxımla benzol alınır:



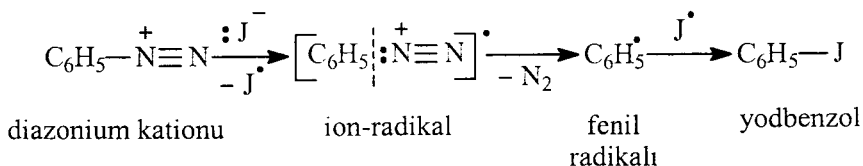
Son zamanlar diazo qrupun hidrksillə əvəz olunmasında fosfit turşusu geniş tətbiq olunur:



Diazo qrupun qopması ilə gedən diazolaşma başqa üsullarla çətin alınan maddələrin sintezində tətbiq olunur. Məsələn, anilindən simmetrik tribrom benzolun, p-toluidindən m-nitrotoluolun alınmasında və s.

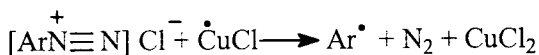
Diazonium qrupun yodla əvəz olunması diazonium duzu məhlulu üzərinə kalium-yod məhlulu əlavə edildikdə baş verir. Belə ki, yod ionu (I^-) çox asan oksidləşdiyinə görə nitrit turşusunun artıq miqdarı, kalium-yodid əlavə olunmazdan əvvəl sidik cövhəri əlavə edilməklə məhluldan çıxarılır. Bu üsulla yodbenzol, p-yodtoluol, o-nitroyodtoluol alınır.

Son vaxtlar aydınlaşmışdır ki, reaksiya yod anionundan diazonium kationuna bir elektron verməklə aralıq mərhələdə fenil radikalının yaranması ilə gedir:

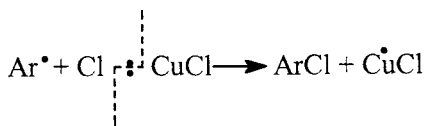


Halogen anionlardan bir elektron keçirməyə ancaq yod ionu malikdir.

Diazonium qrupun xlor, brom, sian, nitro və başqa əvəzləyicilərlə əvəz olunması katalizatorların – mis (II) duzu iştirakı ilə gedir (Zandmeyer reaksiyası). Geniş tətbiq olunan bu reaksiyaların mexanizmi kifayət qədər öyrənilməmişdir. Belə hesab edirlər ki, reaksiya elektron katalizator daşıyıcıları və radikal mexanizmlə gedir:



İkinci mərhələdə aril radikalı mis (II) xloriddən xlor atomu qoparmaqla birləşir:

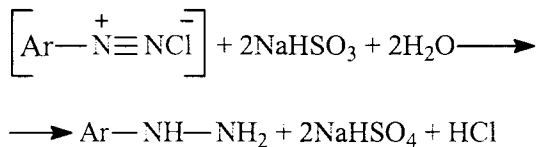


Belə reaksiyalarda radikalların əmələ gəlməsi təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir. Müəyyən şəraitdə onlar akrilonitrilin zəncirvari polimerləşməsini həyəcanlandıra bilər. Anoloji reaksiyalarda CuBr, CuCN, CuSCN və birvalentli misin başqa birləşmələri də iştirak edə bilərlər. Bu üsulla xlorbenzol, m-nitroxlorbenzol, o- və p-xlortoluollar, o-xlorbenzoy turşusu və p-bromtoluol alınır.

Katalizator kimi mis duzu əvəzinə təzə çökmüş mis tozundan istifadə etmək olar (Qatterman üsulu). Toz halına salınmış misi, mis 2-sulfat duzu məhluluna toz halına salınmış sinklə təsir etməklə alırlar. Belə üsulla p-dinitrobenzolu sintez edirlər.

Diazonium duzlarında azotun ayrılması ilə gedən reaksiyalar

Diazonium duzları arilhidrozonlar almaq məqsədi ilə geniş tətbiq olunurlar. Reduksiya xlorid turşusunda, qalay xlorid, sulfid və başqa maddələrlə aparılır. Fenilhidrazin, fenilhidrazin-p-sulfaturşu, 2-xlorfenilhidrazin və başqalarını diazonium duzlarının natrium-hidrosulfitə təsiri ilə alırlar. Reaksiyanın ümumi tənliyi aşağıdakı kimidir.

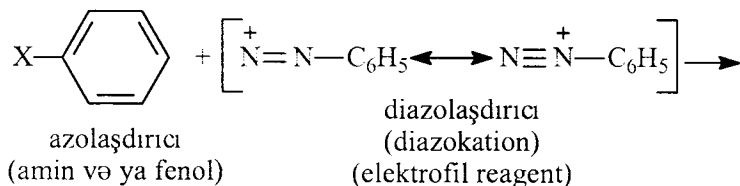


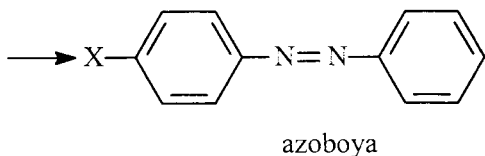
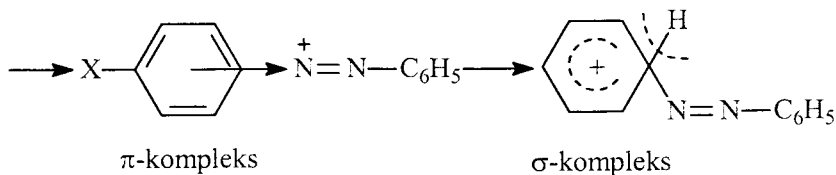
Reaksiyanın mexanizmi dəqiq müəyyən edilməmişdir.

Ən mühüm diazolaşma reaksiyası azolaşmadır. O, azoboyaların alınmasında istifadə olunur.

Azobirləşmələr tərkibində, iki aromatik nüvə ilə birləşmiş azoqrup (N=N) olan maddələr aiddir. Məsələn, azobenzol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$. Azobenzolun amin və hidroksi törəmələri və başqa azobirləşmələr azoboyalar kimi çox geniş tətbiq olunurlar. Azobirləşmələrin əksəriyyəti azolaşma reaksiyası vasitəsilə alınır. Reaksiyada iki maddə iştirak edir: diazonium duzu və fenol və ya aromatik amin. Diazonium duzuna çevrilən birli aromatik amin diazolaşdırıcı, fenol və ya sərbəst amin isə azolaşdırıcı adlanır.

Azolaşma reaksiyası aromatik nüvədə tipik elektrofil əvəzlənmə reaksiyasıdır:





Azolaşma reaksiyalarında elektrofil reagent dizonium kationudur. Diazonium kationunun elektrofillik xasəsi zəif olduğuna görə o, reaksiya qabiliyyəti yüksək olan fenol və aminlərlə reaksiyaya girə bilər. Diazonium kationun elektrofil aktivliyinə aromatik nüvədəki əvəzləyicilər, xüsusilə, diazoqrupa görə o- və p- vəziyyətdə yerləşən əvəzləyicilər daha çox təsir edir.

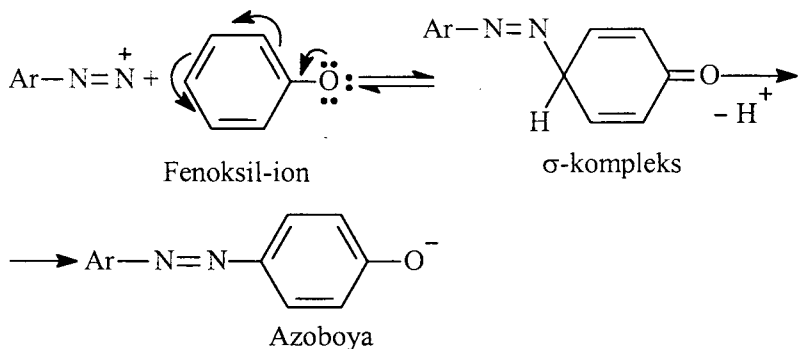
Elektronoakseptor əvəzləyicilər aromatik nüvənin elektron sıxlığını azaldaraq, diazonium qrupunda müsbət yükü artırır. Bu diazonium kationunun reaksiyaya girmə qabiliyyətini artırır. Ona görə də diazolaşdırıcı kimi ən çox nüvəsində elektronoakseptor əvəzləyicilər olan sulfoqruplu (sulfanil turşusu, naftion turşusu), nitro qrupulu (nitroanilinlər), karboksil qruplu (antranil turşusu) birli aminlər istifadə olunurlar. Məsələn, sulfanil turşusu – heliantin və β -naftoloranjin, naftion turşusu – möhkəm qırmızısının, p-nitroanilin – p-nitroanilin qırmızısının, antranil turşusu-metil qırmızısının sintezində diazolaşdırıcı kimi istifadə edilir. Elektronodonor əvəzləyicilər əks istiqamətdə təsir edirlər və diazonium kationunun elektrofil aktivliyini azaldırlar.

Azolaşma reaksiyalarında ancaq aromatik nüvədə elektron sıxlığı yüksək olan birləşmələr azolaşdırıcı ola bilərlər. Azoboyaların sintezi üçün yalnız amin və hidroksi törəməli aromatik sıra istifadə olunur.

Reaksiya prosesində azo qrup, demək olar ki, həmişə azolaşdırıcı aromatik nüvənin hidrogen atomunu əvəz edir.

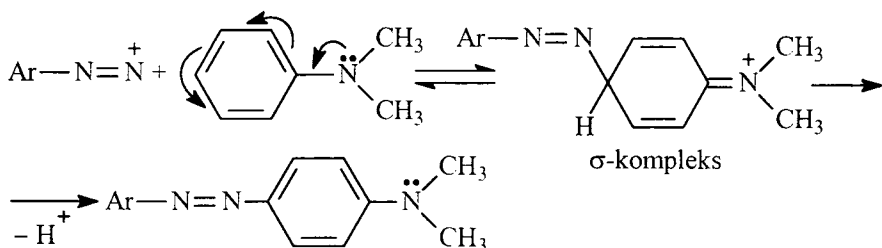
Azolaşma reaksiyaları müəyyən turş mühitdə (pH 3, 5-9) aparılır. pH-ın optimal qiyməti azolaşdırıcıların xassələrindən asılıdır.

Fenollarla (naftollarla) azolaşma pH 7-9 arasında aparılır. Əgər pH 9-dan çox olarsa, onda diazonium kationları azolaşma reaksiyasına girə bilməyən diazotat ionlarına çevrilirlər. Hirdoksi birləşmələr (fenollar, naftollar), azolaşma reaksiyalarına ionlaşmış (fenoksil-ion) və ionlaşmamış formada girə bilirlər. Azolaşma reaksiyalarında ionlaşmış formanın aktivliyi xeyli artıqdır. Ona görə də praktiki olaraq həmişə fenollarla azolaşma zəif qələvi mühitdə aparılır. Fenoksil-ionlarla azolaşma mexanizmi aşağıdakı sxemdə verilmişdir:

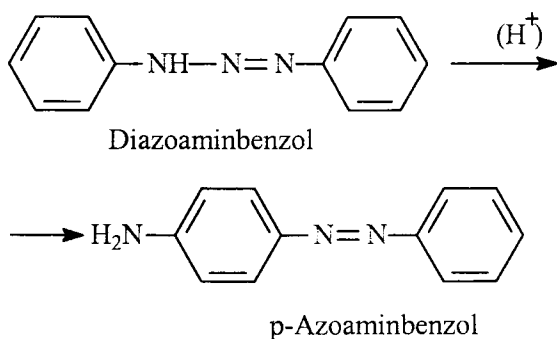


İonlaşmamış fenollarla (naftollarla) azolaşma, ancaq çox aktiv diazobirləşmələrlə aparılır. Bu halda reaksiya sürəti azalır və temperaturun artmasından (azolaşma reaksiyası ekzotermikdir) aralıq məhsullar əmələ gəlmir.

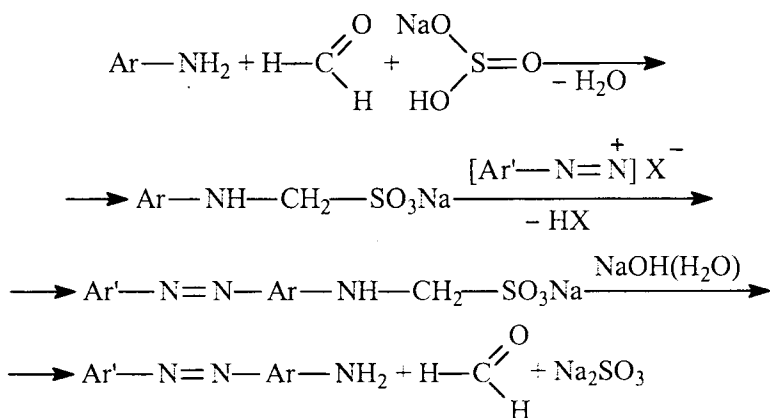
Azolaşma reaksiyalarında amin birləşməsinin aktiv forması, sərbəst amin (ionlaşmamış) olmasına baxmayaraq aminlərlə azolaşma zəif turş mühitdə (pH 3,5-7) aparılır. Aminlərlə azolaşma reaksiyasının mexanizmi aşağıdakı sxemlə göstərilmişdir:



Qüvvətli turş mühitdə duz əmələ gəlməsi nəticəsində amin azolaşma qabiliyyətini itirir. Aromatik aminlərlərin protonlaşması (duz əmələ gətirməsi) pH=6 olduqda başlayır və buna görə də zəif turş mühitdə onlar azolaşmaya aktivdirlər. Lakin bir neçə birləşməli aminlər (anilin, o- və p-toluidinlər, o-anizidin və başqaları) bu şəraitdə azot atomu ilə azolaşaraq diazoamin birləşmələr əmələ gətirir. Axırncılar 30-35°C temperaturda uzun müddət qızdırdıqda pereqruplaşmaya uğrayaraq amin azobirləşmələrə (azoboyalara) çevrilirlər:



Diazoaminbirləşmələrin qarşısını almaq üçün aminləri əvvəlcə natrium-hidrosulfit və formaldehidlə emal edirlər (amin qrupu qorumaq üçün). Alınmış azoboyadakı amin qrupunu azad etmək üçün qələvi mühitdə hidroliz edilir:



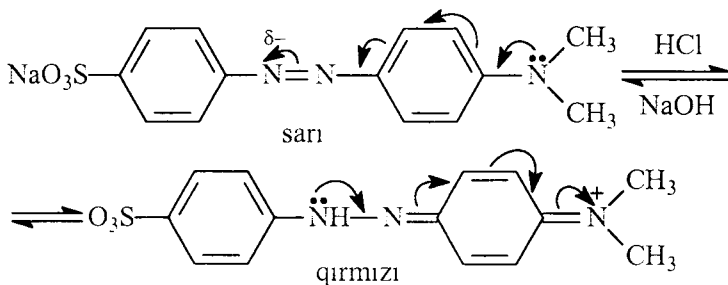
Diazobirləşmələr əmələ gəlməyən hallarda (məsələn, naftion turşusu) aminlərin azolaşması bəzən zəif qələvi mühitdə aparılır. Belə üsuldan qırmızı konqo sintezində istifadə edilir.

Əgər azolaşdırıcı molekulda eyni vaxtda hidroksil və amin qrupları olarsa, onda turş və qələvi mühitdə azolaşma istiqaməti başlıca olaraq amin qrupun, qələvi mühitdə isə hidroksi qrupun yönəltmə təsirilə müəyyən olunur.

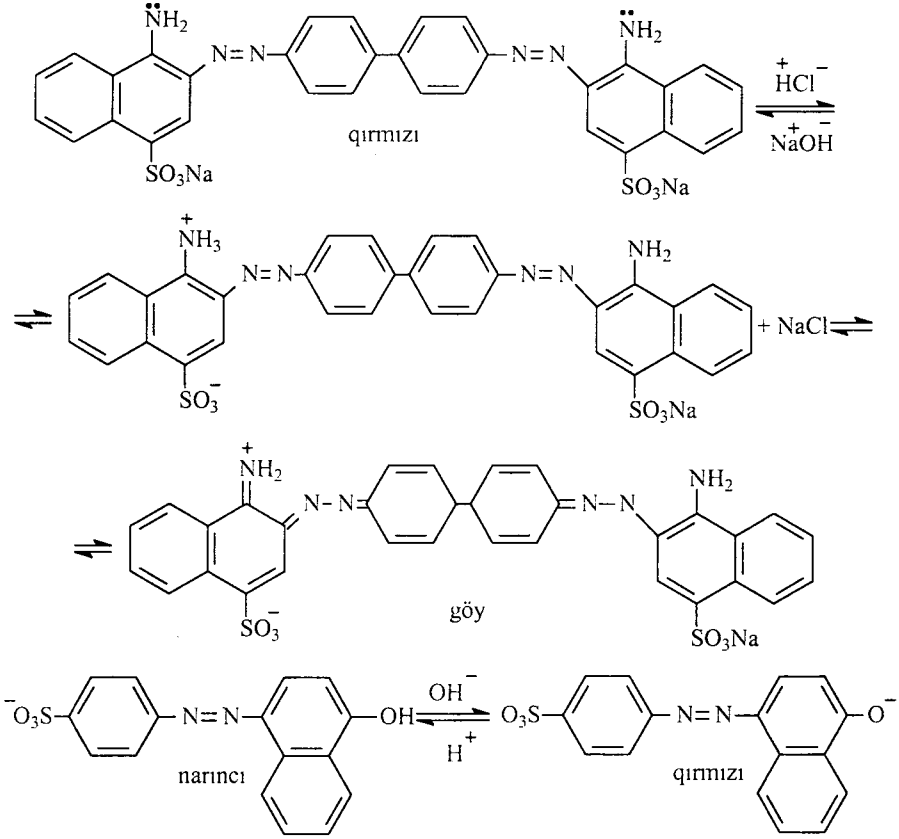
Azolaşma reaksiyası üçün əsas faktor temperaturdur. Qələvi mühitdə azolaşma nisbətən aşağı temperaturlarda (0-10⁰C) aparılır. Çünki, diazobirləşmələr turş mühitə nisbətən qələvi mühitdə daha az davamlıdırlar. Turş mühitdə azolaşma 15-25⁰C temperaturda aparılır. Diazonium duzunun məhlulları buz əlavə etməklə və ya hamamda buzlu su ilə xaricdən soyudulur. Xaricdən soyuma daha əlverişlidir, çünki əriyən buz hesabına reaksiya kütləsi durulaşmışdır. Davamlı və ya az reaksiya qabiliyyətli diazobirləşmələr olduğu halda azolaşma daha yüksək temperaturda (40-50⁰C) aparılır.

Bir çox azoboyalar tautomer azohidrazon çevrilmə və rəng dəyişməsi ilə müşayiət olunan turşu-əsas tarazlıq hallarında iştirak edə bilirlər. Bu bir sıra azoboyaların indikator kimi tətbiq olunmalarının əsasını təşkil edir. Məsələn, aminazoboyalar heliantin (metil narıncı) və qırmızı konqo asidimetriya indikatorları kimi tətbiq olunurlar. Neytral mühitdə heliantinin sarı rəngi (azoforma), turş mühitdə qırmızı rəngə (xinonhidrozon forma) dəyişir. Qırmızı konqonun rəngi daha kontrastlı (ziddiyyətli) dəyişir: neytral mühitdə açıq-qırmızı rəng (ozo-forma) turş mühitdə göy rəngə (xinonhidrazın forma) dəyişir:

A) Heliantin (metil narıncı)



B) Qırmızı konqo



Turşu-əsas tarazlıq hallarında iştirak edə bilən bir neçə hidrokso azoboyaların rənglərinin dəyişməsi, ionlaşma zamanı hidrokso qrupun elektronodonor xassəsinin artması nəticəsində baş verir. Məsələn: narıncı boyaq (I) alkilimetriya indikatoru kimi istifadə edilir.

KOLLOKVİUM ÜÇÜN SUALLAR

Nitrit turşusunun birli, ikili və üçlü aminlərə təsiri.

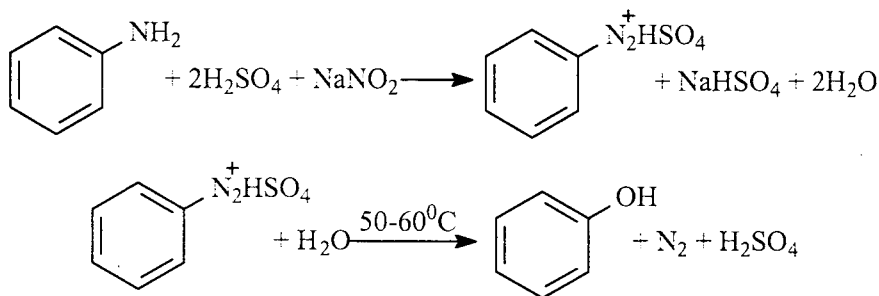
Diazolaşma reaksiyası, reaksiya mexanizmi. Diazolaşdırıcı amillər. Diazolaşma şərtləri. Diazonium duzları, diazohidratlar

və diazotatlar. İzomerləşmə və qarşılıqlı keçidlər. Azotun ayrılması və ayrılmaması ilə gedən diazobirləşmə reaksiyaları. Qat-terman-Zandmeyer reaksiyası. Azobirləşmə reaksiyaları. Azoboyalar. Rəng nəzəriyyəsinin əsas anlayışları.

LABORATORİYA İŞLƏRİ

Azotun ayrılması ilə gedən diazobirləşmə reaksiyaları:

Fenol



Reaktivlər:

anilin 9,3 q (9,1 ml),
 sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 10 ml,
 natrium-nitrit 7,3 q,
 efir 60 ml.

Avadanlıq:

250 ml-lik çini stəkan,
 500 ml-lik yumrudib kolba,
 damcı qığı, qarışdırıcı,
 su buxarı ilə distillə cihazı,
 fenolu distillə etmək üçün gödək hava
 soyuduculu distillə cihazı.

Çini stəkana 50 ml su tökülür. Üzərinə ehtiyatla qarışdırmaqla 10 ml qatı sulfat turşusu və 9,3 q təzə qovulmuş anilin əlavə edilir. Məhlul 75 q xırdalanmış buz əlavə edilməklə 0°C -yə kimi soyudulur. Buz əlavə edilən zaman qarışdırma davam etdirilir ki, alınmış turşu anilinsulfat duzu kiçik kristallı olsun.

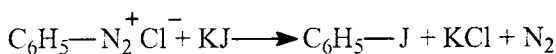
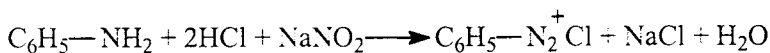
Soyudulan qarışığa damcı qıfından ehtiyatla qarışdırmaqla damcı-damcı $0-5^\circ\text{C}$ -yə qədər soyudulmuş 30 ml suda 7,3 q natrium-nitritin həll olunmuş məhlulu verilir. Bu zaman reaksiya qarışığının temperaturu 8°C -dən yuxarı olmamalıdır. Natrium-nitrit məhlulünün çox hissəsi verildikdən sonra, onun reaksiya qarışığına verilməsi dayandırılır və 5 dəqiqədən sonra sərbəst nitrit turşu-

sunun olmasını yoxlamaq üçün nümunə götürülür. Bundan ötrü götürülmüş nümunədən yodlu nişastalı kağız üzərinə bir damcı əlavə edilir. Əgər kağız üzərində göy rəngli ləkə əmələ gələrsə, onda natrium-nitrit məhlulunun verilməsi davam etdirilir. Eyni zamanda diqqət yetirmək lazımdır ki, məhlul həmişə turş reaksiya göstərsin (konqoya görə və ya universal indikator kağızı ilə yoxlamalı).

Məhlulda sərbəst nitrit turşusunun olması ilə birlikdə turş anilinsulfat duzunun məhlula tam keçməsi reaksiyanın qurtarma əlamətidir.

Diazonium duzu məhlulu 500 ml-lik əkssoyuduculu kolbaya keçirilir və su hamamında (su hamamında temperatur 50-60°C olmalıdır) azotun ayrılması qurtarana kimi (15-20 dəqiqə) qızdırılır. Alınmış fenolun su buxarı ilə qovulması, distillatın bromlu su ilə bulanması dayanana kimi davam etdirilir. Distillat xörək duzu əlavə edilməklə efirlə ekstraksiya olunur, (3 dəfə, hər dəfə 20 ml efir götürülür). Efir ekstraktı susuz natrium- və ya maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Efir qovulduqdan sonra fenol kiçik kolbada distillə olunur. 179-183° C-də qaynayan fraksiya toplanır. Soyudulduqdan sonra fenol kristallaşır. Çıxım 6 q-a yaxın olur. Fenol rəngsiz kristallik maddədir. Spirtdə, efirdə və xloroformda yaxşı həll olur. Ərimə temp. 40,9°C; qaynama temp. 181,2°C; $d_4^{25} = 1,071$; $n_D^{25} = 1,5403$.

Yodbenzol



Reaktivlər:

anilin 9,3 q (9,1 ml),
xlorid turşusu ($d_4^{20} = 1,19$) 25 ml,
natrium-nitrit 8 q,
kaliyum-yodid 20 q.

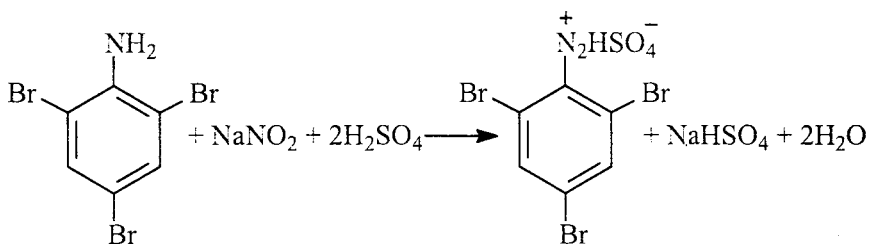
Avadanlıqlar:

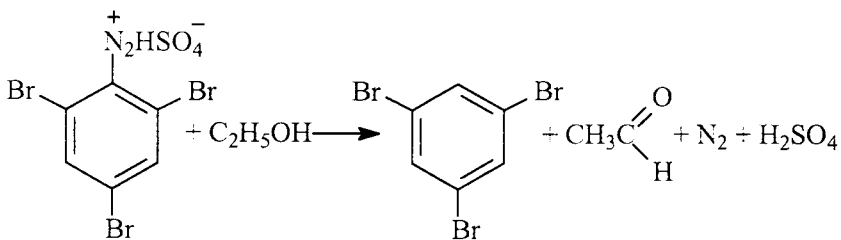
250 ml-lik çini stəkan,
500 ml-lik yumrudib kolba,
damcı qığı,
qarışdırıcı,
su buxarı ilə distillə cihazı,
yodbenzolu distillə etmək üçün hava soyuduculu distillə cihazı.

25 ml qatı xlorid turşusu və 25 ml su çini stəkanda qarışdırılıb üzərinə 9,3 q təzə qovulmuş anilin əlavə edilir. Məhlulu 1-2⁰C-yə qədər soyudulur və üzərinə damcı qıfından qarışdırmaqla 20 ml suda 8 q natrium-nitrit həll edilmiş məhlul əlavə edilir. Natrium-nitrit məhlulunu elə sürətlə vermək lazımdır ki, temperatur 5⁰C-dən yuxarı qalxmasın. Bunun üçün içərisində reaksiya kütləsi olan stəkan xaricdən buzlu su ilə yaxud da içərisinə bir neçə buz parçası salınmaqla soyudulur. Reaksiyanın qurtarması yodlu nişastalı kağızla yoxlanılır.

Alınmış diazonium duzu məhlulu qarışdırılmaqla içərisində 100 ml suda 20 q kalium-yodid həll olunmuş tutumu 500 ml olan yumrudib kolbaya keçirilir. Qarışıq 2-2,5 saat sakit qaldıqdan sonra kolba hava soyuducusu birləşdirməklə azotun ayrılması qurtarana kimi su hamamında qızdırılır. Məhlula aralıq məhsul kimi alınan fenolu «tutmaq» üçün qələvi reaksiya verənə kimi, qatı qələvi məhlulu əlavə edilir. Yodbenzol su buxarı ilə qovulur. Distillə soyuducudan ağır yağlı damcı gəlib qurtarana kimi distillə davam etdirilir. Yodbenzol ayırıcı qıfda ayrılır və susuz kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Kiçik kolbada distillə olunaraq 185-189⁰C-də qaynayan fraksiya toplanır. Çıxım 15-16 q. Yodbenzol rəngsiz mayedir. Spirt efir və xloroformada yaxşı, suda isə pis həll olur. Qaynama temperaturu 188,5⁰C; $d_4^{20} = 1,8383$; $n_D^{18} = 1,6213$.

Simm-Tribrombenzol





Reaktivlər:

tribromanilin 2 q,
etil spirti (mütləq spirt) 15 ml,
benzol 5 ml,
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 1 ml,
natrium-nitrit 0,8 q.

Avadanlıqlar:

50 ml-lik yumrudib kolba,
az miqdarda maddələrlə işləmək üçün
şarşəkili soyuducu,
«barmaqıçlı» soyuducu.

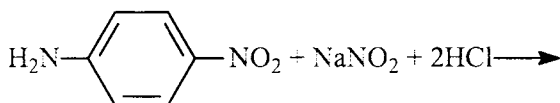
Yumrudib kolbada 2 q quru tribromanilin 15 ml mütləq etil spirtində və 5 ml benzolda həll edilərək üzərinə 1 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir və kolbaya əkssoyuducu birləşdirilir. Qarışıq su hamamında çöküntü həll olana kimi qızdırılır. Sonra kolbaya 0,8 q natrium-nitrit əlavə edilir. Bu zaman sürətlə reaksiya getməlidir. Kolba su hamamında 30 dəqiqə qızdırıldıqdan sonra soyudulur.

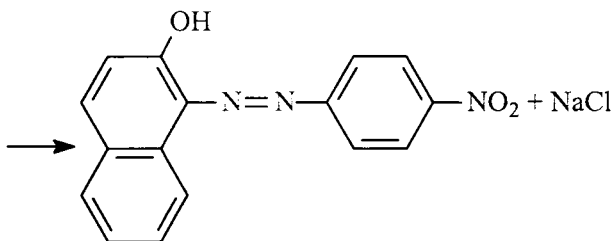
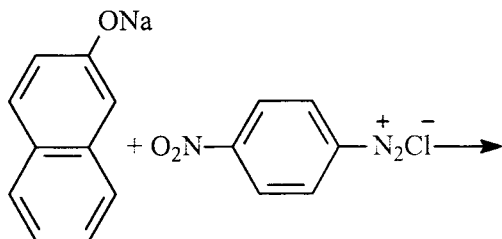
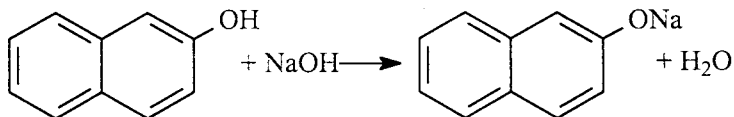
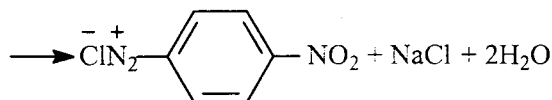
Soyuma zamanı tribrombenzol və natrium-sulfat ayrılır. Onlar filtr kağızından süzülür və filtrat barium-xlorid məhlulu ilə çöküntü verməyənə kimi su ilə yuyulur. Yuyulmuş çöküntü filtr kağızı arasında sıxılır və qurudulur, sonra «barmaqıçlı» soyuduculu cihaza keçirilib spirtlə kristallaşdırılır. Bu zaman az miqdarda aktivləşdirilmiş kömür əlavə edilir.

Tribrombenzolun çıxımı 0,5 q, ərimə temperaturu 122°C -dir.

Azotun ayrılmaması ilə gedən diazobirləşmə reaksiyaları:

Qırmızı p-nitroanilin boyası (p-nitrobenzolazo-β-naftol)





Reaktivlər:

p-nitroanilin 3,5 q,
 xlorid turşusu (I n.) 50 ml,
 natrium-nitrit 1,8 q,
 β-naftol 3,7 q,
 sirkə turşusunun natrium duzu 3,5 q,
 natrium hidroksidin 2%-li məhlulu.

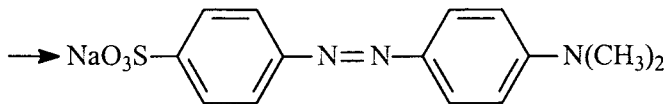
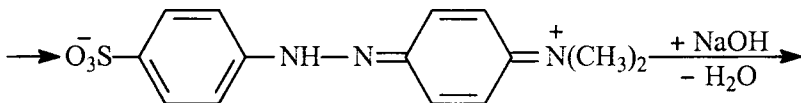
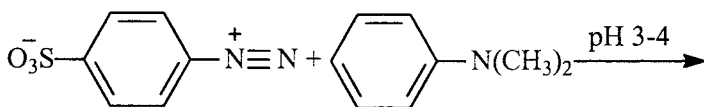
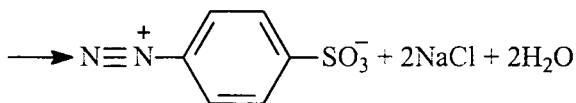
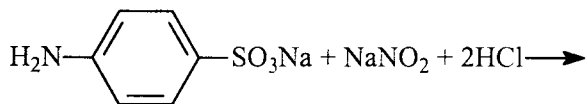
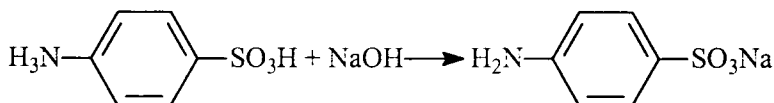
Avadanlıqlar:

200 ml-lik çini stəkan,
 çini həvəngdəstə,
 qarışdırıcı.

3,5 q p-nitroanilin həvəngdəstədə narınlaşdırılır və üzərinə 50 ml 1 n. hidrogen xlorid turşusu məhlulu əlavə edilir. Alınmış qarışıq həvəngdəstə ilə narınlaşdırılır və horra halına salınmış kütlə çini stəkana köçürülür, həvəngdəstə su ilə (25 ml) yuyulur və həmin stəkana tökülür. Stəkan buzlu su olan hamamda soyudulur və üzərinə qarışdırmaqla damcı-damcı 1,8 q natrium-nitritin 5 ml suda həll olmuş məhlulu əlavə edilir. Alınmış diazobirləşmə məhlulu süzülür.

2%-li qələvi məhlulda 3,7 q β -naftol məhlulu hazırlanır. Süzülmüş diazobirləşmə məhlulu üzərinə 4 ml suda 3,5 q sirkə turşusunun natrium duzu məhlulu əlavə edilir və sonra qarışdırmaqla az-az β -naftolun qələvi məhlulu verilir. Ayrılmış boyaq 30 dəqiqə sakit saxlandıqdan sonra Büxner qıfında süzülür, diqqətlə yuyulur və havada qurudulur. Alınmış preparat qurudulduqdan sonra asan əzilərək açıq-qırmızı toz halına salınır.

Metil narıncı boyası



Reaktivlər:

sulfanil turşusu 1 q,
dimetilanilin 0,7 q (0,8 ml),
natrium nitrit 0,4 q,
natrium hidrosidin 1 n. məhlulu,
xlorid turşusunun 2 n. məhlulu,
30%-li sirkə turşusunun natrium duzu.

Avadanlıqlar:

50 və 100 ml-lik stəkanlar,
Bunzen kolbası,
Büxner qıfı.

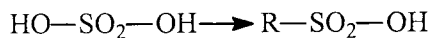
Tutumu 50 ml olan kolbada 1 q sulfanil turşusu 8 ml 1 n. natrium hidrokسيد məhlulunda həll edilir. Alınmış məhlul universal indikatora görə qələvi reaksiya ($\text{pH}=10$) göstərməlidir. Sonra sulfanil turşusunun natrium duzu məhlulu üzərinə 0,4 q natriumnitritin 4 ml suda məhlulu əlavə edilir.

Alınmış məhlulu 4-5 dəfə qarışdırılmaqla əvvəlcədən $0-10^{\circ}\text{C}$ -yə qədər soyudulmuş 10 ml 2n. xlorid turşusu üzərinə tökülür.

Əmələ gəlmiş diazoniumsulfanil turşusu tədricən çöküntü verir. 10-15 dəqiqə davam edən diazolaşma qurtardıqdan sonra, universal indikator kağızında və ya konqo kağızında məhlul turş reaksiya göstərməlidir. Suspenziya halında olan diazobirləşmənin üzərinə 0,7 q (0,8 ml) dimetilanilin əlavə edilir. Dimetilanilin əlavə edildikdən sonra 20 ml 30%-li spirkə turşusunun natrium duzu əlavə edilir və 40-50 dəqiqə müddətində reaksiya qarışığı qarışdırılır. Axırda məhlul qatılaşır və moruğu-qırımızı rəng alır. Bir müddət sakit saxlandıqdan sonra reaksiya kütləsi üzərinə 1n. natrium hidrokسيد məhlulu o vaxta kimi əlavə edilir ki, moruğu-qırımızı rəng sarı-qəhvəyi rəngə çevrilir. 15 dəqiqədən sonra boyaq süzülür nutç filtdə 3-4 dəfə su ilə yuyulur və 20 ml suda kristallaşdırılır. Kristallaşdırılmış boyaq havada və ya quruducu şkafda $40-50^{\circ}\text{C}$ -də qurudulur. Çıxım 70 %-ə yaxın olur.

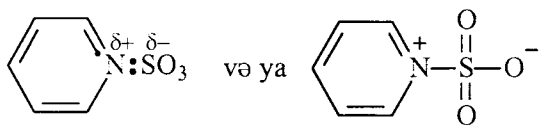
SULFOLAŞMA

Karbon-kükürd rabitəsinin yaranması ilə üzvi birləşmə molekuluna sulfo qrupun (SO_3H) daxil edilməsi sulfolaşma adlanır. Bu zaman alınan sulfoturşulara bir hidrokسيل qrupu üzvi radikalla əvəz olunmuş sulfat turşusu törəməsi kimi baxmaq olar:

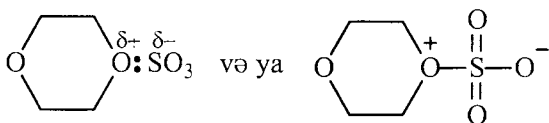


Sulfoturşular nisbətən çətin hidroliz olunurlar. Bununla da onlar oksigen və kükürd rabitəli sulfat turşusu efirlərindən – alkilsulfatlardan $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OH}$ və dialkilsulfatlardan $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OR}$ fərqlənirlər. Göstərilən mürəkkəb efirlər duru turşularla qaynadıldıqda, yaxud soyuqda qələvilərin təsirindən asan hidroliz olunurlar.

Sulfo qrupun daxil edilməsi üçün müxtəlif sulfolaşdırıcı amillərdən istifadə edilir: 1) sulfat turşusu (92-93%-li H_2SO_4 və ya monohidrat 100%-li H_2SO_4): 2) oleum (100 %-li H_2SO_4 -də SO_3 məhlulu, tüstülənən sulfat turşusu): 3) sulfat turşusu anhidridi SO_3 : 4) xlor sulfon turşusu (sulfat turşusunun monoxloranhidridi $Cl-SO_2-OH$): 5) sulfuril xlorid (sulfat turşusunun dixloranhidridi $Cl-SO_2-Cl$): 6) sulfit turşusunun natrium duzları (sulfit və bisulfitlər): 7) piridinsulfotrioksid və dioksansulfotrioksiddə elektronu çatışmayan kükürd atomu azot və ya oksigenin sərbəst elektron cütləri ilə əlaqələnilir:



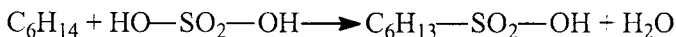
Piridinsulfotrioksid



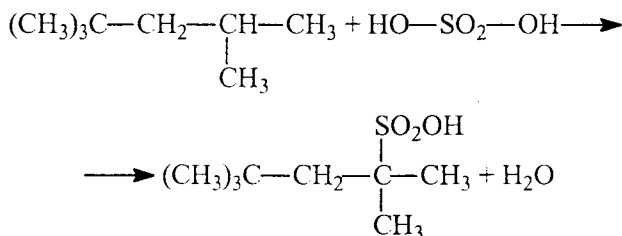
Dioksansulfotrioksid

Alifatik karbohidrogenlərin sulfolaşması

Qatı sulfat turşusu adi temperaturda parafin karbohidrogenlərinə təsir etmir. Lakin tüstülənən sulfat turşusu (oleum), onları qaynama temperaturlarına qədər qızdırdıqda sulfolaşdırır:

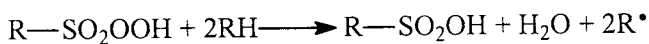
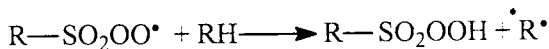
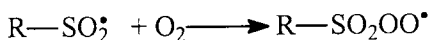
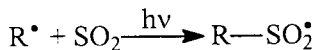


Ən aktiv əvəz olunma üçlü karbon atomunda gedir:



Ümumiyyətlə, doymuş karbohidrogenlərdə elektrofil əvəz etmə reaksiyası ilə sulfolaşma çətin gedir. Radikal əvəzlənmə (sulfoksidləşmə və sulfoxlorlaşma) reaksiyası isə əksinə, daha asan və rəvan gedir.

20-30°C-də ultrabənövşəyi şüalarla işıqlandırmaqla oksigen və sulfit turşusu anhidridinin birgə təsiri reaksiyası sulfoksidləşmə adlanır. Aralıq məhsul kimi əmələ gələn alkanpersulfoturşu sonra sulfoturşuya çevrilir:

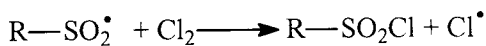
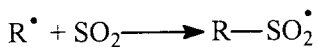
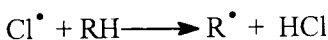
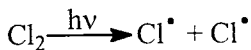


Reaksiyaya başlamaq üçün az miqdarda peroksid əlavə etmək olar.

Sulfoxlorlaşma sulfit turşusu anhidridi və xlorun birgə təsiri inisiatorun iştirakı ilə hidrogen atomunun sulfoxlorid qrupu (SO₂Cl) ilə əvəz olunması baş verir:



Sulfoxlorlaşma zəncir-radikal reaksiyadır. Proses işıq enerjisi təsirindən xlor molekulunun parçalanması ilə başlayır:

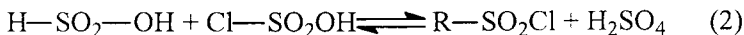
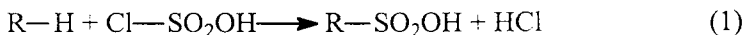


Axırncı mərhələdə ayrılmış xlor atomu yeni zəncirin başlanmasına səbəb olur.

Sulfoxlorlaşma nəticəsində sulfoturşuların xloranhidridi –

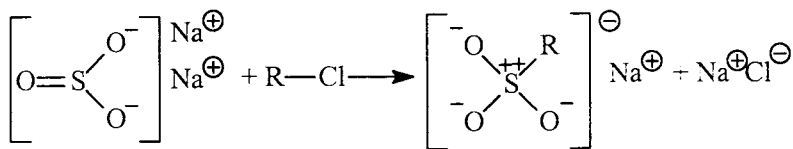
sulfoxloridlər alınır.

Xlorsulfon turşusu alifatik karbohidrogenlərlə iki istiqamətdə reaksiyaya girir:



Sulfoturşuları almaq üçün (I) karbohidrogen karbon 4-xlorid və ya xloroformda həll edilir və tədricən xlorsulfon turşusunun hesablanmış miqdarı əlavə edilir. Tarazlığı sulfoxlorid alınan istiqamətə yönəltmək üçün (2) artıq miqdarda xlorsulfon turşusu tətbiq etmək lazımdır (lazım olduğundan 2 moldan çox).

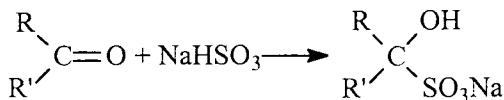
Sulfit turşusu duzlarının halogenalkillərlə qarşılıqlı təsirindən parafin sırası sulfoturşularının duzları alınır:



Ehtimal ki, bu zaman alkil radikalların sulfit turşusu anionuna keçməsi baş verir.

Parafin sırası sulfoturşuları kristallik, olduqca hiqroskopik və suda asan həll olan maddələrdir. Onlar xassələrinə görə sulfat və xlorid turşusu ilə müqayisə oluna biləcək qüvvətli turşuluq xassəsinə malikdirlər.

Oksisulfoturşular – aldehid və ketonların bisulfitli törəmələridir. Sulfo qrup ilə hidrosil qrupu eyni karbon atomu ilə əlaqəlidirlər. Onlar aldehid və bəzi ketonlara (karbonil qrupu ilə əlaqəli metil və ya iki metilen qruplu) natrium-bisulfitin doymuş məhlulu ilə təsir etməklə alınır:



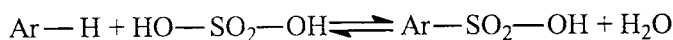
(R=H, alkil)

Bisulfit törəmli aldehidlər (ketonlar) soda məhlulu təsirindən aldehid (keton) ayrılması ilə asan hidroliz olunan kristallik maddələrdir. Ona görə də bu birləşmələr aldehid və ketonların alınma və təmizlənmələrində istifadə olunurlar.

Aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması

Sulfolaşma reaksiyası aromatik birləşmələr sırası üçün xarakterik reaksiyalardan biridir. Aromatik sulfoturşular bir çox boyaların və dərman maddələrin sintezində geniş tətbiq olunduqlarına görə böyük praktiki əhəmiyyətə malikdirlər. Əsas keyfiyyəti isə sulfoqrupun birləşməyə daxil edilməsilə onun suda həll olunmasının artmasıdır ki, bu da sulfoturşuların sonrakı istifadəsini asanlaşdırır.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi aromatik karbohidrogenlər parafinlərə nisbətən sulfat turşusu ilə asan sulfolaşır. Sulfolaşma dönan prosesdir və aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:



Benzol reaksiya qarışığı buzla soyudulmaqla tərkibində 5-8% kükürd (VI) oksidi olan sulfat turşusu ilə sulfolaşdırılır. Güman edilir ki, sulfolaşmada bilavasitə iştirak edən sulfat turşusu anhidridir.

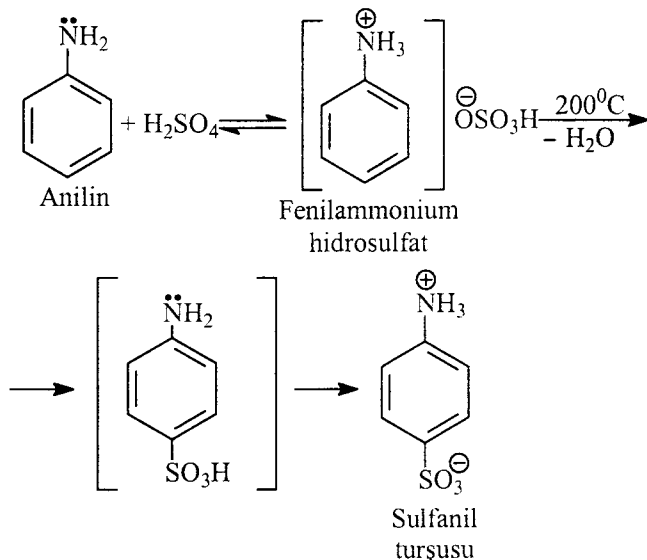
Sulfo qrup aromatik nüvəni passivləşdirir, ona görə də m-di-sulfobenzol turşusunu almaq üçün daha sərt şərait (200-240°C) tələb olunur. Üçüncü sulfo qrupu nüvəyə daxil etmək üçün temperatur ancaq 300°C-yə çatdırılmaqla daxil edilə bilər. Reaksiya yavaş, təxminən 12 saat müddətində başa çatır.

Toluol nisbətən yumşaq şəraitdə qatı sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,84$) iştirakı ilə sulfolaşır.

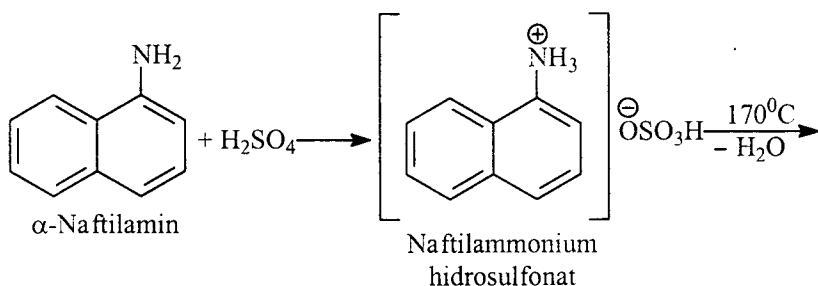
Çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlərdə elektrofil əvəzetmə reaksiyaları benzola nisbətən asan gedir. Naftalin üçün sulfolaşma reaksiyası əvəzləyicini β -vəziyyətdə daxil etməyə imkan verdiyinə görə son dərəcədə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Tərkibində elektronodonor əvəzləyici olan aromatik birləşmələr xüsusilə asan sulfolaşırlar. Bəzi hallarda sulfo qrupun «müvəqqəti» daxil edil-

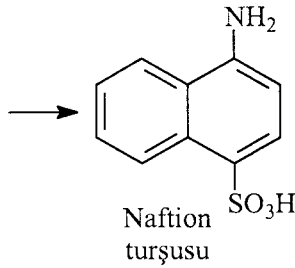
məsində, bu reaksiyadan aromatik nüvəni oksidləşmədən qorumaq üçün istifadə edirlər. Belə üsul, xüsusilə, pikrin turşusunun sintezində istifadə edilir.

Birli aromatik aminlərin monosulfat törəməsini almaq üçün çox vaxt əvvəlcə amin duzu alınan «qələvi qaynaması» üsulundan istifadə edirlər. Qızdırma zamanı alınmış amin duzu bir molekul su itirir və sulfanil turşusuna çevrilir. Sulfanil turşusunun alınma sxemi aşağıdakı kimidir:



Naftion turşusunun sintezi zamanı α -naftalinin molekuluna sulfo qrupu həmin üsulla nisbətən aşağı temperaturda daxil edirlər:





Sulfolaşma reaksiyası istiqamətinə şəraitin təsiri.

Temperaturdan asılı olaraq müxtəlif reaksiya məhsulları alınır. Temperaturun artması ilə toluolun sulfat turşusu ilə sulfolaşması zamanı orto-izomerin çıxımı azalır, para- və meta-izomerlərin çıxımı isə artır (cədvəl 4).

Cədvəl 4

Sulfotoluol turşusuları çıxımına temperaturun təsiri

Sulfo qrupun nüvədə vəziyyəti	Temperaturda %-lə çıxım	
	0°C	100°C
orto-	32	13
meta-	6,0	8,0
para-	62	79

Naftalinin sulfolaşmasında da analogi hal müşahidə olunur: 50°C-də əsasən α -sulfonaftalin turşusu, 160°C-də isə β -izomer əmələ gəlir.

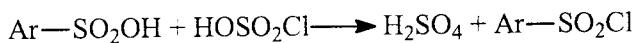
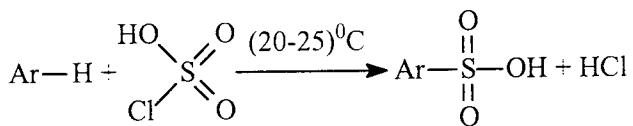
Yumşaq şəraitdə – aşağı temperaturda sulfo qrup daha reaksiyaya qabil vəziyyətdə reaksiyaya girir (toluol molekulunda orto-vəziyyət və ya naftalin molekulunda α -vəziyyətdə). Lakin sulfoturşu nə qədər tez əmələ gəlsə, bir o qədər də tez hidroliz olunur. Yüksək temperatur hidrolitik proseslərin getməsinə şərait yaradır, ona görə də temperatur artdıqca labil izomer karbohidrogenə desulfolaşır. Sonra yavaş-yavaş sulfolaşaraq daha davamlı izomer əmələ gətirir. Tədricən reaksiya kütləsində daha davamlı sabit məhsul toplanır. İzomer məhsulların çıxımı həmçinin reaksiyanın

aparılma müddətindən də asılıdır. Məsələn, naftalinin sulfolaşması zamanı sulfo qrup α -vəziyyətdə reaksiyaya girir. Lakin reaksiyanın aparılma müddətindən asılı olaraq α -izomerin qatılığı azalır və β -izomer artır. Müşahidə olunan qanunauyğunluğun səbəbi ondan ibarətdir ki, α -izomerin desulfolaşma sürəti β -izomerə nisbətən daha çoxdur. Sulfoturşuların bu cür izomerləşməsindən sə-nayedə geniş istifadə olunur.

Sulfolaşma reaksiyasında katalizatorlar az rol oynayır. Lakin gümüş-sulfat iştirakı ilə antraxinonun sulfolaşması zamanı maraqlı katalitik təsir halı müşahidə edilmişdir (M.İ.İlinski, 1892). Antraxinoniumun oleumla katalizatorsuz sulfolaşması zamanı başlıca olaraq β -sulfoantraxinon, cəvə duzu iştirakı ilə α -sulfoantraxinon turşusu əmələ gəlir.

Sulfoxlorlaşma reaksiyası

Çox vaxt sulfoturşu almaq üçün xlor sulfon turşusundan istifadə edirlər. Adətən aromatik birləşmələrin xlor sulfon turşusu ilə qarşılıqlı reaksiyasını sulfoxloridlər almaq məqsədilə aparırlar – benzolsulfoxlorid, toluolsulfoxlorid və b. Arilsulfoxloridlər almaq üçün 1 mol aromatik birləşməyə ən azı 2 mol xlor sulfon turşusu götürülür. Xlor sulfon turşusunun birinci molekulu nüvəyə daxil olur, ikinci molekul isə arilsulfoxloridin əmələ gəlməsində iştirak edir.



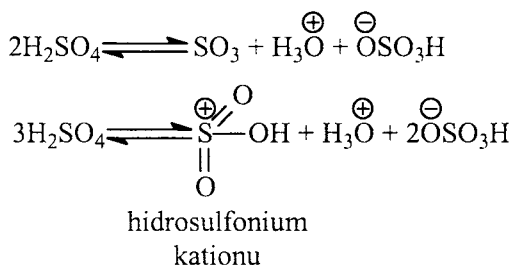
Reaksiya məhsulu – sulfoxloridlər suda çətin həll olurlar. Ona görə də onların qarışıqdan ayrılmasını asan həll etmək olur. Aralıq məhsulların – sulfonların əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün reaksiya qarışığına artıq miqdarda xlor sulfon turşusu əlavə

edirlər. Sulfoxloridlərin çoxu distillə oluna bilir.

Sulfoxloridlər dərman maddələri istehsalı üçün ən əhəmiyyətli aralıq məhsuldur.

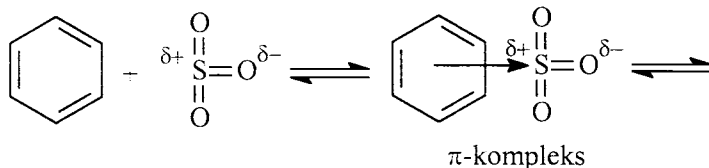
Sulfolaşma reaksiyasının mexanizmi

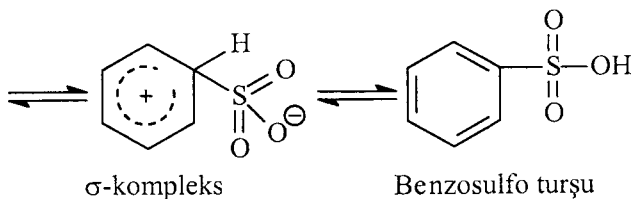
Sulfolaşma dönən olduğuna görə, aromatik nüvədə qeyri-adi elektrofil əvəz etmə reaksiyası gedir. Bu reaksiyanın xüsusiyyəti birdə ondan ibarətdir ki, onun üçün izotop effekti xarakterikdir. Aromatik nüvədə adi hidrogen deuteriuma nisbətən təqribən 2 dəfə tez əvəz olunur. Sulfolaşma reaksiyasının mexanizminə dair yekdil fikir yoxdur. Nitrolaşma və halogenləşmə mexanizmi kimi, bir o qədər də yaxşı öyrənilməmişdir. Fərz edirlər ki, qatı və ya 100%-li yəni su az olan və ya olmayan, sulfat turşusu istifadə edildiyi zaman sulfat turşusu molekulları bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olaraq aktiv elektrofil hissəciklər – kükürd (VI) oksidi və hidrosulfonium kationu əmələ gətirir:



Tüstülənən sulfat turşusu ilə sulfolaşma zamanı əsas sulfolaşdırıcı amil kükürd (VI) oksididir. O sulfat turşusuna nisbətən daha aktiv reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdir.

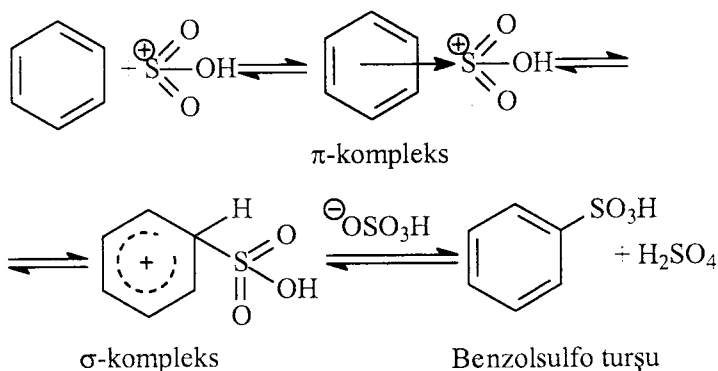
Benzolun kükürd (VI) oksidi ilə sulfolaşma sxemi:





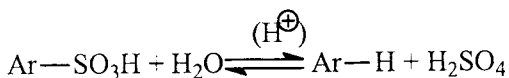
Göstərilən σ -kompleksin xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, o burada bipolyar ionu təmsil edir, S_N2 -tipli başqa reaksiyalarda isə kation rolunu oynayır.

Benzolun hidrosulfonium kationu ilə sulfolaşma sxemi:

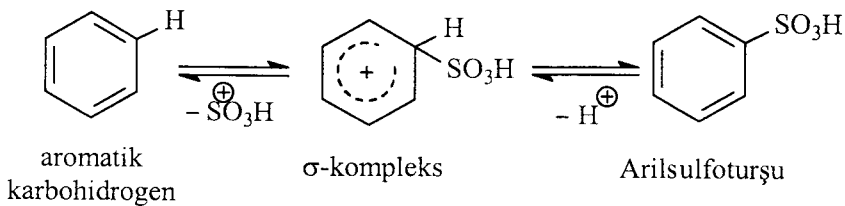


Sulfolaşma zamanı aralıq reaksiyalar gedir və sulfonlar alınır.

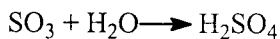
Arilsulfoturşuların hidrolizi – aromatik birləşmələrin sulfat turşusu ilə sulfolaşmasının əks reaksiyasıdır:



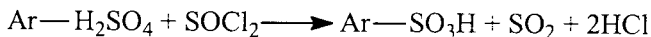
Aromatiksulfo turşularının hidrolizi sulfo qrupun protonla elektrofil əvəz olunmasıdır. Sulfat turşusu ilə sulfolaşma (bilavasitə reaksiya) və arilsulfo turşuların hidrolizi (əks reaksiya) zamanı eyni σ -kompleks əmələ gəlir. σ -Kompleksdən hidrosulfonium (SO_3H) kationunun qopması zamanı aromatik karbohidrogen (hidroliz reaksiyası), ondan protonun qopması zamanı isə arilsulfoturşu alınır (sulfolaşma reaksiyası):



Hirdoliz sürətini azaltmaq üçün xüsusi üsullar tətbiq edilir. Sadə üsulla reaksiya mühitindən suyu, aromatik karbohidrogenin artıq qalan miqdarı ilə azeotrop qarışıq halında qovub çıxarılır. Bu üsul p-sulfotoluonun sintezində istifadə edilir. Əgər reaksiya tütülənən sulfat turşusu və ya kükürd (VI) oksidi ilə aparılırsa, onda su kükürd (VI) oksidlə birləşir:

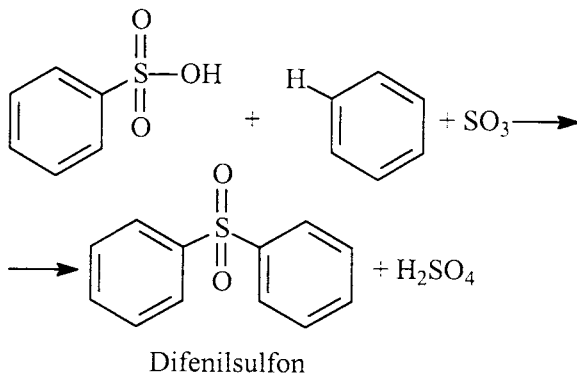


Suyun reaksiya mühitindən çıxarılması üçün əlverişli üsul tionilxloridin tətbiq olunmasıdır:



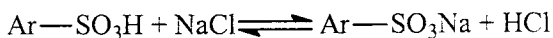
a) İkinci aralıq reaksiya oksidləşmə o, temperatur yüksəldiyi zaman artır. Reaksiya qarışığı kömürləşir, kükürd (IV) oksidi SO_2 ayrılır.

b) Üçüncü aralıq reaksiya – sulfonların əmələ gəlməsidir:



Sulfonlar reaksiya qarışığında aromatik birləşmələrin artıq miqdarı və sulfolaşmada tüstülənən sulfat turşusu və ya SO_3 tətbiq olunduğu zaman alınır. Sulfonlar suda həll olduqlarına görə, reaksiya qarışılığını suda həll etməklə onları əsas məhsuldan ayırmaq olar.

Çox vaxt arilsulfo turşuların reaksiya qarışığından ayrılması çətinləşir. Bu sulfo turşuların su və sulfolaşdırıcı amillərin artığında yaxşı həll olması ilə izah olunur. Yalnız daxili duz halında olan aminsulfo turşular müstəsnaqlıq təşkil edirlər. Adətən aromatik sulfo turşuları ayırmaq üçün reaksiya qarışığına arilsulfo turşuların natrium duzunun qatı duz məhlullarında (NaSe , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2SO_4) məhdud həll olmasına əsaslanan duz əlavə etmək üsulu tətbiq edilir:



Bu üsul β -sulfonaftalin və naftion turşuları sintezində tətbiq olunur. Sulfat turşusunun artığını sulfoturşulardan ayırmaq üçün hər şeydən əvvəl reaksiya qarışığına barium və ya kalsium birləşmələri əlavə edirlər.

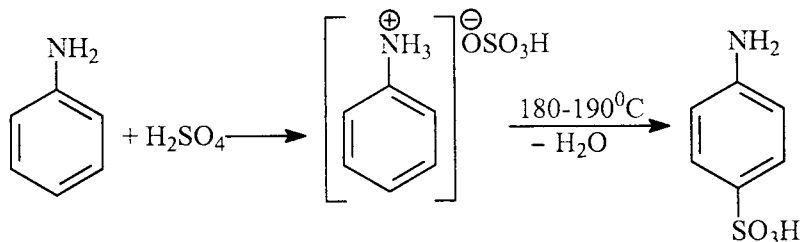
KOLLOKVIUM ÜÇÜN SUALLAR

Alifatik karbohidrogenlərdə sulfolaşma, sulfoksidləşmə və sulfoxlorlaşma reaksiyaları. Reaksiya mexanizmləri.

Aromatik sulfoturşuların alınması. Sulfolaşma amilləri: sulfat turşusu, oleum, xlorulfon turşusu. Sulfolaşma reaksiyasının mexanizmi. Sulfolaşma reaksiyası gedişinə temperatur və əvəzləyicilərin təsiri. Sulfo turşuların kimyəvi xassələri. Sulfo qrupun başqa atom və qruplarla əvəzlənməsi (H, OH, CN, COOH). Qələvi qaynaması. Reduksiya sulfoturşu törəmələri, sulfoxloridlər, sulfamidlər, efirlər. Benzolsulfoturşu, benzolsulfoxlorid, sulfanil turşusu.

LABORATORIYA İŞLƏRİ

Sulfanil turşusu



Sulfanil turşusu «qələvi qaynaması üsulu» və ya artıqlığı ilə alınır.

Qələvi qaynaması üsulu

Reaktivlər:

anilin 9,3 q (9,1 ml),
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 10,3 q (5,6 ml),
aktivləşmiş kömür,
10%-li NaOH məhlulu.

Avadanlıqlar:

çini həvəngdəstə,
çini kasa,
Büxner qıfı,
Bunzen kolbası.

Çini həvəngdəstədə diqqətlə qarışdırmaqla növbə ilə az-az 5,6 ml qatı sulfat turşusu və 9,3 q təzə qovulmuş anilin əlavə edilir. Qarışdırmanı sorucu şkafda aparmaq lazımdır (qoruyucu eynək və ya qoruyucu şit taxmalı). Alınmış duz çini kasaya keçirilir və 4-5 saat quruducu şkafda $180^\circ-190^\circ\text{C}$ -də qızdırılır. Sulfo kütlədən götürülmüş nümunənin qələvi məhlulu ilə parçalanması zamanı anilin ayrılmasa, onda reaksiya qurtarmış hesab edilir.

İsti halda reaksiya kütləsi həvəngdəstədə xırdalanıb 40 ml 10 %-li natrium hidroksid məhlulunda həll edilir. Tünd rəng almış məhlul aktivləşmiş kömürlə 5 dəqiqə qaynadılır, süzülür və xlorid turşusu ilə konqoya görə turş reaksiya göstərən kimi turşulaşdırılır. Ayrılmış sulfanil turşusu süzülür və sonra suda kristallaşdırılır. Çıxım 11-12 q təşkil edir.

Artıq miqdarda götürülmüş sulfat turşusu iştirakı ilə sulfolaşma

Reaktivlər:

anilin 9,3 q (9,1 ml),
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 30 q (16,3 ml).

Avadanlıqlar:

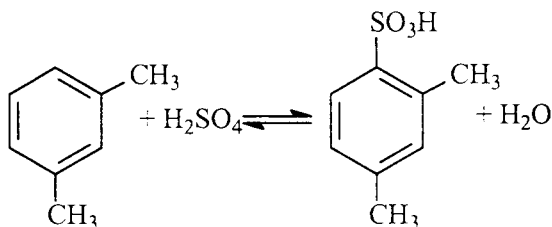
100 ml-lik yumrudib kolba,
250 ml-lik stəkan,
Büxner qıfı,
Bunzen kolbası.

Yumrudib kolbaya 9,3 q anilin tökülür və daimi qarışdırmaqla üzərinə az-az 16,3 ml sulfat turşusu əlavə edilir (öz-özünə qızma müşahidə edilir). Alınmış kütləni yağ hamamında 4-5 saat 180-190°C-də (hamamın temperaturu) qızdırırlar. Sulfolaşmanın qurtarmasını təyin etmək üçün reaksiya kütləsindən bir neçə damcı götürülüb sınaq şüşəsində suda həll edilir və alınmış məhlul natrium hidrok-sid məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Əgər bu zaman anilin ayrılmazsa, reaksiya qurtarmış hesab edilir.

Soyumuş reaksiya kütləsi soyuq su olan qaba tökülür, çökmüş sulfanil turşusu süzülür, az miqdarda su ilə yuyulur və suda kristallaşdırılır. Kristallaşma zamanı rəngli qarışığı kənar etmək üçün bir az aktivləşdirilmiş kömür əlavə edilir. Çıxım 10-12 q.

Sulfanil turşusu rəngsiz kristallik maddədir $p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Müəyyən müddət saxlandıqdan sonra kristallaşma suyu uçar. 280°C-yə qədər qızdırdıqda ərimədən parçalanır. Həll-edicilərdə çətin həll olur.

2,4-Dimetilsulfoturşu (natrium duzu)



Reaktivlər:

m-ksilol 7,8 q,
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 8,1 ml,
natrium-xloridin doymuş məhlulu.

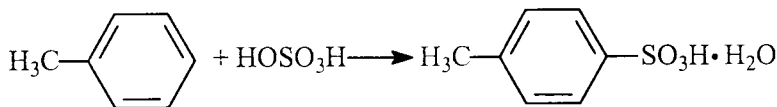
Avadanlıqlar:

50 ml-lik ikiboğazlı kolba,
soyuducu,
qarışdırıcı,
iki ədəd 100 ml-lik stəkan,
Büxner qığı,
vakuum altında süzmək üçün kolba,
qaynar süzmək üçün qurğu.

Sulfolaşma aparmaq üçün qurğu qarışdırıcı və əkssoyuducu ilə təchiz olunmuş reaksiya kolbasından ibarətdir. Reaksiya kolbasına m-ksilol tökülür və sonra üzərinə sulfat turşusu əlavə edilir. m-Ksilol və sulfat turşusu qarışığı qarışdırılmaqla su hamamında iki təbəqənin yox olması və eyni cinsli kütlə əmələ gəlməsinə kimi qızdırılır (1,5-2 saat).

Otaq temperaturuna kimi soyudulmuş reaksiya kütləsi içərisində 45 ml doymuş natrium-xlorid məhlulu olan stəkana tökülür. Sulfo turşunun natrium duzunun çökmüş kristalları süzülür, filtr kağızı arasında sıxılır və doymuş natrium-xlorid məhlulunda (5 ml) yuyulur. Xam məhsulun çıxımı 13,5 q-a yaxın olur.

Alınmış məhsul 30 ml qaynar suda həll edilir və qaynar məhlul süzülür. Filtart tədricən 0°C -yə kimi soyudulur və sulfo turşunun natrium düzünün çökmüş kristalları süzülür. Filtr kağızı arasında diqqətlə sıxılır və iki dəfə (hər dəfə 5 ml) su ilə yuyulur. Çıxım 9 q.

Sulfotoluol turşusu (monohidrat)**Reaktivlər:**

Toluol 13 ml,
qatı sulfat turşusu 8 ml,
aktivləşmiş kömür,
natrium-xlorid,
qatı HCl turşusu.

Avadanlıqlar:

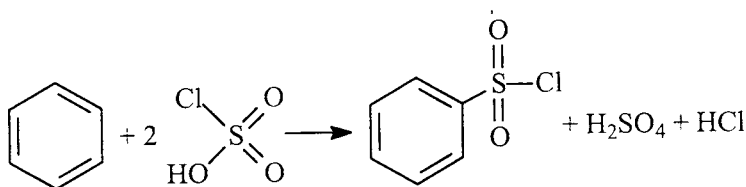
100 ml-lik yumudib kolba,
əkssoyuducu,
azbestli tor.

Əkssoyuducu ilə birləşdirilmiş 100 ml-lik yumrudib kolbaya 13 ml toluol və 8 ml qatı sulfat turşusu tökülür. Bir neçə kapillyar və ya 2-3 «qaynadıcı» əlavə edilir. Toluolun zəif qaynaması ilə qarışıq qum hamamında və ya azbest toru üzərində, tez-tez qarışdırmaqla bir saat qızdırılır. Toluol təbəqəsinin itməsi və soyuducuda kondensatın gec əmələ gəlməsi reaksiyanın qurtarmasını göstərir.

İsti reaksiya qarışığı içərisində 40 ml su olan 200 ml-lik stəkana tökülür. Alınmış tünd rəngli məhlulə aktivləşmiş kömür əlavə edilir (karbolen götürmək daha yaxşıdır) və sorucu şkafda rəngsizləşənə qədər qaynadılır. Qaynama zamanı reaksiyaya girməyən toluol qalığı qovulur. Məhlul qırıxılı süzgəcdən keçirilməklə kömürdən təmizlənir, rəngsiz məhlul isə su hamamında çini kasada 20 ml həcminə çatana qədər buxarlaştırılır. Sonra məhlul buzda soyudulur. Soyuq məhluludan Vürs kolbasında natrium-xlorid və qatı sulfat turşusundan alınan hidrogen xlorid qazı buraxılır (sulfat turşusu əlavə edilməmişdən əvvəl, duz qatı xlorid turşusu ilə isladılır). Hidrogen xlorid qazı qurumaq üçün içərisində sulfat turşusu olan qabdan buraxılır. Hidrogen xloridin buraxılması məhlulda çökmüntünün ayrılması dayanana kimi davam etdirilir. Çökmüş p-sulfatoluol 1 və ya 2 №-li məsaməli şüşə qıflarda süzülür. Qalıq stəkan və ya bükse keçirilərək vakuum-eksikatora əvvəlcə sulfat turşusu üzərində, sonra qələvi üzərində qurudulur (axırını hidrogen xloridi tutmaq üçün mütləq lazımdır) p-sulfotoluolun çıxımı 15 q.

n-Sulfotoluol (4-metilbenzolsulfo turşusu) rəngsiz kristallik maddədir. Sulfotoluol 1 mol su ilə kristallaşır. Suda, etil spirtində və dietil efirində yaxşı həll olur. Hiqroskopik maddədir. Ərimə temperaturu 104-105°C-dir.

20. Benzolsulfoxlorid



Reaktivlər:

Benzol 11,5 ml,
xlorsulfon turşusu 46 q,
karbon 4-xlorid,
kalsium-xlorid.

Avadanlıqlar:

100 ml-lik üçboğazlı yumrudib kolba,
ikiboğazlı forstoss,
damcı qıfı,
qarışdırıcı,
termometr,
əkssoyuducu.

Əkssoyuducu və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş ikiboğazlı forstossla birləşdirilmiş 100 ml-lik üçboğazlı kolbaya 46 q xlorsulfon turşusu tökülür. Bir saat qarışdırılmaqla üzərinə 11,5 ml benzol əlavə edilir. Reaksiya qarışığında temperatur 20-25⁰ C-dən yuxarı qalxmamaq üçün kolba arabis soyuq su ilə soyudulur. Benzol əlavə edildikdən sonra reaksiya qarışığı həmin temperaturda 1 saat da qarışdırılır. Sonra reaksiya kütləsi içərisində 250 q. buz olan stakana tökülür. Benzolsulfoxlorid ayırıcı qıfda karbon 4-xlorla ekstraksiya olunur (2 dəfə, hər dəfə 25 ml). Ekstrakt su ilə yuyulur və su ayrıldıqdan sonra kalsium-xloridlə qurudulur və süzül-dükdən sonra həlledici qovulur. Benzolsulfoxlorid vakuumda distillə edilir. 113-115⁰C-də (10 mm civə sütunu) qaynayan fraksiya toplanır. Çıxım 16 q.

Benzolsulfoxlorid yağlı mayedir, buzlu suda donur. Soyuq suda həll olur, isti su ilə hidroliz olunur. Etanol və efirdə həll olur. Ərimə temperaturu 14⁰C. Qaynama temperaturu 113-115⁰C (10 mm civə süt.) və ya 251,5⁰C (760 mm civə sütunu).

Oksidləşmə və reduksiya

Oksidləşmə

Oksidləşmə reaksiyası üzvi sintezdə geniş istifadə edilir.

Oksidləşmə reaksiyasının mexanizmi oksidləşdiricinin təbiətindən, mühitdən və reaksiyanın aparıldığı şəraitdən asılı olaraq müxtəlif ola bilər.

Oksidləşdiricilər. Oksidləşdirici kimi tətbiq olunan çoxlu miqdarda birləşmələr mövcuddur: kalium-permanqanat, xromat anhidridi və xrom qarışığı, nitrat turşusu, qurğuşun 2-oksidi və selen

2-oksidi, qurğuşun 4-asetatı, hidrogen peroksid, dəmir 2-xlorid və başqaları. Üzvi birləşmələrə oksidləşdirici təsirinin istiqamət və intesivliyi oksidləşən maddənin xassəsindən, oksidləşdiricinin təbiətindən, temperaturdan, mühitin pH-dan və s. asılıdır.

Kalium-permanqanat. Oksidləşdirmək üçün kalium-permanqanatın müxtəlif qatılıqda turş, qələvi və neytral sulu məhlulu tətbiq olunur.

Altivalentli xrombirləşmələri. Adətən laboratoriyada oksidləşmə üçün xrom anhidridi üzvi birləşmələrin əksəriyyəti həll olan sirkə turşusu məhlulunda tətbiq edilir. Dixromatlar – duru sulfat turşusu məhlulunda. Oksidləşmə həm soyuqda, həm də qızdırmaqla aparılır. Reaksiya qarışığının yaşıl rəng alması reaksiyanın qurtardığını göstərir. Yadda saxlamaq lazımdır ki, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ suda və buzlu sirkə turşusunda $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ta nisbətən daha yaxşı həll olur.

Nitrat turşusu. Oksidləşmə üçün müxtəlif qatılıqda (10-65%) nitrat turşusu götürülür. Maye üzvi birləşmələr həlledicisiz, bərk birləşmələr nitrat turşusuna davamlı (sirkə turşusu, xlorbenzol) həlledicilərdə oksidləşdirilir.

Nitrat turşusu qüvvətli oksidləşdiricidir, oksidləşmə həm soyuqda, həm də qızdırmaqla aparılır.

Selen 2-oksidi. Oksidləşməni adətən spirt, sirkə turşusu, yaxud sirkə turşusunun benzolla qarışığında aparırlar. Oksidləşdirici üzvi həlledicilərdə, yaxud az miqdarda isti suda həll edilir, axırında yaxşı oksidləşdirici selenit turşusudur (H_2SeO_3). Reaksiya prosesində selenin qırmızı çöküntüsü əmələ gəlir.

Qurğuşun 4-asetatı. Suriki* sirkə turşusu ilə birlikdə qızdırmaqla alırlar. Oksidləşmə buzlu sirkə turşusu məhlulunda aparılır. Oksidləşmə zamanı qurğuşun 2-asetata (II) çevrilir.

Hidrogen peroksid. Oksidləşmə üçün hidrogen peroksidin müxtəlif qatılıqda turş, qələvi və neytral məhlulundan istifadə edilir.

Oksidləşmə radikal mexanizm ilə gedir. Neytral mühidə oksidləşməni dəmir oksidinin (II) iştirakı ilə aparırlar. Dəmir 2-oksidi hidrogen peroksidlə aşağıdakı tənlik üzrə reaksiyaya girir:

* Qırmızı-narıncı və ya qırmızı-qəhvəyi boya (sülügen)



Hava oksigeni – texnoloji proseslərdə tətbiq olunan ən ucuz oksidləşdiricidir. Oksidləşməni yüksək temperaturda, həm katalizatorların iştirakı, həm də katalizatorsuz aparırlar. Katalizator olaraq dəyişkən valentli metalların oksidləri və duzları tətbiq olunur (Cu, Mn, Pb, V və s.).

Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında əmsalların təyini

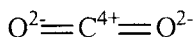
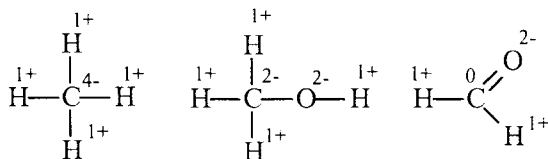
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları tənliklərində əmsalların təyin edilməsində, birləşmələrin tərkibinə daxil olan atomların formal oksidləşmə dərəcəsi anlayışına əsaslanan hesablama sxemindən istifadə etmək əlverişlidir.

Atomun oksidləşmə dərəcəsi dedikdə, kovalent rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən elektron cütü əgər təمامilə elektromənfı atoma doğru meyl etmiş olarsa, atomun nail ola biləcəyi yük nəzərdə tutulur.

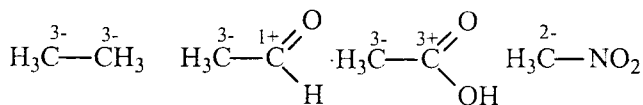
Oksidləşmə dərəcəsi təyin edilən zaman eyni element atomları aralarındakı əlaqə nəzərə alınmır. Ona görə də miqdarca oksidləşmə dərəcəsi ola bilər ki, elementin valentliyinə bərabər olmasın.

İonlardan fərqli olaraq molekulda atomların oksidləşmə dərəcəsinin cəmi sıfıra bərabərdir. Oksidləşmə dərəcəsi haqqında anlayış olduqca formaldır və molekulda atomun həqiqi vəziyyətini əks etdirmir.

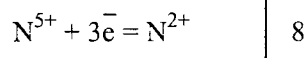
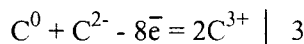
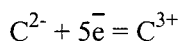
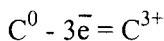
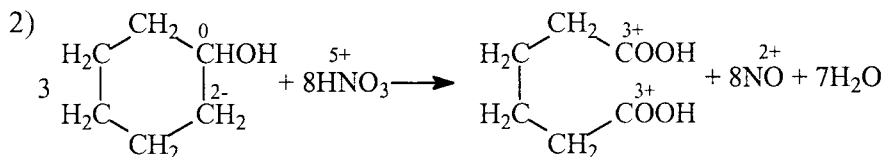
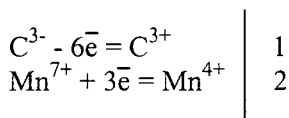
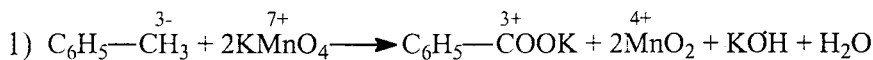
Karbon atomunun oksidləşmə dərəcəsi üzvi birləşmələrdə 4-, 4+ arasında dəyişir. Məsələn, metanda karbon atomunun oksidləşmə dərəcəsi 4-, metil spirtində 2-, qarışqa aldehidində 0, karbon 2-oksiddə 4+-dür:

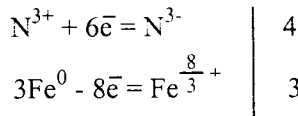
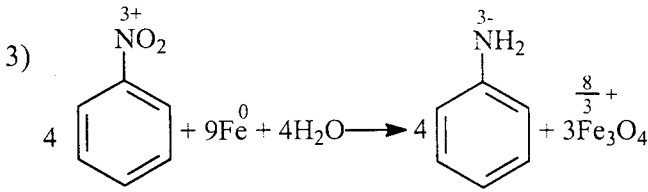


Karbon atomunun oksidləşmə dərəcəsi etan, sirkə aldehydi sirkə turşusu və nitrometanda aşağıdakı kimidir:



Oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları sxeminin tərtib edilməsi zamanı hər şeydən əvvəl reaksiyada iştirak edən atomların oksidləşmə dərəcəsinin necə dəyişdiyini təyin etmək lazımdır. Üzvi birləşmələrin iştirakı ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında reagentlərin stexiometrik nisbətlərinin hesablanması aşağıdakı mifallarda göstərmək olar:



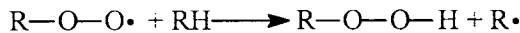
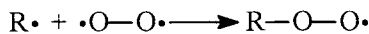
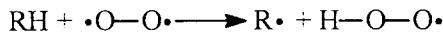


Alifatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi

Doymuş karbohidrogenlər kalium-permanqanat və xrom qarışığı kimi qüvvətli oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı çox davamlıdırlar. Onların oksidləşməsi hava oksigeni ilə yüksək temperaturda aparılır. Aşağı molekullu parafinlər qaz fazada oksidləşərək (350-400°C) aşağı molekullu spirt, aldehyd, keton və turşu qarışıqları əmələ gətirirlər. Bu üsul texnikada formaldehyd almaq üçün tətbiq edilir.

MnO₂ iştirakı ilə yüksək molekullu parafinlərin hava oksigeni ilə oksidləşmələri zamanı (100-260°C) yüksək molekullu turşuların üstünlük təşkil etdiyi mürəkkəb qarışıqlar əmələ gəlir. Bu oksidləşmə prosesi sənayedə geniş tətbiq edilir. Əmələ gəlmiş turşu qarışıqlarından C₁₆H₃₂O₂-C₁₈H₃₆O₂ turşuları ayrılır və onlardan sabun hazırlanır.

Oksidləşmə reaksiyası radikal-zəncirvari prosesdir və reaksiya zamanı hidroperoksidlər əmələ gəlir:



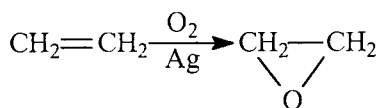
Oksigen təsirinə əvvəlcə üçlü karbon atomu, sonra ikili və nəhayət birli karbon atomu məruz qalır. Karbohidrogen radikalları

müxtəlif istiqamətlərdə parçalanırlar. Hidroperoksidlərin parçalanması aldehid, keton və spirtlərin əmələ gəlməsi ilə müşayiət edilir.

Kobalt və manqan duzları iştirakı ilə alitsiklik karbohidrogenlər maye fazada (140-150°C) hava ilə oksidləşirlər. Tsikloheksanın oksidləşməsi zamanı tsikloheksanol və tsikloheksanon əmələ gəlir. Qüvvətli oksidləşdiricilərin təsirindən (KMnO₄, HNO₃) tsikloparafinlər nüvənin açılması ilə oksidləşərək ikiəsaslı turşular əmələ gətirirlər.

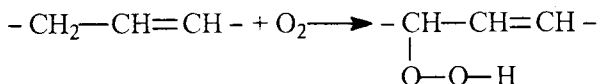
α-Oksidlərin alınması

Doymamış karbohidrogenlərin katalik oksidləşməsi α-oksidlərin alınmasında tətbiq edilir. Etilenin yuxarı temperaturda (270-290°C) xırdalanmış gümüş üzərində hava oksigeni ilə oksidləşməsi zamanı etilen oksid əmələ gəlir (P.V.Zimakov):



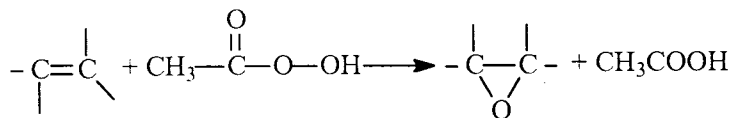
Proses zəncirvari xarakter daşıyır və görünür ki, aktiv etilen molekulundan yaranmış radikallar $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}\cdot$ zəncirin inkişafında iştirak edir.

Adi temperaturda maye fazada etilen karbohidrogenlərinə oksigen təsiri zamanı ikiqat rabitə iştirak etmir. Oksidləşməyə ikiqat rabitəyə α-vəziyyətdə yerləşən qrup məruz qalır və bu zaman hidroperoksid əmələ gəlir:

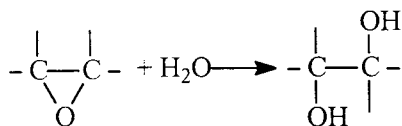


Lakin başqa hallarda etilen karbohidrogenləri doymuş karbohidrogenlərə nisbətən oksidləşdiricilərin təsirinə daha çox həssasdırlar və ikiqat rabitədən oksidləşirlər.

Üzvi perturşular (persirkə*, perbenzol və s.) etilen karbohidrogenlərini α -oksidlərə qədər oksidləşdirir (N. A. Prilejyev):

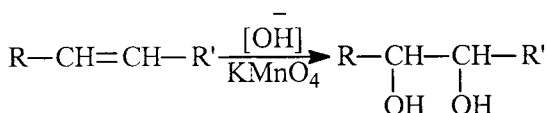


Bu reaksiya ilə yuxarı temperaturda olefinlərin oksidləri əvəzinə hidroliz məhsulları – qlukollar almaq olur:



α -Qlukolların alınması

Etilen karbohidrogenlərinə kalium-permanqanatın neytral yaxud duru qələvi məhlulu ilə təsir etdikdə α -qlukollar alınır (E. E. Vaqner):

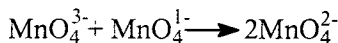
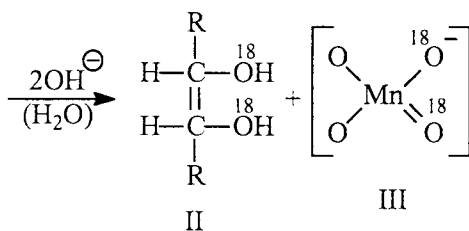
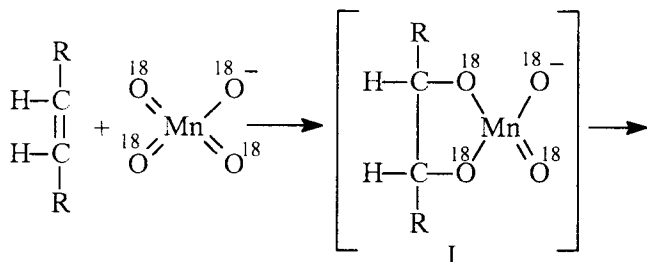


Bu zaman kalium-permanqanatın qələvi məhlulunun rəngsizləşməsi və MnO_2 çökməsi müşahidə olunur. Verilmiş reaksiya iki qat rəbitə üçün keyfiyyət reaksiyasıdır.

Vaqner reaksiyasının mexanizmi nişanlanmış atomlar vasitəsilə öyrənilmişdir. Tərkibində nişanlanmış oksigen atomları olan ^{18}O kalium-permanqatla təcrübədə təsdiq edilmişdir ki, α -qlukola oksidləşdiricinin iki oksigen atomu keçir. Aralıq mərhələdə iki qat rəbitəyə MnO_4 anionunun sis-birləşməsi nəticəsində, tsiklik mürəkkəb efir (I) əmələ gəlir. Sulu qələvi məhlulu ilə hidroliz

* Persirkə turşusu sirkə anhidrinə hidrogen peroksidlə təsir etməklə alınır. Bunlara turşu peroksidləri kimi baxmaq olar.

zamanı 1,2-diolu (α -qlikol II) və çox davamsız MnO^{3-}_4 (göy rəngli) atomu verir. Həmin ion ani olaraq permanınat anionla reaksiyaya girərək manqanat-anionu (MnO_4^{2-}) əmələ gətirir:

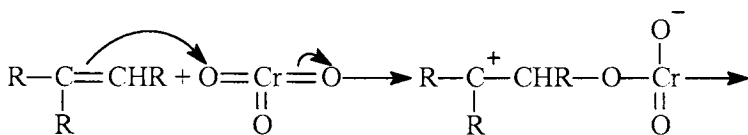


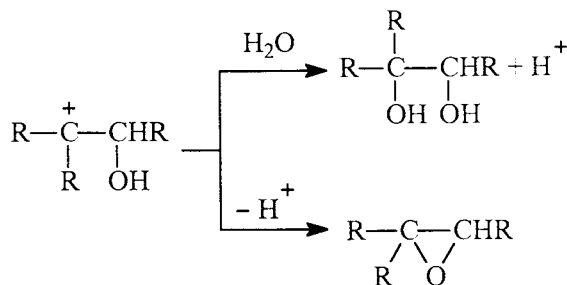
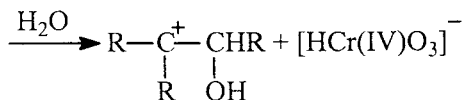
Tərkibində MnO_4^{2-} ionu olan birləşmə daha davamlı formaya keçir:



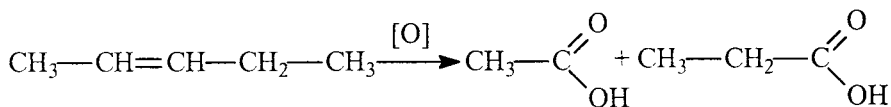
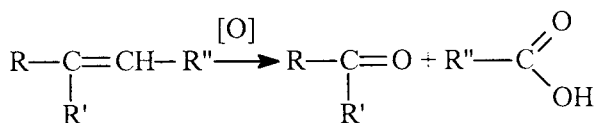
Etilen karbohidrogenlərinin xrom turşusu yaxud xrom qarışığı vasitəsilə oksidləşərək parçalanması zamanı aralıq maddə kimi olefinlərin α -qlikolları, yaxud α -oksidləri əmələ gəlir. Bu zaman $Cr^{VI} - Cr^{III}$ -ə kimi reduksiya olunur.

α -Oksid yəqin ki, xrom turşusunun monoefirindən əmələ gəlir və hidroliz nəticəsində karbokationa çevrilir:





Daha dərin oksidləşmə zamanı (KMnO_4 -turş mühitdə, HNO_3 , xrom qarışığı) ikiqat rabitə qırılır və doymamış birləşmənin quruluşundan asılı olaraq turşular, yaxud keton və turşu alınır:

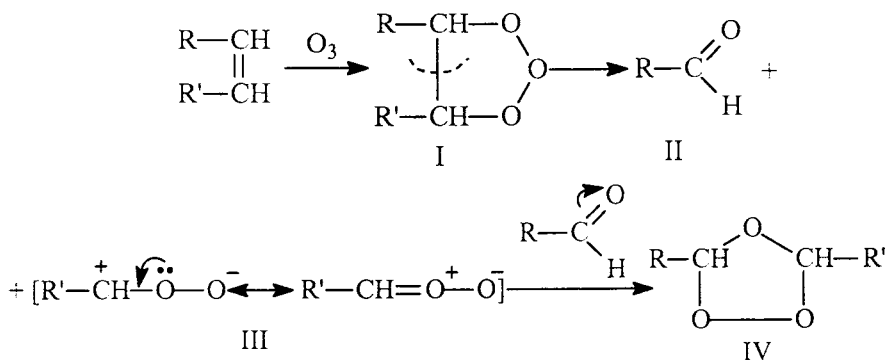


Bu üsulla doymamış karbohidrogenlərdən qlikol, keton və turşu almaq olur, həmçinin onların quruluşunu da təyin etmək olur. Etilen karbohidrogenlərinin oksidləşərək parçalanması üçün ozonlaşma reaksiyası da tətbiq edilir.

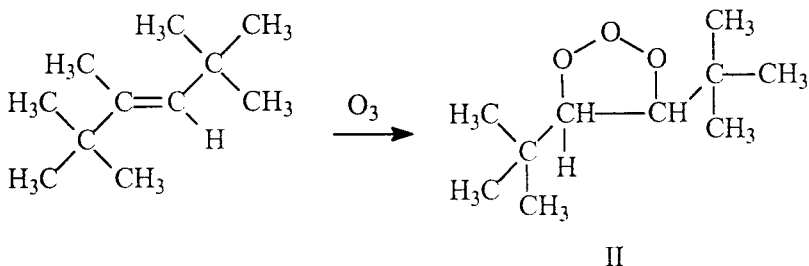
Ozonlaşma reaksiyası

Doymamış birləşmələrin ozonlaşması həm ikiqat rabitənin yerini müəyyənləşdirmək və həm də preparativ məqsədlər üçün (aldehid, keton və karbon turşularının alınması) istifadə edilir. Reaksiya üçün soyuq (bəzən 70°C -yə qədər) duru (0,05; 0,10 M) olefin məhlulu (etilasetat, buzlu sirkə turşusu yaxud başqa həlledicilərdə) və 3-6%-li ozonlaşdırılmış oksigen tətbiq olunur.

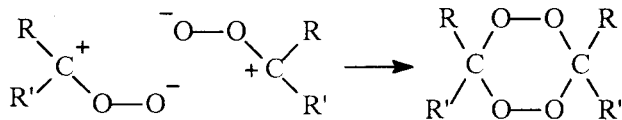
Ozonlaşma reaksiyasının mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün bir neçə variant təklif edilmişdir. Onlardan ən ağlabatanı olefinin ozonla qarışıqlı reaksiyası zamanı əvvəlcə karbonilli birləşməyə (II) və davamsız bipolyar iona (III) parçalanan davamsız birli ozonid (I) əmələ gəlməsi mexanizmdir. Sonra bipolyar ion karbonil qrupuna birləşir və bu zaman ayrılması mümkün olan ozonid (IV) əmələ gəlir:



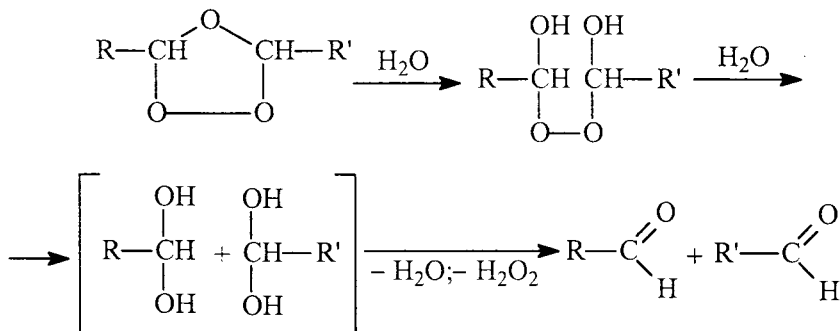
Belə mexanizmi təsdiq edən təcrübü sübutlar vardır. 2,2,5,5-Tetrametilheksen-3-ün (fəza çətinliyi olan olefin) trans-izomerinin ozonlaşmasında 75°C-də birli ozonidi ayırmaq mümkün olmuşdur.



Əgər karbonil birləşmə (II) reaksiya qabiliyyəti olmayan keton olarsa, onda bipolyar ion (III) ona birləşmir. Bu halda bipolyar ionun dimerləşməsi baş verir:



Ozonidlər partlayış verə bilərlər, ona görə də onları az miqdarda alırlar. Suyun təsiri ilə ozonidlər parçalanaraq karbonillə birləşmə (aldehid və ya ketonlar) və hidrogen peroksid əmələ gətirir:

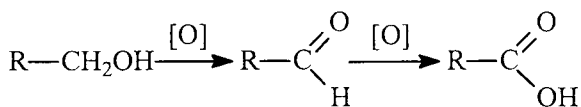


Aldehidlər hidrogen peroksidlə karbon turşularına oksidləşə bilər. Onun qarşısını almaq üçün reaksiya qarışığına reduksiya edici (sink və b.) daxil edirlər. Bəzən ozonidlərin parçalanması hidrogen peroksidin iştirakı ilə aparılır. Ozonlaşma məhsullarını (aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları) ayırmaq və fərdiləşdirmək (identifikasiya etmək) olur.

Qoşulmuş diyen birləşmələrində ozon adətən bir ikiqat rabitə ilə reaksiyaya girir. Üçqat rabitəli birləşmələrin ozonlaşması zamanı qarışıq məhsullar alınır, ona görə də alkinlərin ozonlaşması praktiki əhəmiyyət kəsb etmir.

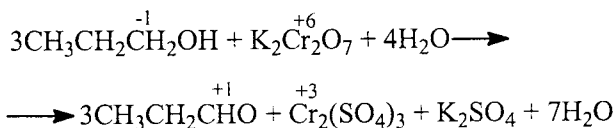
Spirtlərin oksidləşməsi

Birli spirtlər oksidləşmə zamanı karbon turşularına qədər asan oksidləşə bilən aldehidlər əmələ gətirirlər:

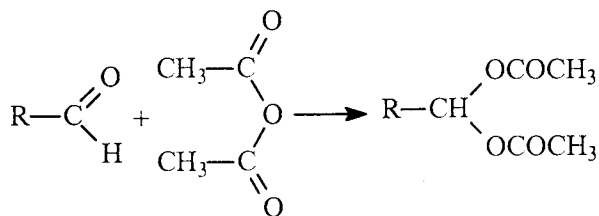


Birli spirtlərin kalium-permanqanatın qələvi məhlulu və qatı nitrat turşusu ilə oksidləşməsi zamanı karbon turşuları alınır. Xrom qarışığı ilə oksidləşmə zamanı reaksiyanı aldehid əmələ gəlməsi mərhələsində saxlamaq olur. Sintez zamanı aldehidlərin turşuya çevrilmələrinin qarşısını almaq üçün aldehidləri reaksiya mühitindən çıxarmaq lazımdır. Bu mümkün haldır, çünki aldehidlər spirtlərə nisbətən aşağı temperaturda qaynayırlar. Bu üsulla aldehidlərin çıxımı 40-60 %-dən yuxarı olmur.

Bu cür reaksiyalarla sirkə, propion və izoyağ aldehidlərini almaq olur. Aldehid reaksiya prosesində mühitdən qovulub çıxarılır. Xrom Cr^{VI} -dan Cr^{III}-ə reduksiya olunur.

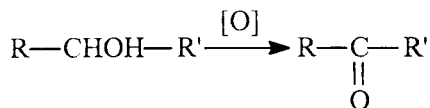


Bəzən aldehidləri sabit birləşmələrə çevirirlər. Məsələn, əgər reaksiya sirkə anhidridində aparılırsa, onda uyğun diasetat alınır:



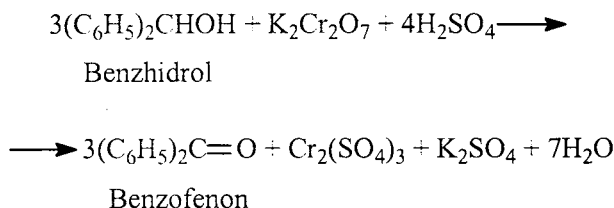
Diasetat turşuların sulu məhlulunda hidroliz olunur və nəticədə aldehid ayrılır.

İkili spirtlərin oksidləşməsi zamanı ketonlar əmələ gəlir:

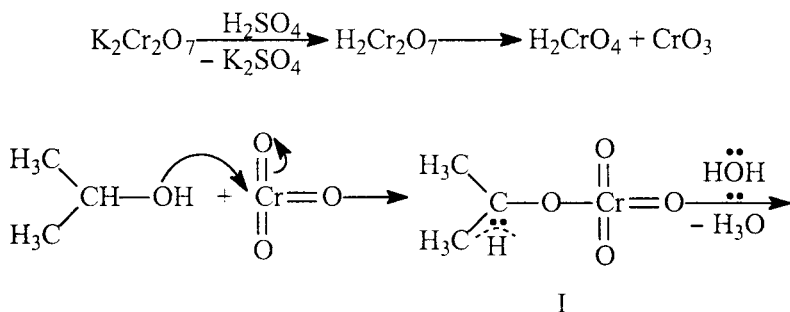


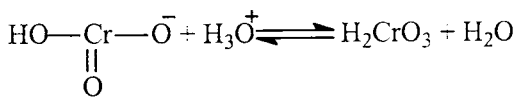
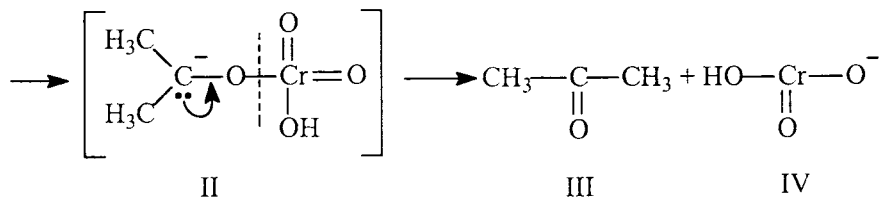
İkili spirtlərin oksidləşməsi birli spirtlərə nisbətən asan gedir və yüksək çıxımla ketonlar alınır. Çünki ikili spirtlərin reaksiya qabiliyyəti birli spirtlərə nisbətən yüksəkdir və oksidləşmə zamanı alınan ketonlar aldehidlərə nisbətən oksidləşdiricilərə daha davamlıdırlar.

Məsələn, benzhidrolun oksidləşməsilə 90 % çıxımla benzofenon alınır:

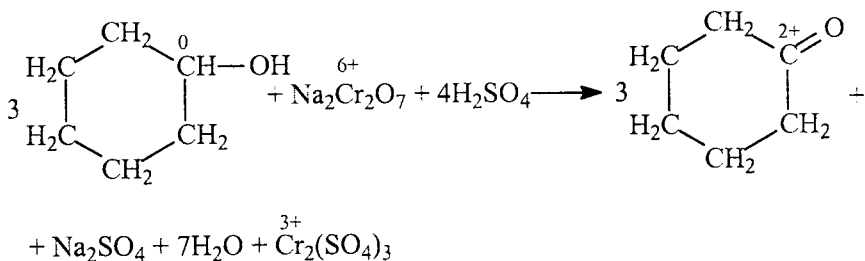


İkili spirtlərin oksidləşmə reaksiya mexanizmi ikili propil spirtinin kalium-bixromatla oksidləşməsi misalında öyrənilmişdir. Aralıq mərhələdə bir proton itirən turş mürəkkəb efir (I) əmələ gəlir. Əmələ gəlmiş anion (II) keton (III) və yeni anionun (IV) əmələ gəlməsilə parçalanır. Axırınıcı isə öz növbəsində tezliklə davamlı birləşməyə çevrilir:

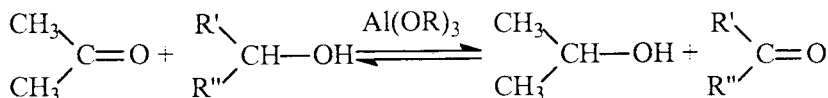




Tsikloheksanolun tsikloheksanona oksidləşmə reaksiyası praktiki əhəmiyyətə malikdir. Reaksiya başlamazdan əvvəl reaksiya qarışığına üzvi həlledici əlavə edilir (dietyl efiri). Reaksiya prosesində əmələ gəlmiş keton (tsikloheksanon) efir təbəqəsinə keçərək oksidləşdirici ilə təmasda olmur:

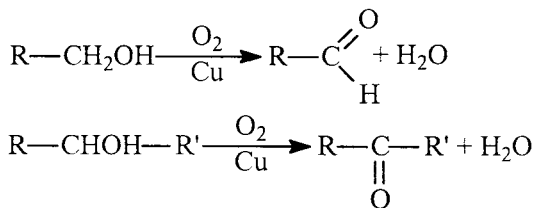


Mürəkkəb quruluşlu ikili spirtlər (məsələn, sterollar) Oppenauer üsulu ilə oksidləşdirilir (üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, katalizator iştirakı ilə ikili spirt və keton tərkibli sistemdə tarazlıq yaranır:

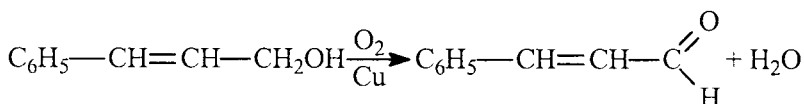


Reaksiya tarazlığını sağa yönəltmək üçün sistemə artıq miqdarda aseton əlavə edilir.

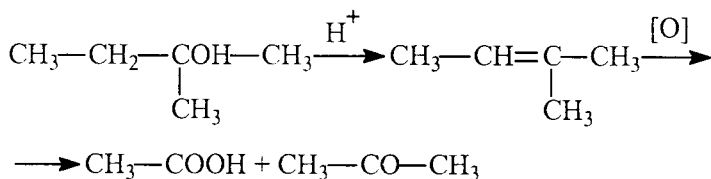
Yüksək temperaturda (450-600°C) spirt buxarlarının hava ilə qarışığını metal katalizatorların üzərindən buraxdıqda aldehid və ketonların əmələ gəlməsi baş verir:



Bu zaman ola bilər ki, ikiqat rabitə toxunulmaz qalsın:



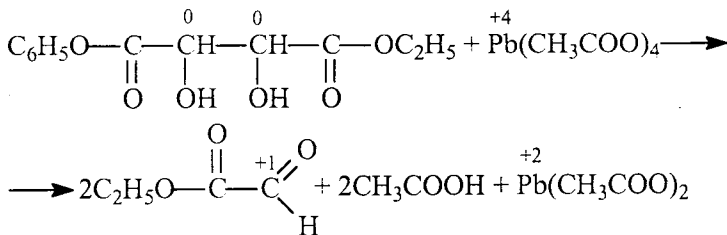
Üçlü spirtlər kalium-permanqanatın neytral, yaxud qələvi məhlulu ilə oksidləşməyə davamlıdır. Onların oksidləşməsi turş mühitdə aparılır. Bu şəraitdə spirtlərin dehidratlaşması baş verir və bu zaman əmələ gələn etilen karbohidrogeni oksidləşdiricinin təsirinə məruz qalır. Oksidləşmə karbon zəncirinin qırılması və aldehid və keton əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur ki, onların tərkibindəki karbon atomlarının sayı spirt karbon atomlarından az olur:



α-Qlikolların oksidləşərək parçalanması

Spirtlərin karbonil birləşmələri – aldehid və ketonlara qədər oksidləşmələri α-qlikolların parçalanmasıdır. Bu üsul çətin tapılan

karbonil birləşmələrin alınması və karbohidratlar kimyası üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. α -Qlikolların oksidləşərək parçalanması üçün peryodat turşusu və ya qurğuşun 4-asetat tətbiq edilir. Reaksiya adətən otaq temperaturunda aparılır. Buna çıxır turşusu dietil efirinin oksidləşərək qlioksil turşusunun etil efirinə çevrilməsini misal göstərmək olar:

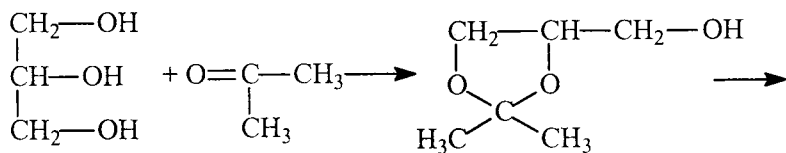


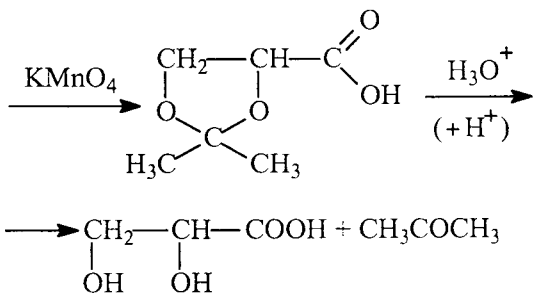
Qlioksil turşusunun
etil efiri

Birli spirtlərin karbon turşularına oksidləşməsi.

Birli spirtlərin karbon turşularına oksidləşməsi üçün oksidləşdirici kimi kalium-permanqanat, kalium (natrium)-bixromat, xrom (VI) oksidi yaxud duru nitrat turşusu tətbiq edilir. Ən çox reaksiya nəticəsində həll olunmayan manqan (IV) oksid əmələ gətirən kalium-permanqanat istifadə edilir. Kalium-permanqanatın çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, az həll olması və stabil olmamasıdır.

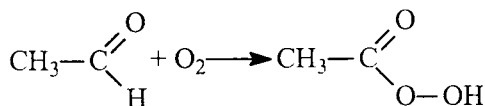
Əgər çoxatomlu spirtlərdə bir spirt qrupunu oksidləşdirmək tələb olunursa onda qalan hidroksil qrupları mühafizə edilir. Məsələn, qliserinin qliserin turşusuna oksidləşməsi aşağıdakı sxemlə aparılır:



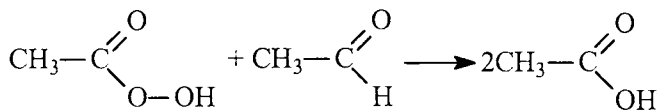


Aldehid və ketonların oksidləşməsi

Atsiklik və aromatik aldehidlərin çoxu havada qaldıqda öz-özünə oksidləşirlər. Aralıq məhsul kimi peroksid xassəli birləşmələr əmələ gəlir (hidroperoksidlər):

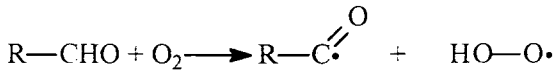


Həmin perturşular mühitdəki aldehidlə reaksiyaya girib turşu əmələ gətirir:

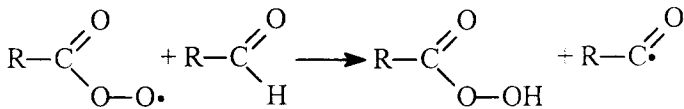
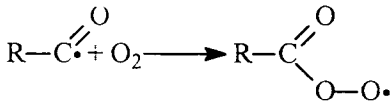


Bu üsul texnikada sirkə aldehidindən sirkə turşusu almaq üçün tətbiq edilir. Oksidləşmə işıq və katalizatorla (keçid elementlərin duzları –Fe, Mn) sürətləndirilir. Reaksiya radikal mexanizm üzrə gedir.

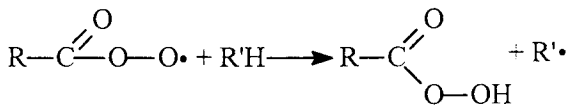
Aldehidlərin öz-özünə oksidləşməsi reaksiyası zəncirvari prosesdir. Reaksiyanın başlanması fotokimyəvi, yaxud inisiyatorlardan yaranan hidrogen atomunun sərbəst radikala ötürülməsi reaksiyası və nəhayət oksigen molekulu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları ola bilər:



Zəncirin bəzi reaksiyaları aşağıdakılar ola bilər:



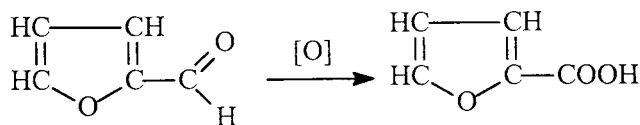
Zəncir aşağıdakı reaksiya nəticəsində qırılır:



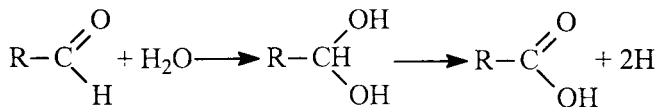
RH – inhibitor molekulu və yaxud qarışıqda olan başqa molekullar aldehyddən hidrogen atomunu qopara bilməyən birləşmə ola bilər.

Aldehydlər – kalium-permanqanat, xrom turşusu, nitrat turşusu və s. oksidləşdiricilərin təsiri ilə də oksidləşə bilərlər. Bu reaksiyalar adətən sulu məhlulda aparılır. Hətta zəif oksidləşdirici olan gümüş-nitratın ammoniyak məhlulu, natrium hidroksidin iştirakı ilə aldehydləri karbon turşularına oksidləşdirirlər. Nəticədə metal gümüş sınaq şüşəsinin divarına çökür (gümüş güzgü reaksiyası). Bu aldehydlər üçün keyfiyyət reaksiyasıdır. Ketonlar isə qüvvətli oksidləşdiricilər vasitəsilə oksidləşirlər və göstərilən reaksiyanı vermirlər.

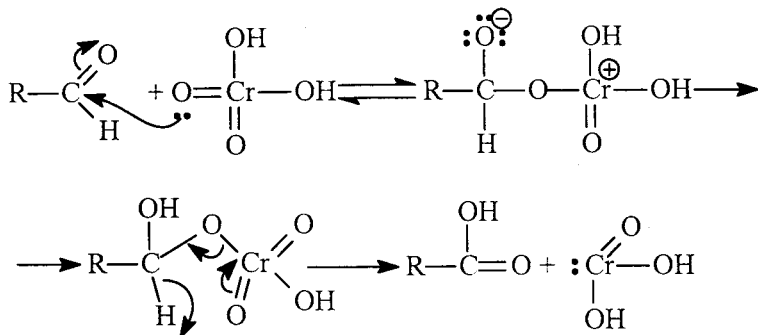
Heterotsiklik aldehyd furfural qələvi məhlulda kalium-permanqanatla oksidləşdikdə piroselik turşusunu əmələ gətirir:



Ehtimal edilir ki, aldehidlərin məhlulda oksidləşməsi, spirtlərin dehidrogenləşməsinə oxşar reaksiyadır. Bu halda aldehid özünün hidrat forması halında qarşılıqlı təsirdə olur, oksidləşdirici isə ancaq ayrılan hidrogenin akseptoru rolunu oynayır:

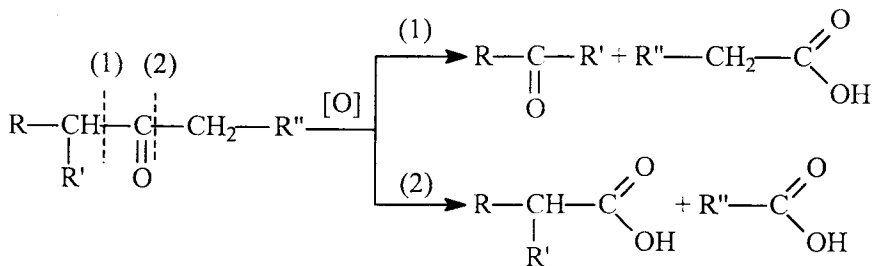


Aldehidlərin xrom turşusu ilə oksidləşməsi də yəqin ki, spirtlərin xrom turşusu ilə reaksiyası kimi aralıq xrom turşusu efirinin və aldehid hidrat formasının yaranması ilə gedir və sonra hidrid-ion H-xrom turşusuna keçir:

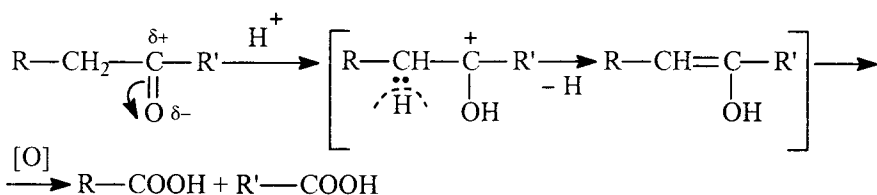
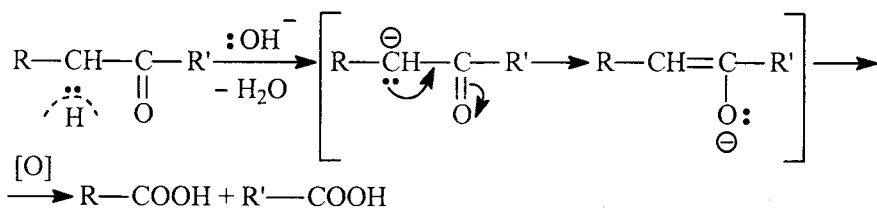


Spirtlərlə reaksiyanın əksinə olaraq, xrom turşusu efirinin əmələ gəlməsi xrom turşusunun aldehidin karbonil qrupuna nukleofil birləşməsi ilə baş verir.

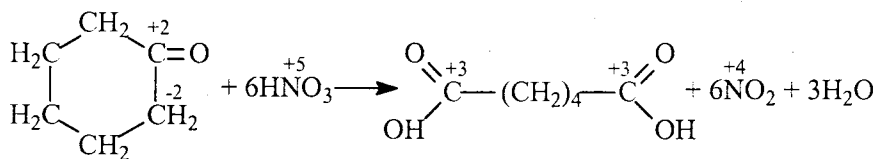
Ketonlar qələvi və ya turş mühitdə (kalium-permanqanatın qələvi məhlulu, nitrat turşusu, xrom qarışığı) oksidləşir. A.P. Popov müəyyən etmişdir ki, ketonların oksidləşməsi zamanı karbonil qrupu yanında C-C rabitəsi iki istiqamətdə qırılır, reaksiya nəticəsində karbon turşuları və ya ketonlar alınır:



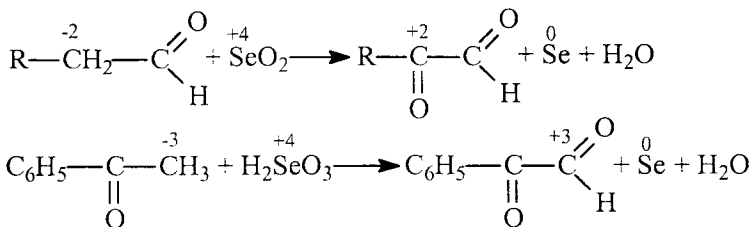
Hər iki mühitdə ketonlar oksidləşməzdən əvvəl enollaşirlar:



Qeyri-simmetrik ketonlar iki istiqamətdə enol formasına keçə bilirlər. Bunun nəticəsində də dörd məhsul alınır. Ketonların oksidləşməsinə tsikloheksanondan adipin turşusunun alınmasını misal göstərmək olar:

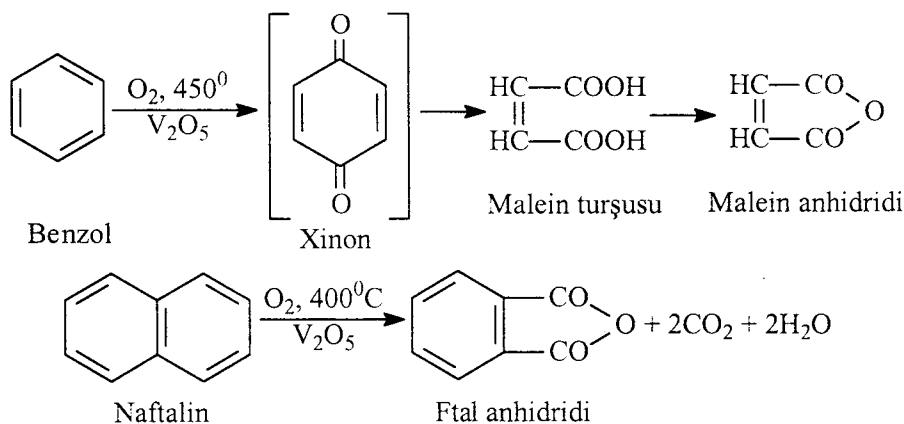


Karbonil qrupu ilə əlaqəli metil və metilen qruplarının oksidləşməsi üçün selen (IV) oksid tətbiq olunur. Bu zaman aldehid və ya keton qrupu toxunulmaz qalır:

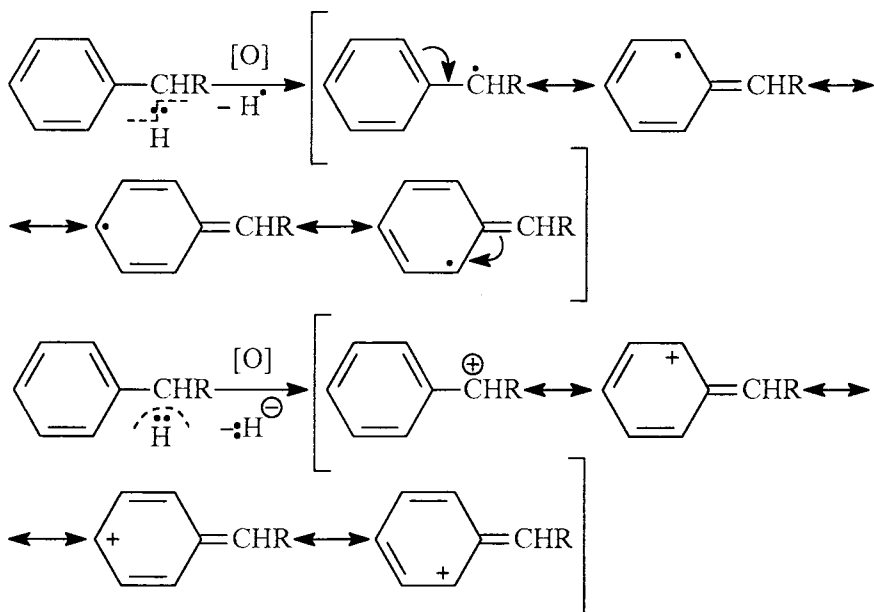


Aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi

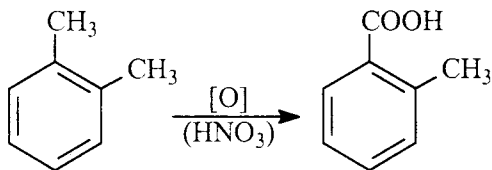
Əvəzolunmamış aromatik karbohidrogenlər müxtəlif oksidləşdiricilərə qarşı çox davamlıdır (kalium-permanqanat, xrom 3-oksid, nitrat turşusu). Lakin V_2O_5 iştirakı ilə hava oksigeni benzolu malein anhidridinə qədər oksidləşdirir. Aralıq məhsul kimi yaqın xinon əmələ gəlir ki, bu da növbəti oksidləşmə zamanı malein anhidridinə, naftalin isə ftal anhidridinə çevrilir:



Alkilaromatik birləşmələrdə oksidləşdiricilərin təsirindən birinci növbədə yan zəncir oksidləşir, həm də ən çox «hücum» məruz qalan α -karbon atomu olur. Benzil, vəziyyətinə görə oksidləşdirici hücumunun başlanğıc istiqaməti əmələ gələn aralıq hissəciklərin (radikal və ya karbokationların) delokallaşması hesabına stabilləşməsi ilə izah edilir:

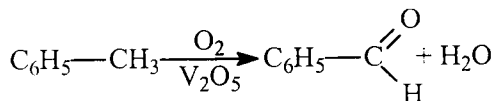


Oksidləşdiricilər təsirindən (KMnO_4 , HNO_3 , CrO_3) benzol homoloqları aromatik turşulara çevrilir. Benzol homoloqlarının yan zənciri duru HNO_3 turşusu ilə qaynadıldıqda asan oksidləşirlər (I həcm qatı HNO_3 $d_4^{20}=1,4$; 2-3 həcm su). Bir neçə yan zəncir olduqda HNO_3 ən çox bir alkil qrupunu oksidləşdirir, məsələn, o-ksiloldan o-toluil turşusu alınır:

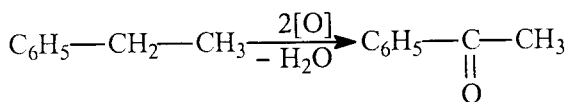


Oksidləşmənin asan getməsi əvəzləyicilərin qarşılıqlı yerləşmələrindən asılıdır. Belə ki, p-izomer, m-izomerə nisbətən asan oksidləşir. Yan zəncirin oksidləşməsi həmçinin nüvədəki əvəzləyicilərin təbiətindən də asılıdır. Məsələn, toluolun benzoy turşusuna oksidləşməsinə nisbətən p-nitrotoluol p-nitrobenzoy turşusuna asan oksidləşir.

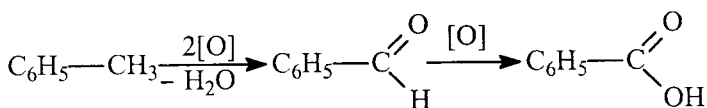
Yan zəncirli aromatik karbohidrogenlərin katalitik oksidləşməsi böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Toluol və başqa benzol homoloqlarının buxarlarını oksigen qarışığı ilə 400-500°C-də V_2O_5 üzərindən buraxdıqda uyğun aldehidlər əmələ gəlir:



Həmin üsulla etilbenzolun hava ilə katalitik oksidləşməsindən asetofenon alınır. Oksigen benzol nüvəsi ilə qonşu karbon atomuna «hücum» edir:

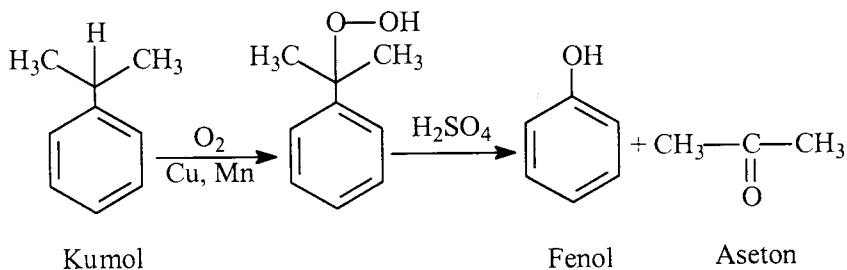


Adətən bu üsul toluolda qənaətləndirici nəticə vermir, çünki əmələ gəlmiş aldehid asan oksidləşərək turşuya çevrilir:

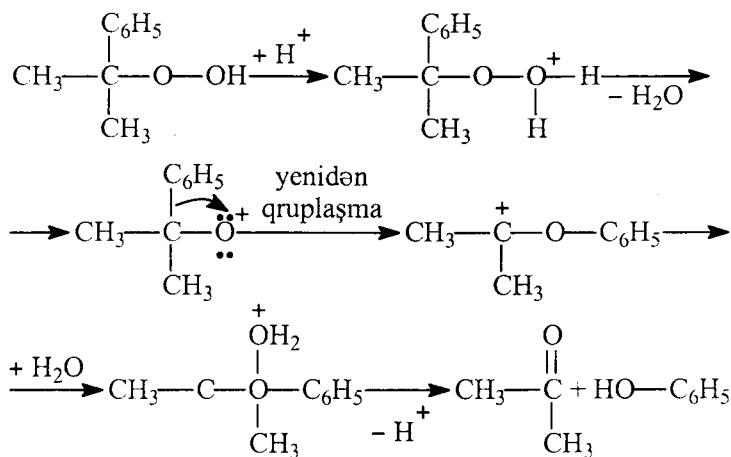


Bu halda ən yaxşı nəticə Mn^{IV} duzları ilə oksidləşmə zamanı alınır.

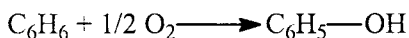
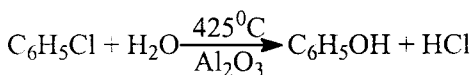
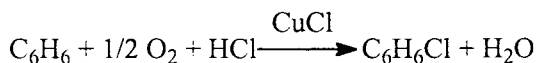
Fenol almaq üçün manqan, yaxud mis katalizatorlarının iştirakı ilə kumolun maye fazada hava oksigeni ilə oksidləşməsindən istifadə olunur. Əmələ gəlmiş kumol hidroperoksidi sulfat turşusu ilə fenol və asetona parçalanır:



Reaksiya heterolitik mexanizmlə gedir:



R.Raşiqə (1930) görə benzolun oksidləşməsi ilə fenolun alınması iki mərhələli prosesdir:



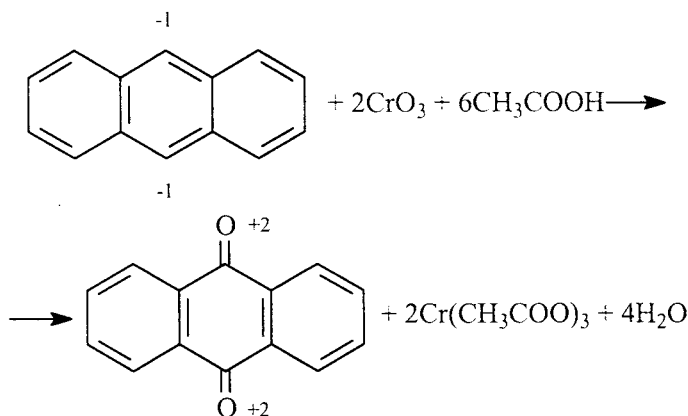
Əmələ gəlmiş hidrogen xlorid yenidən prosesə qaydır.

Aromatik birləşmələrin xionlara oksidləşməsi

Xinoid nüvəsi bir çox boyaq maddələri və təbii birləşmələr kimi piqmentlər, vitaminlər və fermentlərin tərkibində vardır. Xinoidlərin əsas alınma üsulu karbohidrogenlərin, fenolların, anilinlərin, orto- və para-dioksidiamin və ya oksiaminaromatik törəməli birləşmələrin oksidləşməsidir. Müxtəlif birləşmələrdən benzoxinonun alınması aşağıdakı sıra ilə azalır: hidroxinon > fenol > benzol.

Aromatik karbohidrogenlər sırasının oksidləşməsi zamanı xiononların çıxımı bir o qədər də çox olmur. Benzola nisbətən kondensləşmiş benzol nüvəli sistemlər daha asan oksidləşərək xiononlar verirlər. Ona görə də xiononları almaq üçün antrasen, fenantren, naftasen kimi çox nüvəli karbohidrogenlərdən istifadə edilir.

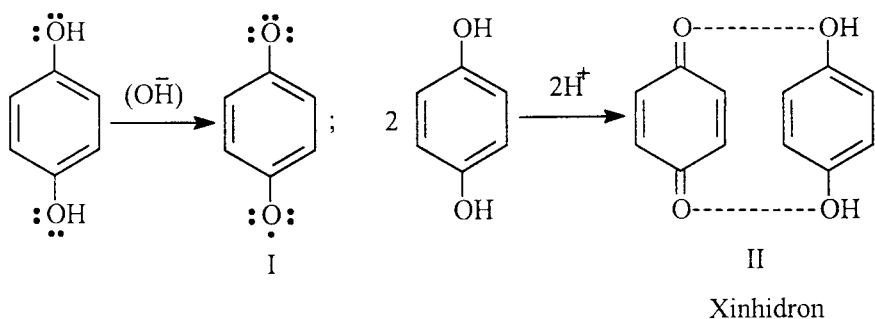
Antrasenin sirkə turşusunda xrom anhidridi ilə oksidləşməsi zamanı antraxinonun çıxımı 90%-ə çatır, naftalin isə həmin üsulla oksidləşdikdə α -naftaxinonun çıxımı 20% olur. p-Benzoxinon və α -naftoxinondan fərqli olaraq antraxinon oksidləşdiricilərin təsirinə daha çox davamlıdır:



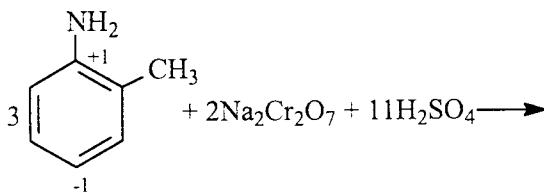
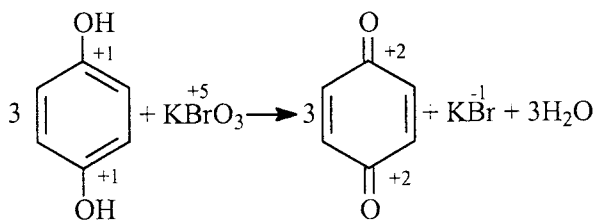
Sənayedə p-benzoxinonu fenol və ya anilindən alırlar. Oksidləşdirici kimi manqan (IV) oksidi yaxud sulfat turşusu istifadə edilir. Laboratoriya şəraitində fenol və aminlərin oksidləşməsi üçün kalium-nitrozodisulfonat yaxud hidrogen peroksid və sirkə turşusu tətbiq edilir. Belə hesab edirlər ki, amin və fenolların xiononlara oksidləşməsi sərbəst radikal mexanizmi ilə gedir. Lakin indiyə kimi bu proses ətraflı aydınlaşdırılmamışdır.

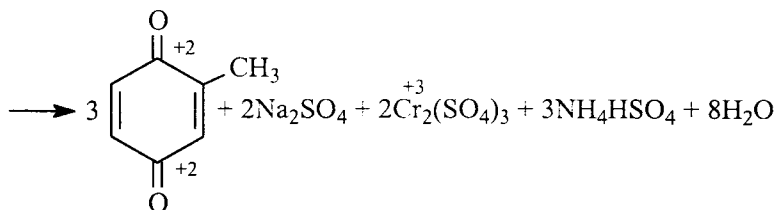
Dioksi- və diaminbenzollar n-benzoxunona asan oksidləşir. Bu reaksiyalar üçün müxtəlif oksidləşdiricilər tətbiq edilir: natrium-bixromat və sulfat turşusu, kalium-bromat və sulfat turşusu, natrium-bromat və sirkə turşusu, dəmir 3-xlorid, efir qarışığında nitrat turşusu, buzlu sirkə turşusunda qurğuşun 4-asetat və bir çox birləşmələr. Oksidləşdiricinin seçilməsi əsas etibarlı ilə oksidlə-

şən birləşmənin quruluşu ilə müəyyən edilir. Hidroksinonun (p-dioksibenzolun) qələvi mühitdə oksidləşməsi ehtimal ki, həmin mühitdə rezonanslı stabilləşmə hesabına olduqca davamlı semixinon (I)-radikal – anionun yaranması ilə gedir. Turş mühitdə isə aralıq mərhələdə p-xinon və p-dihidroksibenzolun (xinhidron) molekulyar kompleksi (II) əmələ gəlir:



Hidroksinondan p-benzoxinonun və o-toluidindən p-toluxinonun sintezlərində əmsalların tapılması aşağıdakı sxemlərdə verilmişdir:





KOLLOKVIUM ÜÇÜN SUALLAR

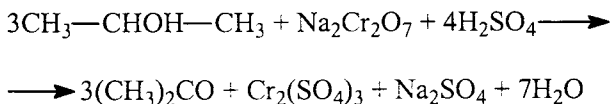
Alkanlar və alkenlərin oksidləşməsi. İkiqat rabitəli birləşmələrin oksidləşməsi. Vaqner və Prilejeyev üsulları. Ozonlaşma. Olefinlərin oksidləri. Alkenlərin oksidləşmə məhsullarına (destruktiv parçalanma) görə quruluşlarının təyini. Nüvənin açılması ilə aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi. Alkilaromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi. Benzolun funksional törəmələrinin oksidləşməsi (fenollar, aminlər, aldehidlər). Amin və oksigrupların mühafizə edilməsi. Spirtlərin oksidləşməsi. Aldehid və ketonların oksidləşməsi. Popov qaydası. Alkil və asillərin peroksid və hidroperoksidləri. Oksidləşdirici amillər: oksigen, ozon, kaliumpermanqanat, xrom anhidridi, hipoxloritlər, yodit turşusu, gümüş oksidi, nitrat turşusu, nitrit turşusu.

Doymamış karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi. 1,4-Birləşmə. Asetilenlərin hidrogenləşməsi. Aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi. Karbonilli birləşmələrin reduksiyası. Karbon turşuları və onların törəmələrinin reduksiya olunmaları. Aromatik nitrobirləşmələrin reduksiyası. Benzidin pereqruplaşması. Alifatik nitrobirləşmələrin reduksiyası. Qoşulmuş oksidləşmə-reduksiya (hidrid mübadiləsi). Tişenko reaksiyası. Reduksiyaedici amillər: natrium, hidrogen, sink, metal amalqamaları, alüminium alkolyatları, alüminium hidridlər, hidrogen yodid turşusu.

LABORATORİYA İŞLƏRİ

Oksidləşmə reaksiyaları

Aseton



Reaktivlər:

izopropil spirti 1,56 q (2 ml),
natrium-bixromat 1,5 q,
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 1,8 ml.

Avadanlıqlar:

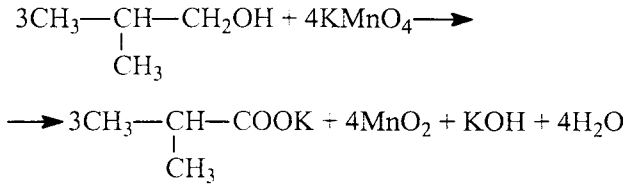
20 ml-lik yumrudib kolba,
soyuducu, stəkan,
barmaqıçlı soyuducu,
mikrosorucu.

Pipetka vasitəsilə yumrudib kolbaya 2 ml izopropil spirti tökülür və kolba əkssoyuducu ilə birləşdirilir. Kiçik stəkanda 1,5 q natrium-bixromat 6 ml suda həll edilir. Məhlulun üzərinə ehtiyatla (5 ml-lik, ölçülü silindrdən istifadə etməli) 1,8 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Pipetka ilə tədricən xromqarışığı məhlulu soyuducudan kolbaya tökülür. İlk damlanın əlavə edilməsi ilə reaksiya şiddətlə getməyə başlayır və kolbadakı reaksiya kütləsi qaynayır. Oksidləşdiricinin qalan hissəsini verməkdən əvvəl gözləmək lazımdır ki, reaksiya yavaşsın. Xrom qarışığının verilməsi qurtardıqdan sonra, kolba 10 dəqiqə müddətində su hamamında qızdırılır. Sonra əkssoyuducu distillə olunan soyuducu ilə əvəz olunur və su hamamında distillə edilir. Sınaq şüşəsinə 55-56°C-də qaynayan fraksiya toplanır.

«Barmaqıçlı» soyuduculu cihazın sınaq şüşəsinə 5 ml 2,4-dinitrofenilhidrazin məhlulu tökülür və üzərinə 0,2 ml aseton əlavə edilir. Çöküntü əmələ gəlməyə başlayır. Əkssoyuducu qoyulmaqla qarışıq su hamamında çöküntü həll olunana kimi qızdırılır. Sonra soyudulmaqla məhlul bulanana qədər damcı-damcı su əlavə edilir. Yenidən qızdırılır, şəffaflaşdıqdan sonra sınaq şüşəsinə tökülür və soyudulur. Ayrılmış çöküntü süzülür və metil spirtində kristallaşdırılır.

Asetonun 2,4-dinitrofenilhidrozonu 128°C-də əriyir.

İzoyağ turşusu



Reaktivlər:

İzobutil spirti 14,8 q (18,5 ml),
kalium-permanqanat 42 q,
natrium-karbonat,
sulfat turşusu,
efir,
natrium-sulfat.

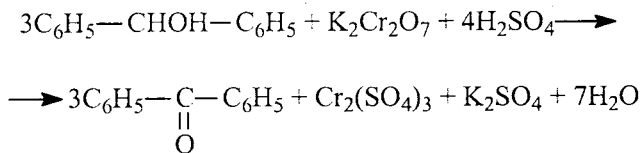
Avadanlıqlar:

1000 ml-lik üçboğazlı kolba,
hava soyuducusu,
qarışdırıcı,
Bunzen kolbası,
Büxner qığı,
stəkan,
ayırıcı qıf,
termometr,
Vürs kolbası.

Əkssoyuducu və qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya 14,8 q izobutil spirti, 45 ml su və 12 q natrium-karbonat əlavə edilir. Qarışığa daimi qarışdırmaqla və buzlu su ilə soyudulmaqla tədricən 400 ml suda həll olunmuş 20 q kalium-permanqanat verilir. Oksidləşdiricinin qalan hissəsi isə hissə-hissə quru halda yan borudan əlavə edilir (temperatur +5°C-dən yuxarı olmamalıdır). Reaksiya qarışığı otaq temperaturunda bir gecə saxlanılır. Sonra çökmüş manqan 4-oksid filtrdən keçirilir, filtrat su ilə yuyulur və 40-50 ml həcmə qədər buxarlandırılır. Soyuduqdan sonra turş konqo reaksiyasına qədər sulfat turşusu ilə turşlaşdırılır.

İzoyağ turşusunu ayırmaq üçün qarışıq ayırıcı qıfa keçirilir və 30 ml efir əlavə edilib çalxalanır. Su təbəqəsi ayrılır və yenidən efir əlavə edilib çalxalanır. Birləşmiş efir ekstraktı susuz natrium-sulfat üzərində qurudulur, distillə kolbasına tökülür və su hamamında efirdən təmizlənir. Sonra su soyuducusu hava soyuducu su ilə əvəz olunur və izoyağ turşusu distillə olunur. Çıxım 12 qrama yaxın olur. Qaynama temperaturu 154-155°C-dir.

Benzofenon



Reaktivlər:

benzhidrol 10 q,
kalium-bixromat 12 q,
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,84$) 6 ml,
benzol.

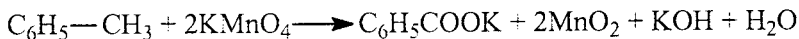
Avadanlıqlar:

250 ml-lik üçboğazlı yumrudib kolba,
qarışdırıcı,
su hamamı,
ayırıcı qif,
termometr,
kolba,
distillə etmək üçün cihaz.

Qarışdırıcı və əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş üçboğazlı yumrudib kolbaya 6 ml sulfat turşusu və 60 ml suda həll olunmuş 12 q kalium-bixromat məhlulu tökülüb, su hamamında 60°C-də qızdırmaqla hissə-hissə 10 q benzhidrol əlavə edilir. Benzhidrolun hamısı əlavə edildikdən sonra reaksiya qarışığı 50-60°C-də 1 saat qarışdırılır. Soyumuş benzofenon reaksiya kütləsindən benzolda həll olunaraq çıxarılır və potaş üzərində qurudulur. Su soyuducusu hava soyuducusu ilə əvəz olunaraq benzofenon distillə olunur və əvvəlcədən çəkisi müəyyən edilmiş sınaq şüşəsində toplanır.

Qaynama temperaturu 297-300°C, ərimə temperaturu 48°C.
Çıxım 9 q.

Toluoldan benzoy turşusunun alınması



Reaktivlər:

toluol 10 q (11,5 ml),
kalium-permanqanat 34 q,
xlorid turşusu.

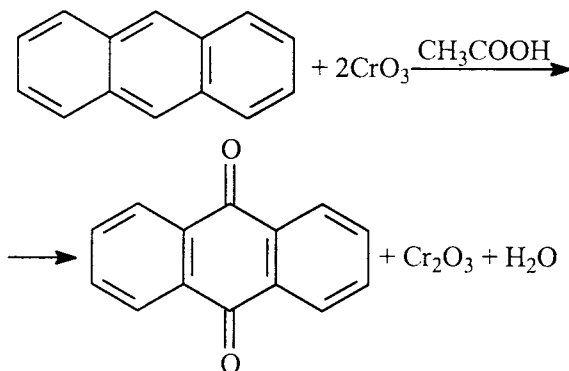
Avadanlıqlar:

1000 ml-lik yumrudib kolba,
soyuducu,
Bunzen kolbası,
Büxner qıfı,
stəkan,
qum hamamı.

Əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş bir litrlik kolbada 10 q toluol, 70 ml su və 34 q xırdalanmış kalium-permanqanat qaynadılır. Reaksiya qarışığının rəvan qaynaması üçün kolbaya bir neçə farfor qırıntısı atılır. Reaksiya qurtardıqdan sonra rəngsiz məhlul soyudulur. Çökmüş manqan 4-oksit süzülməklə ayrılır və ilk dəfə 10-15 ml isti su ilə yuyulur. Əgər reaksiya qarışığı rəngli qalarsa, 3-5 ml spirt və ya 1 q oksalat turşusu əlavə edilib qızdırılmaqla rəngsizləşdirilir. Filtrat 100-150 ml həcminə qədər buxarlandırılır və qatı xlorid turşusu ilə lakmus kağızına görə turş reaksiya alınana qədər turşlaşdırılır. Bu vaxt benzoy turşusu çökür. O süzülür, soyuq su ilə yuyulur və qurudulur.

Əritmə temperaturu 120⁰-121⁰C. Çıxım 70-80%

Antraxinon



Reaktivlər:

antrasen 1 q,
buzlu sirkə turşusu 50 ml,
xrom anhidridi 1,5 q.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik üçboğazlı kolba,
qarışdırıcı,
soyuducu,
damcı qıfı,
Bunzen kolbası,
Buxner qıfı.

Qarışdırıcı, damcı qıfı və əkssoyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya 1 q antrasen və 45 ml buzlu sirkə turşusu tökülür və su hamamında tam həll olunana kimi qızdırılır. Sonra 5

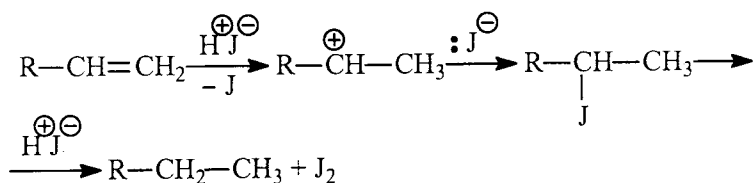
ml buzlu sirkə turşusunda 1,5 q xrom anhidridi həll edilmiş məhlulun su ilə qarışığı (1:1) damcı-damcı əlavə edilir. Məhlul yaşıl rəng aldıqdan sonra su hamamı götürülür, məhlul otaq temperaturuna qədər soyuyana kimi saxlanır və üzərinə 100 ml su əlavə edilir. Çökmüş çöküntü süzülür, neytral reaksiyaya qədər su ilə yuyulur və havada qurudulur. Ərimə temperaturu 286⁰C. Çıxım 2 qramdır.

Reduksiya

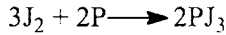
Üzvi kimyada «reduksiya» adətən birləşmələrdə ikiqat və üçqat rabitələrin, həmçinin oksigen atomları sayının azalması ilə əlaqədar prosesləri xarakterizə etmək üçün istifadə edilir. Reduksiya katalizator iştirakı ilə hidrogenlə (hidrogenləşmə), müxtəlif tipli reduksiyaedicilər yaxud elektrolitik üsulla aparılır.

Doymamış karbohidrogenlərin reduksiyası

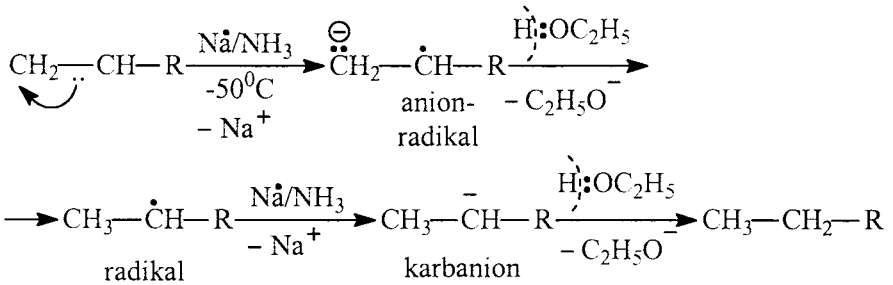
Hidrogen yodid turşusu kimi aktiv reduksiyaedici ilə reduksiya reaksiyası iki mərhələdə gedir. Əvvəlcə Markovnikov qaydasına uyğun olaraq hidrogen yodid ikiqat rabitəyə birləşir, sonra ikinci hidrogen yodid molekulu iştirakı ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyası baş verir:



Ayrılan yodu, birləşdirmək üçün reaksiya qarışığına qırmızı fosfor əlavə edilir. Əmələ gəlmiş fosfor (III) yodid hidroliz olunur. Beləliklə, alınmış hidrogen yodid reduksiya reaksiyasında iştirak edir:

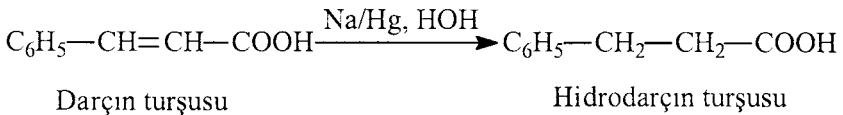


Doymamış karbohidrogenləri maye ammoniyakda natriumla da reduksiya etmək olar (metanol və ya etanol mühitində). Bu məhlullar açıq-göy rəngli olurlar. Maye ammoniyakda natriumla reduksiya reaksiyası mexanizmi aşağıdakı kimidir: natrium-elektron, reaksiya qarışığına əlavə edilən işə proton mənbəyidir:

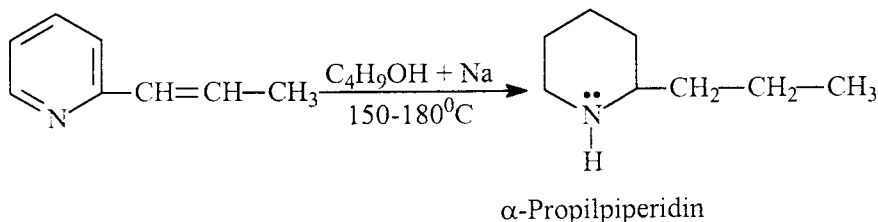


Aralıq reaksiya məhlulu natrium-alkoholyatdır.

Çox vaxt proton verən həlledicilərdə reduksiyaedici kimi metal və ya onların amalqamalarından istifadə edilir. Qoşulmuş dien karbohidrogenləri izolə edilmişlərə nisbətən asan reduksiya olunurlar. Reaksiya 1,4- (çox vaxt) və ya 1,2- vəziyyətdə gedir. α , β -Doymamış turşular, xüsusilə, ikiqat rabitə benzol nüvəsi ilə qoşulmuş olduqda asan reduksiya olunurlar:

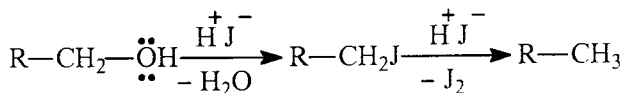


Aromatik xassəli heterotsiklik birləşmələr hidrogenlə «ayrıldığı anda» reduksiya olunaraq doymuş karbohidrogenlərə çevrilirlər (Vişnegradski reaksiyası):



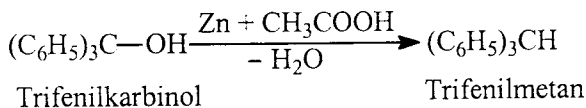
Spirtlərin reduksiyası

Alifatik sıranın birli spirtlərini adətən 57%-li yodid turşusu ilə reduksiya edirlər. Reaksiya iki mərhələdə gedir: əvvəlcə hidrogen qrupu yod anionu ilə əvəz olunur (nukleofil mexanizmlə), sonra alkilyodidin alkana reduksiyası baş verir:



Reaksiya qarışığına ayrılan yodu birləşdirmək üçün qırmızı fosfor əlavə edilir.

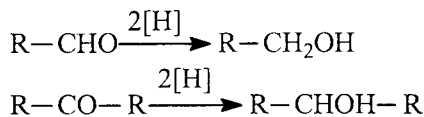
Aromatik spirtlərin, məsələn, benzil spirtinin toluola yaxud difenilkarbinolun difenil metana reduksiya olunması üçün spirtə natrium metalı tətbiq edilir. Üçlü aromatik spirtlər sirkə turşusunda sinklə qaynadılan zaman təmamilə reduksiya olunurlar:



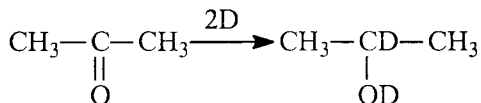
Aldehid və ketonların reduksiyası

Reduksiya reaksiyaları suyun ayrılması və ayrılmaması ilə fərqlənirlər.

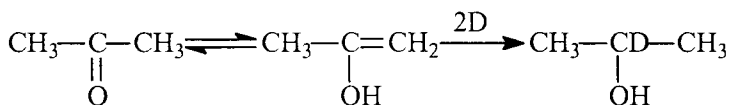
Suyun ayrılmaması ilə gedən reduksiya reaksiyaları aldehid və ketonların spirtlərə reduksiya olunması prosesidir:



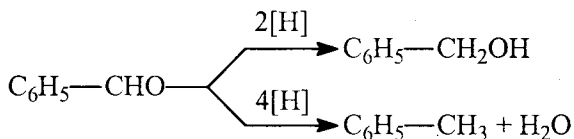
Karbonil qrupun reduksiya reaksiyası mexanizmi platin və nikel katalizatorları üzərində öyrənilmişdir. Məlum olmuşdur ki, aşağı temperaturda deuteriumun birləşməsi karbonil qrupunda gedir:



Yüksək temperaturda isə əvvəlcə enollaşma baş verir:



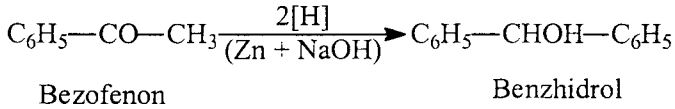
Aromatik aldehidlərin mis üzərində reduksiyası zamanı spirtlərin karbohidrogenlərlə qarışığı əmələ gəlir:



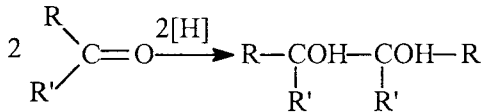
Reaksiyada aralıq məhsul kimi alınan karbohidrogendən xilas olmaq üçün katalizatorların zəhərlənməsinə əlverişli şərait yaranan üsullardan istifadə edilir. Məsələn, az miqdarda xinolin əlavə edilməklə platin katalizatoru reaksiyanı 75% çıxımla spirt alınması istiqamətinə yönəldir.

Laboratoriya məşğələlərində reduksiya üçün çox vaxt metalların (dəmir, qalay, sink və s.) hidrogen xlorid, sirkə, yaxud başqa turşulara təsiri ilə alınan hidrogendən (ayrılan anda) istifadə edilir. Həmin məqsədlə sink (sink tozu halında) +natrium hidroksid

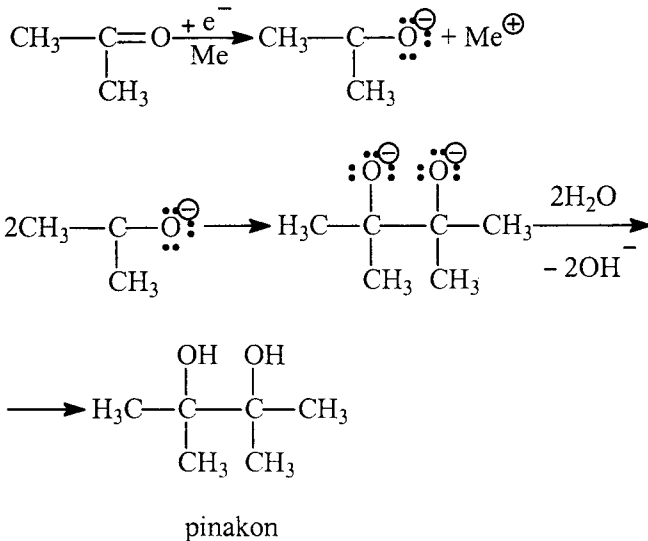
sistemindən istifadə edilir. Sink tozu ilə spirt-qələvi məhlulunda reduksiya benzofenondan benzohidrolun alınmasında istifadə edilir:



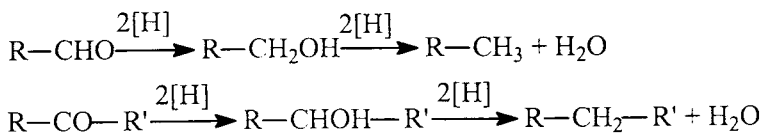
Üzvi sintezdə çox vaxt reduksiya amalqalaşmış metallar vasitəsilə aparılır (natrium, sink maqnezium, alimium amalqamları). Maqnezium amalqaması təsiri ilə ketonların yarımqıq reduksiyasında maraqlı hal asetondan kondensləşmə ilə pinakonun (iki üçlüklükolun) alınmasıdır:



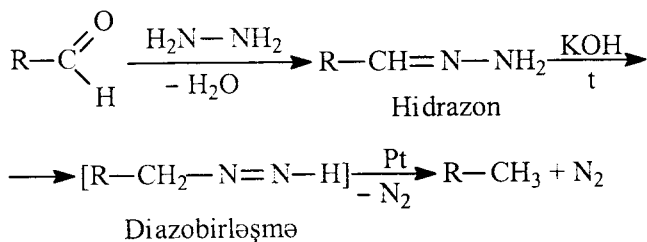
Reaksiya dimerləşən ion-radikalların əmələ gəlməsi ilə gedir. Bu zaman yaranan iki yüklü anion pinakona çevrilir:



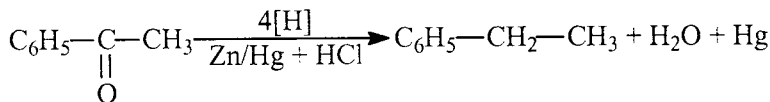
Aldehid və ketonların suyun ayrılması ilə karbohidrogenlərə qədər reduksiyası, tam reduksiya prosesidir:



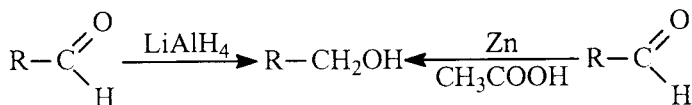
Qələvi mühitdə hidrazinin təsiri ilə karbonil qrupu metilen (metil) qrupuna reduksiya olunur (Kijner reaksiyası). Əvvəlcə əmələ gəlmiş hidrozon tərkibində bir az platin olan bərk kalium hidroksidlə qızdırıldıqda parçalanır:



Sink amalqaması aldehid və ketonların karbohidrogenlərə reduksiya olunmalarında geniş istifadə edilir. Reduksiya xlorid turşusunun iştirakı ilə aparılır. (Klemmensen reaksiyası). Bu üsulla asetofenondan yüksək çıxımla etilbenzol alınır:

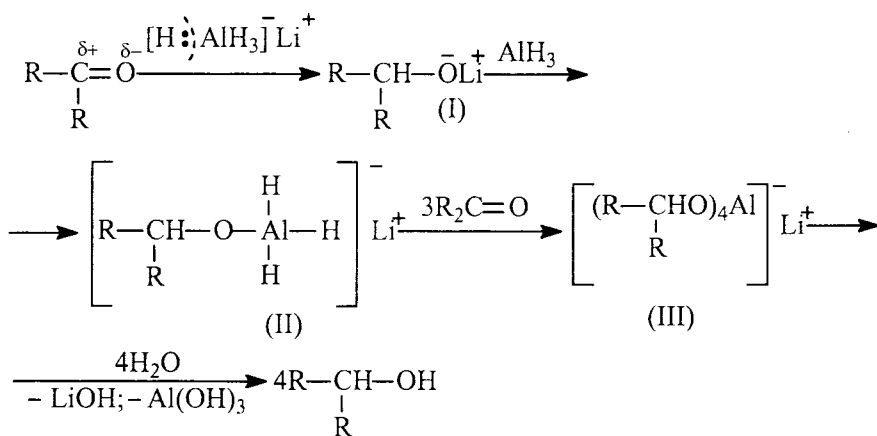


Turş və qələvi mühitdə sink tozu və metal hidridləri karbonilli birləşmələri spirtlərə qədər reduksiya edir:



Davamsız və çətin tapılan aldehid və ketonları spirtlərə qədər reduksiya etmək üçün ikiqat rabitəyə toxunmadan təkcə karbonil qrupunu reduksiya edən litiumalüminiumhidriddən geniş istifadə edilir. 1 mol litiumalüminiumhidrid 4 mol aldehid və ketonu reduksiya edir. Reduksiya mütləq efir mühitində soyudulmaqla aparılır.

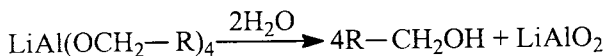
Reaksiya mexanizmi aşağıdakı kimidir: karbonil qrupun karbon atomuna hidrid-ionunun nukleofil hücumu nəticəsində alko-holyat alınır (I), bu isə neytral alüminiumhidridlə birləşib yeni ion (II) əmələ gətirir. Həmin ion analogi olaraq yenidən üç molekul karbonilli birləşmə ilə reaksiyaya girib alkoholyat ion (III) əmələ gətirərək su ilə hidroliz olunur. Bu zaman spirt, litium və alüminium hidrosidləri alınır:



Litiumalüminiumhidrid nəmlik və hava oksigeninə qarşı çox həssasdır. Ən yumşaq və təhlükəsiz reduksiyaedici natrium-borhidrid (NaBH₄).

Karbon turşuları və onların törəmələrinin reduksiyası

Karbon turşuları və onların törəmələrinin reduksiyaları üçün kompleks hidridlərdən LiAlH₄, NaBH₄, LiBH₄ geniş tətbiq edilir. Beləliklə, spirt alınmaqla turşuların reduksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir.

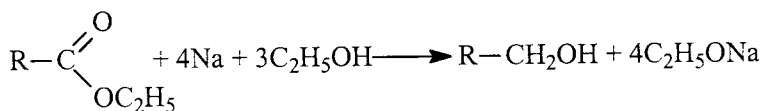


Bu zaman aromatik birləşmələrin yan zəncirlərində yerləşən α -karbon atomunun ikiqat rabitəsi müstəsna olmaqla, başlanğıc birləşmələrin ikiqat və üçqat rabitələri reduksiya olunurlar:

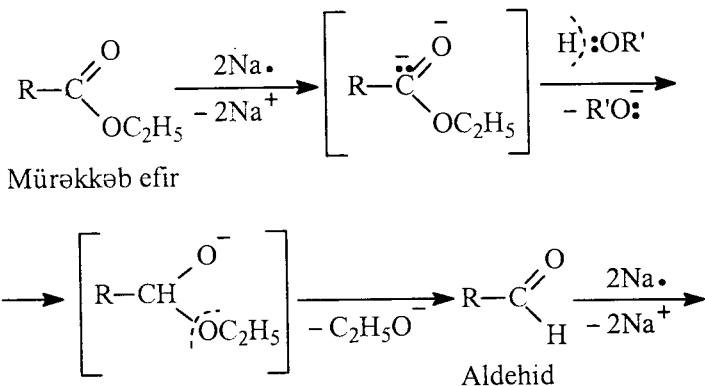


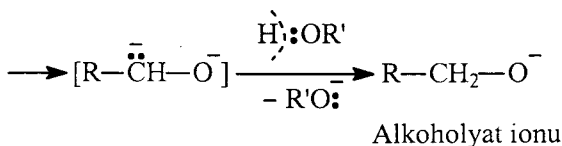
Spirit mühitində natrium metalı ilə reduksiya (Buvo və Blan üsulu), karbon turşusu mürəkkəb efirlərinin spirtlərə çevrilmələrində tətbiq edilir. Bu zaman karbon zəncirinin uzunluğu dəyişmir.

Reduksiya natrium metalının karbon turşularının mürəkkəb efirlərinin, mütləq etil spirti qaynar məhluluna əlavə edilməsilə aparılır:



Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi ehtimal edilir:





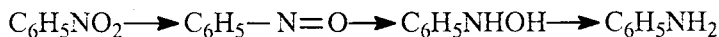
Bəzi hallarda reaksiya qarışığının qaynama temperaturunu yüksəltmək üçün yüksək dərəcədə qaynayan spirtlər məsələn, butil spirti tətbiq edilir.

Bü üsulla sintez üçün başlanğıc maddə kimi çətin əldə edilə bilən doymuş və doymamış yüksək molekullu spirtlər almaq olur.

Azotlu birləşmələrin reduksiyası

Reduksiyaedici kimi dəmir, qalay, sink, həmçinin SnCl_2 , FeSO_4 və bir neçə aşağı valentli metalların duzları praktiki tətbiqlərini tapmışlar. Sink başlıca olaraq neytral və qələvi mühitdə tətbiq olunur. Bu birləşmələr əsasən alifatik və aromatik nitrobirləşmələri reduksiya etmək üçün istifadə olunur.

1. Turş mühitdə nitrobirləşmələrin reduksiyası aşağıdakı sxemlə gedir:



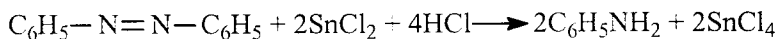
Nitrobenzol Nitrozobenzol Fenilhidroksilamin Anilin

Qalayla reduksiya zamanı aralıq məhsulları aşkar etmək çətinidir, çünki nitrobirləşmənin reduksiya sürətinə nisbətən onların reduksiya sürəti yüksəkdir.

Qalay metalına nisbətən qalay 2-xlorid qüvvətli reduksiyaedici təsirə malikdir, məhz buna görə də ondan daha çox istifadə edilir:

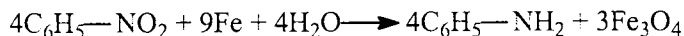


SnCl_2 köməkliyi ilə nitrobirləşmələr yüksək çıxımla reduksiya edilə bilər. Qalay 2-xlorid həmçinin azoboyaları birli aminlərə qədər reduksiya etmək üçün tətbiq edilir:



Texnikada anilin istehsalında tətbiq olunan, ən çox yayılan üsul elektrolitlərin (FeCl_2 , NH_4Cl , NaCl və s.) iştirakı ilə nitrobirləşmələrin dəmirlə reduksiyasıdır. Reduksiya əsasən dəmir və suyun hesabına gedir. Qalay 2-xlorid isə ancaq katalizator rolunu oynayır. Reduksiyadan əvvəl dəmir durulaşdırılmış turşularla, sulu mühitdəki elektrolitə (FeCl_2) daxil edilmək üçün təmizlənir. Elektrolitlərin iştirakı ilə nəm mühitdə aşılmanın güclənməsinə görə dəmir daha da aktivləşir. Reaksiyanın aparılması üçün xlorid turşusu stexiometrik hesablamaya lazım olduğundan 2-3% artıq götürülür.

Nitrobirləşmələrin reduksiyasına lazım olan dəmirin miqdarı aşağıdakı tənliyə görə hesablanır:

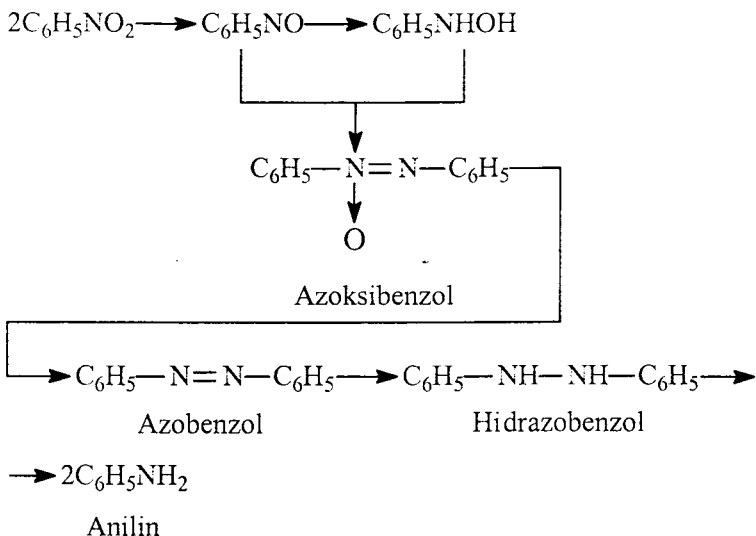


2. Neytral mühitdə reduksiya. Bəzi hallarda sink tozu ilə reduksiyanı alüminium-xloridin sulu məhlulunda da aparmaq olur. Bu zaman hidroliz nəticəsində məhlul yüngül turş reaksiyaya məlik olur.

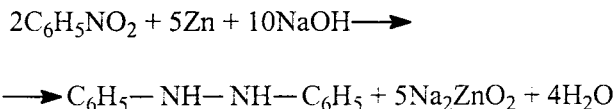
Nitrobenzoldan fenilhidroksilamin almaq olar:



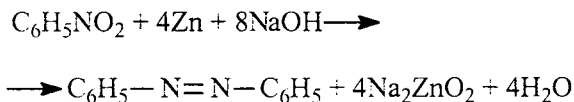
3. Qələvi mühitdə reduksiya. Qələvi mühitdə reduksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Qələvilərin (NaOH, KOH) iştirakı ilə sinklə reduksiya, aralıq reduksiya məhsullarının hamısını almağa imkan verir. Bu üsul laboratoriya və sənayedə hidrazobenzolların alınmasında tətbiq edilir:

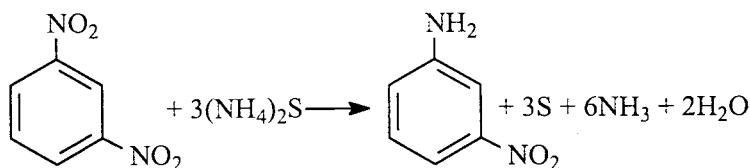


Əgər az miqdarda sink və natrium hidrogenoksid tətbiq edilərsə, onda reaksiyanı azoksi- yaxud azobirləşmələr mərhələsində saxlamaq olar:

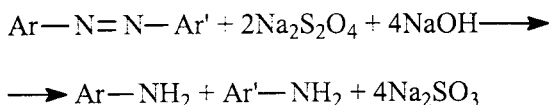


Birləşmələrdə olan nitro qruplardan ancaq birini reduksiya edən, daha yumşaq reduksiyaedicilərə natrium və ammonium-sulfid aiddir. m-Dinitrobenzoldan m-nitroanilin alınır. Ammoni-

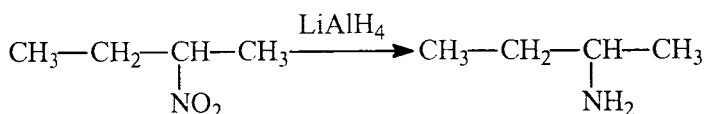
um-sulfid aşağıdakı sxemlə reaksiyaya girir:



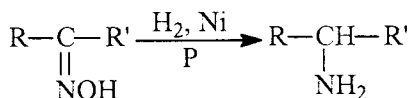
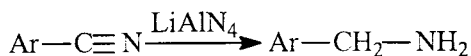
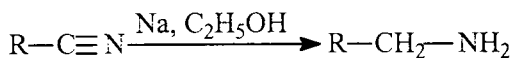
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ effektiv reduksiyaedicidir. O, azoboyaları, həmçinin tünd göy rəngli leykobirləşmələri reduksiya etmək üçün tətbiq edilir. Azobirləşmələrin reduksiyası su və ya spirtin zəif qələvi məhullarında aparılır.



4. Nitroalkanların katalitik hidrogenləməsi, yaxud litiumalüminiumhidrid vasitəsilə aminlərə qədər reduksiya etmək olar:

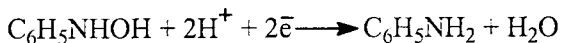
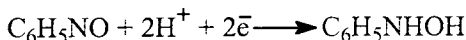
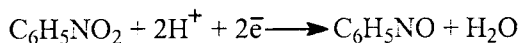


Nitrillərin və oksimlərin reduksiyası, analogi olaraq karbonilli birləşmələrin reduksiyası kimi gedir:

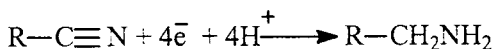
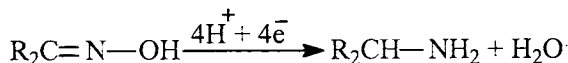
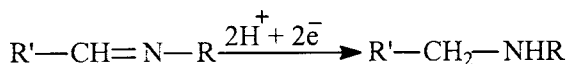


Aromatik nitrobirləşmələrin, aromatik aminlərə reduksiyası üçün katalitik hidrogenləşmə geniş tətbiq edilir.

5. Aromatik nitrobirləşmələrin reduksiyası elektrolitik üsulla da aparılır. Elektrod potensialından asılı olaraq nitrobenzolun qələvi və turş mühitdə reduksiyası aşağıdakı kimi gedir:



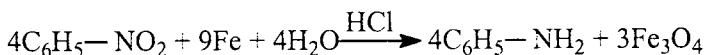
Oksimlərin, nitrillərin və azometinlərin reduksiyası turş məhlulda yüksək gərginliklə qurğuşun yaxud civə elektrodlarda aparılır:



LABORATORİYA İŞLƏRİ

Reduksiya reaksiyaları

Anilin



Reaktivlər:

nitrobenzol 40 q (33,3 ml),
xlorid turşusu 3% -li 150 ml,
çuqun qırıntıları 70 q.

Avadanlıq:

1000 ml-lik yumrudib kolba,
yastıdıb kolbalar,
ayırıcı qıf,
Vürs kolbası,
termometr,
su buxarı ilə distillə cihazı,

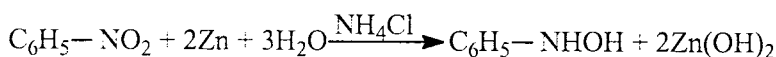
Narın əzilmiş 70 q çuqun qırıntıları yumrudib kolbada yerləşdirilib üzərinə 3%-li 150 ml xlorid turşusu və 40 q nitrobenzol tökülür. Kolba əkssoyuducu ilə birləşdirilir. Reaksiya kütləsi ehtiyatla qızdırılmaqla qaynama həddinə çatdırılır və 4-4,5 saat qaynadılır.

Nitrobenzolun xarakterik iyi yox olanda reaksiya başa çatmış hesab olunur. Reduksiya qurtardıqdan sonra reaksiya qarışığı üzərinə 4-4,5 q natrium hidroksid əlavə edilir və alınmış anilin su buxarı ilə distillə olunur. Distillatın ümumi həcmi 200 ml-ə çatır. Əmələ gəlmiş anilin təbəqəsi ayırıcı qıfda sudan ayrılır. Ayrılmış su təbəqəsi natrium-xloridlə doydurulur (hər 100 ml mayeyə 25 q) və anilin efirdə həll olunmaqla çıxarılır (iki dəfə, hər dəfə 35 ml efir əlavə etməklə). Ayırıcı qıfda anilinin efir məhlulu diqqətlə çalxalanır və əmələ gəlmiş emulsiya durulana qədər qalır, su təbəqəsi ayrılır və anilinin efir məhlulu əvvəlcə ayrılmış anilin ilə birləşdirilir.

Efir ekstraktı bərk natrium hidroksid üzərində 6 saat qurudulur. Qurudulmuş efir məhlulu Vürs kolbasına keçirilir və su hamamında efir qovulur.

Efir qovulduqdan sonra su soyuducusu hava soyuducusu ilə əvəz edilir və anilin distillə olunur. 180-184°C-də qaynayan fraksiya toplanır. Çıxım nəzəri çıxıma görə 75 % -dir.

Fenilhidroksilamin



Reaktivlər:

nitrobenzol 17 q (14,2 ml),
sink tozu 25 q,
ammonium-xlorid 9 q,
natrium-xlorid,
benzol.

Avadanlıqlar:

Bir litrlik çini stəkan,
mexaniki qarışdırıcı,
Bunzen kolbası,
Büxner qıfı,
ayırıcı qıf,
distillə kolbası,
su soyuducusu.

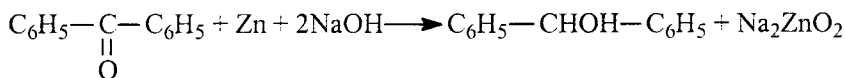
Çini stəkana 270 ml suda 9 q ammonium-xlorid həll olunmuş məhlul və 17 q nitrobenzol tökülür. Reaksiya kütləsinə, mexaniki

qarışdırıcı ilə sürətlə qarışdırmaqla 15-20 dəqiqə müddətində 25 q sink tozu əlavə edilir. Reduksiya prosesinin getməsindən asılı olaraq temperatur öz-özünə 60-65°C-yə qədər yüksələ bilər. Temperatur aşağı olan hallarda reaksiya kütləsi həmin temperatura çatana qədər su hamamında qızdırılır. Sink tozu verilib qurtarıldıqdan sonra məhlul daha 15 dəqiqə reaksiya qurtarana qədər qarışdırılır. Nitrobenzol iyunin yox olması və reaksiya kütləsinin öz-özünə qızmasının dayanması, reaksiyanın qurtarmasını göstərir.

İsti məhlul süzülür, çöküntü 40 ml isti (qaynar) su ilə yuyulur sonra filtrat natrium-xloridlə (100 q) doydurulur və qabda soyuducu qarışıqda (duz və buz qarışığı) 1 saat saxlanılır. Fenilhidroksilamin kristalları uzun iynə şəklində çökür. Buxner qığında sordurulur və qurudulur.

Fenilhidroksilamin mineral duzların qarışıqlarından təmizlənmək üçün efirlə ekstraksiya olunur. Efir qovulduqdan sonra alınmış fenilhidroksilamin benzolda kristallaşdırılır. Ayrılmış fenilhidroksilamin havada nisbətən davamlıdır. Ərimə temperaturu 81°C (parçalanır). Çıxım 8-9 q.

Benzhidrol



Reaktivlər:

benzofenon 9,2 q,
natrium hidroksid 10 q,
sink tozu 10 q,
etil spirti 100 ml.

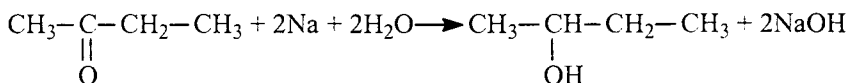
Avadanlıqlar:

500 ml-lik ikiboğazlı kolba,
soyuducu,
qarışdırıcı,
Buxner qığı,
Bunzen kolbası,
stəkan.

Mexaniki qarışdırıcı və əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş yumrudib kolbaya 10 q xırda doğranmış natrium hidroksid, 9,2 q benzofenon, 100 ml 95%-li spirt və 10 q sink tozu əlavə edilir. Reaksiya qarışığı 15 dəqiqə qarışdırılır və sonra su hamamında (50-60°C) bir saat qızdırılır. Soyudulmuş qarışıq Buxner qığında süzülür və çöküntü qaynar spirtlə (10 ml) yuyulur. Filtrat buzlu suya

tökülür və qatı xlorid turşusu (21 ml) ilə turş konqo reaksiyasına qədər turşlaşdırılır. Ağ kristal kütlə halında ayrılan benzhidrol süzməklə təmizlənir. Çıxım 9 q. Ərimə temperaturu 65°C. Alınmış benzhidrol spirtə kristallaşdırılır. Təmizlənmiş preparatın ərimə temperaturu 68°C-dir.

2-Butanol



Reaktivlər:

Metiletiketona 8,5 q,
natrium metalı 8 q,
dietil efir,
maqnezium-sulfat.

Avadanlıqlar:

100 ml-lik yumrudib kolba,
ikiboğazlı forştos,
əkssoyuducu,
qarışdırıcı,
ayırıcı qıf,
stəkanlar.

Natrium metalı ilə işləyəən zaman ehtiyatlı olmaq lazımdır: metiletiketona tezalışan mayedir!

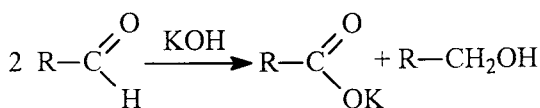
İkiboğazlı forştos və əkssoyuducu ilə təchiz olunmuş 100 ml-lik yumrudib kolbaya 8,5 q metiletiketona, 15 ml efir (efir tez alışandır!) və 18 ml su tökülür. Kolba buz hamamında yerləşdirilir. Fasiləsiz qarışdırmaqla qarışıq üzərinə tədricən 4 q nazik doğranmış natrium metalı əlavə edilir. Əlavə edilmiş natrium kolbaya 8 ml su və qalmış 4 q nazik doğranmış natrium əlavə edilməklə qarışdırma davam etdirilir. Reduksiya reaksiyası qurtardıqdan sonra (natriumun hamısı reaksiyaya girdikdən sonra) qarışıq ayırıcı qıfa keçirilir. Yuxarı təbəqə (üzvi) ayrılır və saxlanılır. Aşağı təbəqəni (sulu) efirlə hər dəfə 15 ml olmaqla 2 dəfə ekstraksiya edirlər. Efirli ekstrakt əvvəlki üzvi təbəqə ilə birləşdirilir, su ilə yuyulur və maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Quruludulmuş maddə distillə edilir və 95-101°C-də qaynayan fraksiya toplanır. Distillə kolbasında az miqdarda metiletiketona pinakona qalır. Çıxım 6 q.

2-Butanol (ikilibutil spirti, metiletikarbinol) – mayedir, suda pis, efir və etanolda yaxşı həll olur. Qaynama temperaturu 99,5-100°C, $d_4^{20} = 0,8060$, $n_D^{20} = 1,3955$.

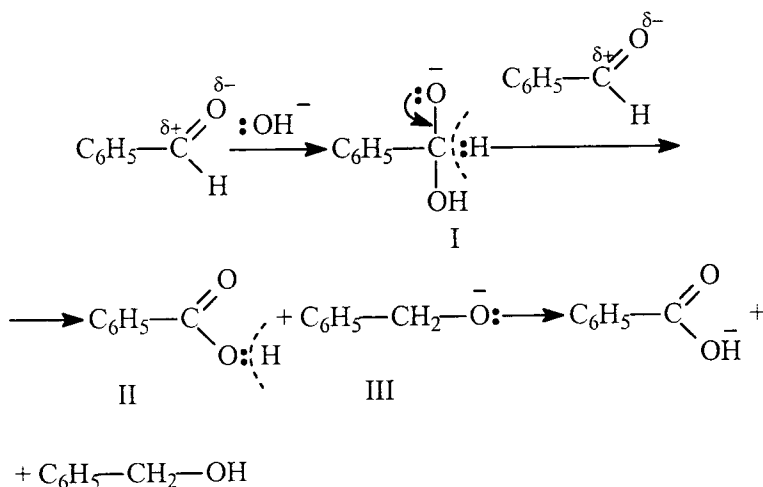
Hidrid mübadiləsi reaksiyaları

Oksidləşmə – reduksiya reaksiyaları içərisində ən çox maraqlı doğurarı karbonilli birləşmələrin – aldehyd və ketonların, spirt, turşu və ya mürəkkəb efirlərin alınmalarına gətirib çıxaran çevrilmələridir.

Kannissaro reaksiyası. Aromatik, heterotsiklik və α -karbon atomunun mütəhərrik hidrogen atomu olmayan alifatik aldehydlərin (trialkiltörəməli sirkə aldehydi) qələvi təsirlə oksidləşdirici-reduksiyaedici disproporsionallaşması ondan ibarətdir ki, bir aldehyd molekulu digər aldehyd molekulunun karbon turşusuna oksidləşməsi hesabına spirtə reduksiya olunur:

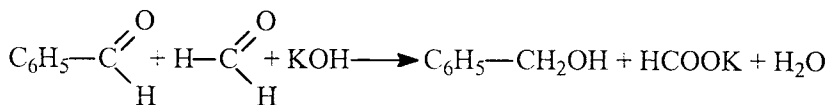


Reaksiyaya benzaldehyddən benzol spirtinin və benzoy turşusunun, həmçinin furfuroldan furfural spirtini və piroselik turşusunun alınmasını misal göstərmək olar. Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimidir:



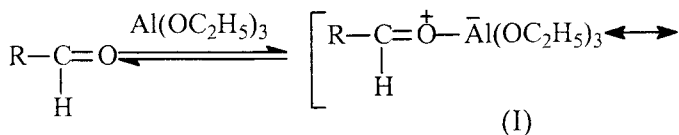
Reaksiyanın birinci mərhələsində nukleofil reagent (hidrosid-anion) karbonil qrupun karbon atomuna birləşir, nəticədə aldehidin hidrat-anion forması (I) əmələ gəlir. Sonrakı mərhələdə həmin davamsız aniondan ikinci aldehyd molekulun karbonil karbonu atomuna hidrid-ion keçməsi baş verir. Əmələ gəlmiş aromatik turşudan (II) alkoholyat aniona (III) proton keçməsi nəticəsində aromatik turşu anionu və birli aromatik spirt alınır (turşu duzu və spirt).

Sonralar Kannissaro reaksiyasından benzil spirti tipli aromatik spirtlərin preparativ alınmaları üçün istifadə etməyə başladılar. Bunun üçün müxtəlif aldehid qarışıqları götürülür. Adətən komponentlərdən biri kimi formaldehid götürülür, onda ikinci aldehid yüksək çıxımla birli spirtə reduksiya olunur, formaldehid isə formiat turşusuna oksidləşir. Benzoy aldehidi və formaldehid-dən benzil spirti bu üsulla alınır:

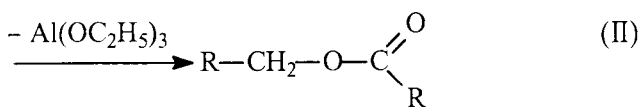
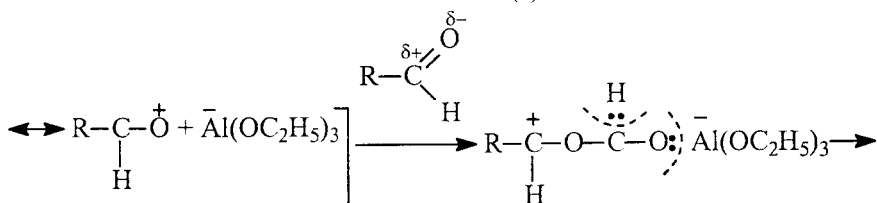


Mürəkkəb efir kondensləşməsi (Tişenko reaksiyası). Məlum olduğu kimi Kannissaro reaksiyası şəraitində α -karbon atomunda mütəhərrik hidrogen atomu olan alifatik aldehidlər aldol kondensləşməsinə daxil olurlar. Lakin zəif əsaslı alüminium-alkoholyatın təsiri ilə həmin aldehidlər oksidləşdirici-reduksiyaedici disproporsionallaşmaya məruz qalaraq mürəkkəb efir əmələ gətirir.

Alifatik və ya aromatik sıranın aldehidlərindən mürəkkəb efir almaq üçün Tişenko reaksiyasından istifadə edilir. Mürəkkəb efinin çıxımı 90%-ə yaxın olur. Burada reaksiya susuz mühitdə zəif əsasla alüminium-etilatın təsiri ilə aparılır. Reaksiya mexanizmi aydınlaşdırılmışdır. Alüminium aldehidin karbonil qrupu oksigeni ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu karbonil qrupu karboniunun elektrofiliyini xeyli artırır (I) və aralıq birləşmədə (II) hidrid-ion keçməsinə asanlaşdırır:



(I)

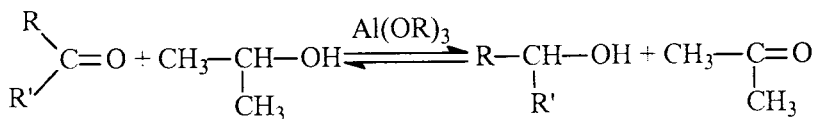


(II)

Mürəkkəb efir

Əgər Tişenko reaksiyası üçün alifatik və aromatik aldehid qarışıqları götürülsə, onda mürəkkəb efirdə turşu hissə alifatik birləşmə, spirt isə aromatik olacaqdır. Reaksiyanın qeyd edilən istiqamətdə getməsi alifatik aldehidlərdə karbonil qrupu karbon atomunun yüksək elektrofilliyi ilə izah edilir.

Meyerveyn-Pondorf-Verleyə görə reduksiya və Oppenauerə görə oksidləşmə. Meyerveyn-Pondorf-Verley reaksiyası aldehid və ketonların spirtlərə seçici reduksiya olunma üsuludur. Bu reaksiya Oppenauerə görə oksidləşmə reaksiyasının əksidir:



Keton

İzopropil spirti

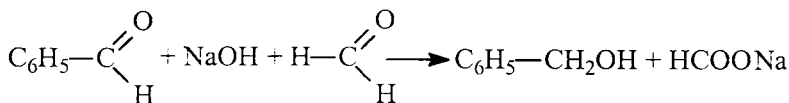
Spirt

Aseton

Reaksiyada alüminium-alkoholyat iştirak edir. Adətən alüminium-izopropilat istifadə edilir. Asetonu reaksiya mühitində qovmaq yolu ilə reaksiyanı sağa yönəltmək olur. Alınmış spirti ayırmaq üçün qarışıq su ilə emal olunur. Bu üsulla bir çox çətin alınan, məsələn, darçın, trixloretil, tribrometil və s. spirtləri almaq olar.

LABORATORIYA İŞLƏRİ

Benzil spirti



Reaktivlər:

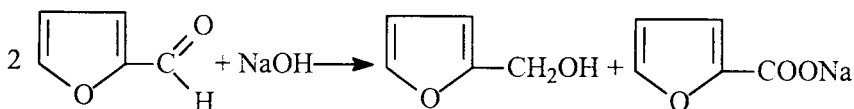
benzaldehid 25 q (23,8 ml),
formalin 50 ml,
natrium hidroksid (40%-li məhlul) 50 ml,
natrium-hidrosulfid.

Avadanlıqlar:

500 ml-lik ikiboğazlı yumrudib kolba,
soyuducu,
mexaniki qarışdırıcı.

Əkssoyuducu və qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş kolbaya 25 q benzaldehyd, 60 ml su və 50 ml formalin tökülür. Daima qarışdırmaqla natrium hidroksid məhlulu əlavə edilir və reaksiya qarışığında temperatur 70°C-yə kimi yüksəlir. Sonra qarışıq 10 saat müddətinə saxlanılır. Maye iki təbəqəyə ayrılır: yuxarı qat-benzil spirti ayrılır, natrium-hidrosulfidin suda məhlulu və su ilə yuyulur. Susuz natrium-sulfat üzərində qurudulduqdan sonra hava soyuduculu Vürs kolbasında qovulur. Çıxım 15-16 q. Qaynama temperaturu 206°C.

Furfuril spirti və piroselik turşusu



Reaktivlər:

furfurol 19,2 q (16,7 ml),
natrium hidroksid 8 q,
efir,
kalium-karbonat,
25 %-li xlorid turşusu.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik yumrudib kolba,
Kipp aparatı,
ayırıcı qıf,
su soyuducusu,
hava soyuducusu,
Vürs kolbası,
Bunzen kolbası,
Büxner qıfı.

Təzə distillə olunmuş furfurool kolbaya daxil edilir. Soyuq su ilə soyudulur və qarışdırılmaqla üzərinə 16 ml suda 8 q natrium hidrokسيد həll olmuş məhlul əlavə edilir. Tezliklə öz-özünə qızma və məhlulun rənginin tündləşməsi ilə müşayiət olunan reaksiya getməyə başlayır. O vaxt reaksiya qurtarmış hesab edilir ki, sirkəturşulu anilinlə hopdurulmuş kağızın üzərinə bir damcı reaksiya məhlulu tökdükdə qırmızı rəng verməsin (furfurola görə reaksiya).

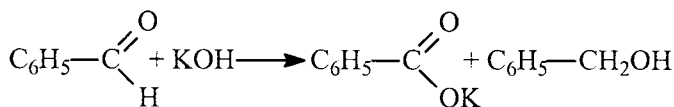
Furfuril spirtini ayırmaq üçün reaksiya qarışığı üzərinə 10 ml su əlavə edilir və karbon qazı ilə doydurulur. Bundan sonra məhlul ayırıcı qıfa köçürülür və bir neçə dəfə efirlə ekstraksiya olunur. Efirlə birləşmiş ekstrakt kalium-karbonat üzərində qurudulur və distillə cihazında efiri qovmaq üçün su hamamında qızdırılır. Su soyuducusu hava soyuducu ilə əvəz edilərək furfuril spirti distillə olunur. 169-172°C-də qaynayan fraksiya toplanır. Təmiz furfuril spirtin çıxımı 8 qrama yaxın olur. Qaynama temperaturu 171°C-dir.

Piroselik turşusunu almaq üçün efirlə ekstraksiya olunanndan sonra qalan su təbəqəsi konqoya görə turş reaksiya göstərənə kimi 25 %-li xlorid turşusu ilə turşlaşdırılır. Turşunu ehtiyatla əlavə etmək lazımdır, çünki bu zaman karbon qazının ayrılması nəticəsində köpüklənmə baş verir. Piroselik turşusunu turş məhluldan efirlə iki dəfə ekstraksiya etməklə ayırmaq olur. Piroselik turşusunun efir məhlulu natrium-sulfat duzu üzərində qurudulur və efir su hamamı vasitəsilə distillə cihazında qovulur.

Efiri qovulmuş piroselik turşusu stəkana keçirilir. Qarışıqlardan təmizlənmək üçün üzərinə bir az isti su əlavə edilir, aktivləşdirilmiş kömürlə birlikdə bir neçə dəqiqə su hamamında qaynadılır. Məhlul süzgəc kağızından süzülükdən sonra su hamamında buxarlandırılır. Soyudulduqdan sonra alınmış kristallar süzülür və havada qurudulur.

Çıxım 8 qrama yaxın olur. Ərimə temperaturu 130°C-dir.

Benzoy turşusu və benzil spirti



Reaktivlər:

Benzaldehyd 20 q (19 ml),
kalium hidroksid 18 q,
efir,
natrium-hidrosulfat,
natrium-karbonat,
natrium-sulfat,
xlorid turşusu.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik kolba,
ayrıcı qif,
soyuducu,
Bunzen kolbası,
Büxner qıfı.

20 q təzə qovulmuş benzaldehydi 12 ml su və 18 q soyudulmuş kalium hidroksid məhlulunu qarışdırır və davamlı emulsiya alınana kimi çalxalayır. Qarışıq bir gecə saxlanılır. Sonra qarışıq üzərinə çöküntü tam həll olunana qədər bir az su əlavə edilir və benzil spirti hər dəfə 20 ml olmaqla iki dəfə efirle ekstraksiya edilir. Reaksiyaya daxil olmayan benzaldehydi ayırmaq üçün efir ekstraktının qatı natrium-hidrosulfat (iki dəfə, hər dəfə 5 ml) və natrium-karbonat məhlulu ilə yuyulur. Efir məhlulu susuz natrium-sulfat üzərində qurudulur və efir su hamamında qovulur. Su soyuducusunu hava soyuducusu ilə əvəz etməklə benzil spirtini qovurlar. Təmiz benzil spirtinin çıxımı 8 q alınır. Qaynama temperaturu 205,5°C-dir.

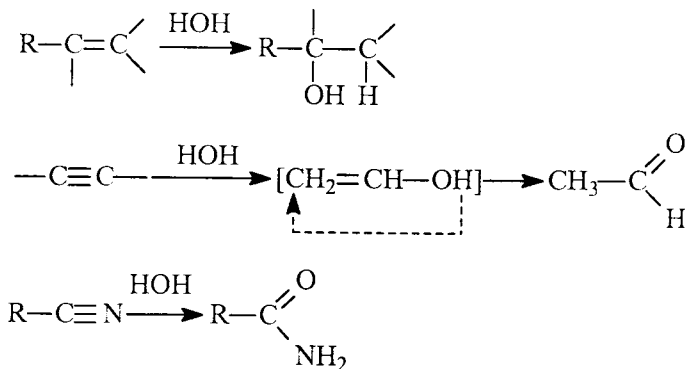
Sulu məhlul xlorid turşusu ilə turşulaşdırılır. Ayrılmış benzoy turşusu süzülür və qaynar suda kristallaşdırılır. Çıxım 9-10 q. Ərimə temperaturu 121-122°C-dir.

Hidratlaşma və dehidratlaşma reaksiyaları

Hidratlaşma

Suyun üzvi birləşmələrə təsiri üzvi birləşmələrin təbiətindən və reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Əgər suyun birləşməsi adi rəbitənin qırıldığı yerdən baş verirsə, onda belə reaksiya hidratlaşma adlanır.

İkifat və üçqat rəbitəli üzvi birləşmələrə suyun birləşməsi hidratlaşma adlanır. Hidratlaşmaya aşağıdakı prosesləri misal göstərmək olar:



Etilen və asetilen sırası karbohidrogenlərinin hidratlaşma reaksiyası turş mühitdə elektrofil mexanizmlə gedir. Turşu katalizatorların iştirakı olmadan su bilavasitə doymamış karbohidrogenlərə birləşə bilmir. Nitrillərin hidratlaşması həm turşuların (elektrofil mexanizmi), həm də qələvilərin (nukleofil mexanizmi) iştirakı ilə gedə bilər.

Katalizatorun xassəsindən asılı olaraq hidratlaşma homogen və heterogen olmaqla fərqlənir. Homogen hidratlaşma əsasən sulfat və fosfat turşularının iştirakı ilə aparılır.

Heterogen hidratlaşma buxar fazada fasiləsiz aparıla bilər. O turş xassə daşıyan müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə gedir. Belə katalizatorlar aktivləşdirilmiş alüminium üzərinə hopdurulmuş CuO , MnO , H_3PO_4 , volfram oksidləri və sink oksidindən ibarətdir.

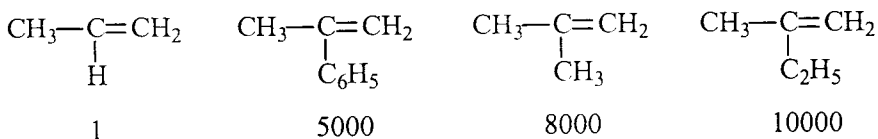
Doymamış karbohidrogenlərin hidratlaşmasından sənayedə xalq təsərrüfatı üçün müxtəlif birləşmələrin alınmasında tətbiq olunur. Olefinlərin hidratlaşmasından spirtlər, asetilendən – asetaldehyd, nitrillərdən isə uyğun amidlər alınır.

Üzvi birləşmələrin hidratlaşması zamanı sulfat turşusunun qatılığı onların quruluşundan asılı olaraq götürülür. Məsələn, etilenin hidratlaşması üçün 98%-li, propilen və buten üçün 75-85% izobutilen üçün 50-60%-li sulfat turşusu tətbiq edilir. Alkenlərin hidratlaşma şəraitindəki bu cür fərqlilikdən onların ayrılmasında istifadə edilir.

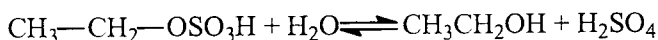
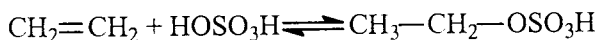
Asetilen birləşmələrinin hidratlaşması zamanı sulfat turşusu-

nun qatılığı karbohidrogenin quruluşundan və reaksiyanın temperatur şəraitindən asılı olaraq 15%-dən 85%-ə qədər dəyişə bilər. Hidratlaşma ən çox cıvə duzlarının iştirakı ilə aparılır (Kuçerov reaksiyası).

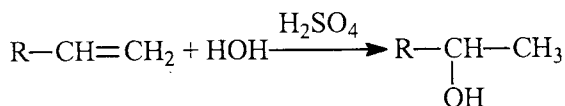
Etilen karbohidrogenlərinin hidratlaşma sürəti ikiqat rabitənin polyarlığı və polyarlaşmasından asılı olaraq dəyişir. Aşağıda bir sıra doymamış birləşmələrin nisbi hidratlaşma sürətləri göstərilmişdir (29,6%-li HClO₄ turşusu məhlulu, 38^oC):



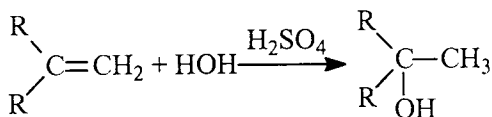
Etil spirti əmələ gəlməklə etilenin hidratlaşması aşağıdakı sxem ilə gedir:



Etilen homoloqlarının hidratlaşması Markovnikov qaydası ilə baş verir və nəticədə ikili və üçlü spirtlər alınır:

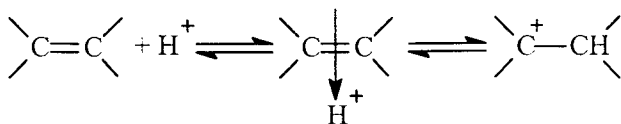


ikili spirt

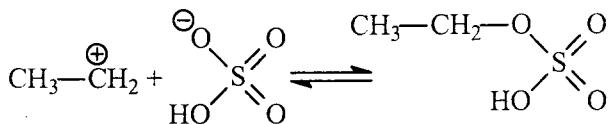


üçlü spirt

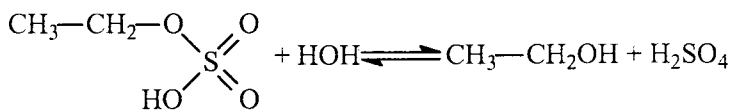
Turşularla qarşılıqlı təsirdə etilen karbohidrogenləri əsas kimi özünü göstərir və bu zaman karbonium ionları əmələ gəlir:



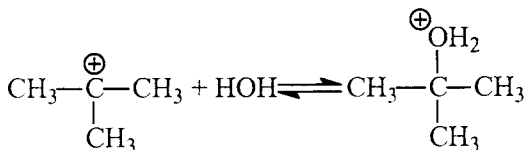
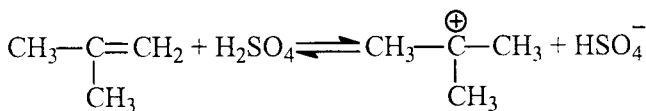
Reaksiyanın aparılma şəraitindən, yəni turşu qatılığından, temperaturdan və karbonil-ionunun aktivliyindən asılı olaraq, həmin ionun sonrakı çevrilmələri bir neçə istiqamətdə gedə bilər. Məsələn, etiləndən əmələ gəlmiş karbonium ionu əsasən hidrosulfat-ionunu birləşdirir və etilsulfat turşusuna çevrilir:

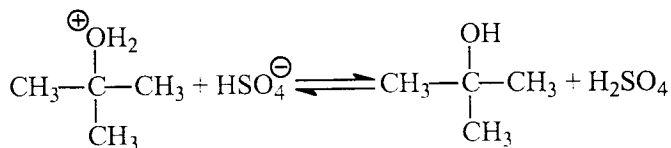


Reaksiya kütləsi su ilə durulaşdırılan zaman etilsulfat turşusu hidrolizə uğrayır və spirt əmələ gəlir:

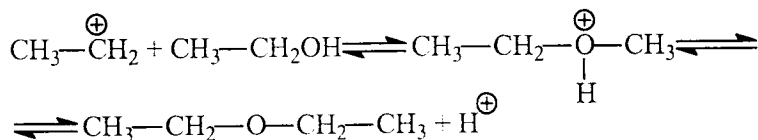


İzobutilenin hidratlaşması zamanı üçlübutil spirti bilavasitə üçlü karbokationu əmələ gətirir:

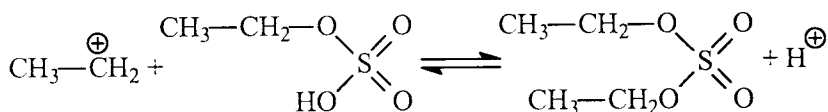




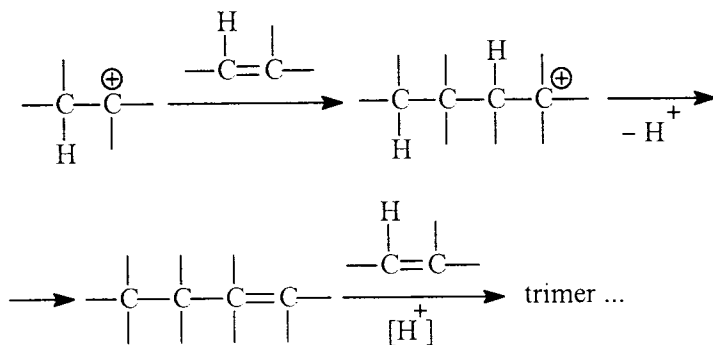
Karbokation və ya karbonium ionları nəinki su və hidrosulfat ionu, hətta mühitdə olan başqa nukleofil reagentlərlə də qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Məsələn, etil kationu spirtlə reaksiyaya girib efir əmələ gətirir:



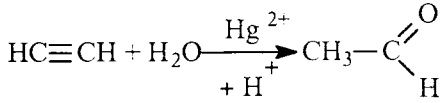
Etilsulfat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə isə dietilsulfat alınır:



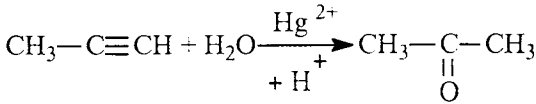
Sulfat turşusu mühitdə karbonium ionları alkenlərlə reaksiyaya girir. Bu zaman dimerlər və aşağı molekullu polimerlər əmələ gəlir:



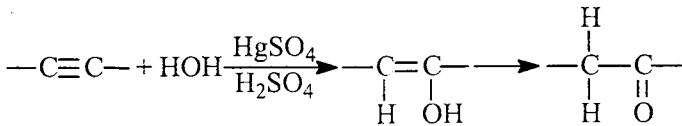
Asetilenin hidratlaşması zamanı asetaldehid əmələ gəlir:



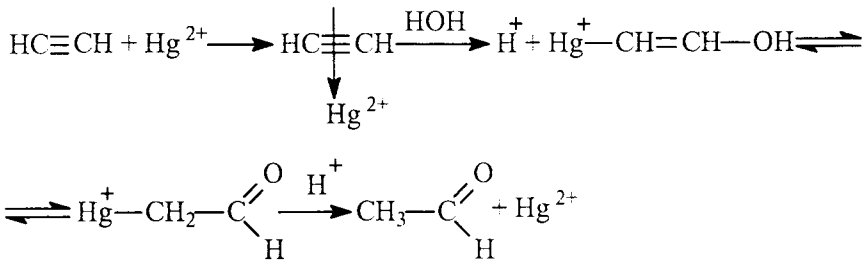
Homoloqlarından isə ketonlar alınır:



Asetilen birləşmələrinin hidratlaşma mexanizmi hələ axıra qədər aydınlaşdırılmamışdır. Görünür birinci məhsullar enollardır ki, bunlar da əmələ gəlməklə karbonilli birləşmələrə çevrilir:



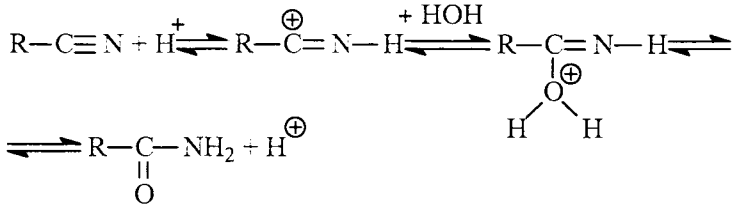
Kuçerov reaksiyasının ehtimal mexanizmi aşağıdakı kimidir:



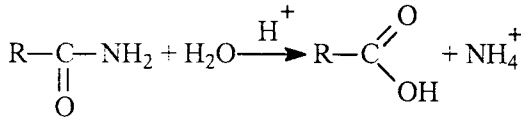
Asetilenin buxar fazada $2\text{ZnO}\cdot\text{W}_2\text{O}_5$ yaxud $2\text{CdO}\cdot\text{W}_2\text{O}_5$ katalizatorlarının iştirakı ilə $440-470^\circ\text{C}$ -də heterogen hidratlaşmasından aseton alınır.

Nitrillərin hidratlaşması qatı sulfat turşusu (96%) ilə aparılır ki, əmələ gəlmiş amidlər hidroliz olunmasınlar.

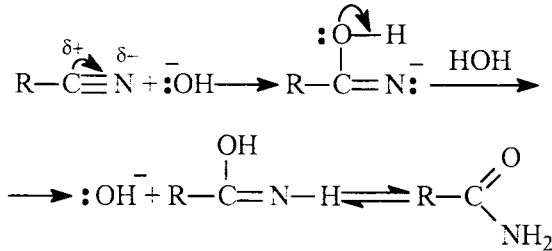
Nitrillərin turş mühitdə hidratlaşması zamanı ilk elektrofil hücum azot atomu məruz qalır və bu zaman yaranan kation su ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində amidə çevrilir:



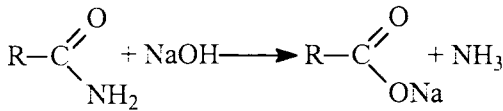
Əgər amid hidrolizə uğradılırsa, karbon turşuları alınır:



Nitrillərin qələvi mühitdə hidratlaşması zamanı reaksiya üçqat rabitənin sp-karbon atomuna, nukleofil hücumu ilə başlanır və göstərilən sxemlə baş verir:



Hidratlaşma nəticəsində əmələ gəlmiş turşu amidləri hidroliz olunur, karbon turşusu duzlarına çevrilir:



Nitrillərin hidratlaşması nəticəsində əmələ gələn turşu amid-

lərinin alınma reaksiyaları buxar fazada ThO₂ katalizatoru üzərində keçirməklə 420⁰C-də aparılır. Katalizator kimi iondəyişdirici qətranlardan da istifadə edilir.

Dehidratlaşma

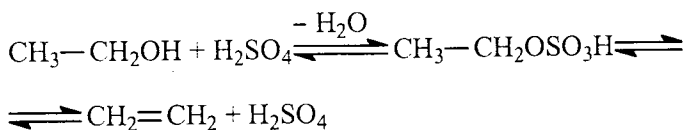
Dehidratlaşma və üzvi maddələrdən suyun ayrılması bir çox birləşmələrin sintezində geniş istifadə olunur, o cümlədən, dehidratlaşma vasitəsi ilə olefinlər, sadə efirlər, turşu amidləri, anhidridlər və nitrillər alınır.

Üzvi maddələrin əksəriyyətinin dehidratlaşması katalizator iştirakı ilə aparılır. Homogen mühitdə dehidratlaşma üzvi və mineral turşular, onların duzları və törəmələrinin iştirakı ilə gedir. Bu məqsəd üçün sulfat, fosfat, metafosfat, turşəng və p-toluolsulfat turşuları, kalium-hidrosulfat, maqnezium-sulfat, fosfor 5-oksidi, POCl₃, ZnCl₂ və s. istifadə olunur.

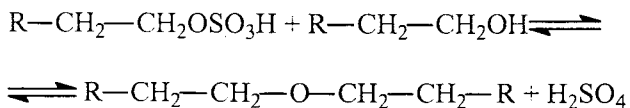
Heterogen dehidratlaşmanın katalizatorları müxtəlif metal oksidləri (Al₂O₃, ThO₂, W₂O₅, TiO₂), onların qarışıqları, bir neçə duzları Ca₃(PO₄)₂, KAl(SO₄)₂, alumosilikatlar, BF₃-dür. Dehidratlaşma şəraiti dehidratlaşan maddənin təbiəti ilə müəyyən olunur. Dehidratlaşma molekularası və molekul daxili ola bilər.

Sulfat turşusundan suayırıcı kimi istifadə edilən zaman onun oksidləşdirici xassəyə malik olduğunu yadda saxlamaq və elə əlavə etmək lazımdır ki, maddəni kömürləşdirməsin. Reaksiyada tətbiq olunan turşunun miqdar və qatılığı, reaksiyaya girən üzvi birləşmələrin fiziki və kimyəvi xassələrindən, reaksiyanın aparıldığı şəraitdən və temperaturdan asılıdır.

Etilenin alınması aşağıdakı sxem üzrə gedir:

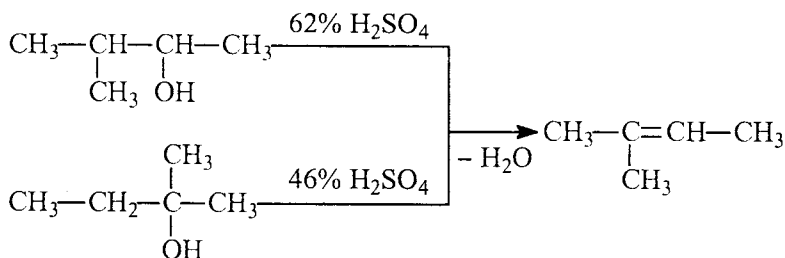


Reaksiya 92-96%-li sulfat turşusunun iştirakı ilə 170⁰C-də aparılır. Reaksiya kütləsində spirt olarsa, sadə efirlər alınır və alınan alkenlərin çıxımı azalır:

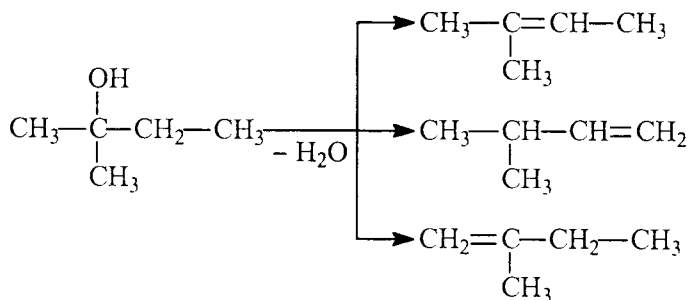


İkili və üçlü spirtlərin dehidratlaşması üçün az qatılıqda sulfat turşusu götürülür. Belə ki, 90-95°C-də ikili spirtlər 62%-li, üçlü spirtlər isə 46 %-li sulfat turşusu təsiri ilə dehidratlaşır.

Spirtlərin dehidratlaşması Zaytsev qaydası ilə baş verir – hidrogen ən az hidrogeni olan karbon atomundan qopur:



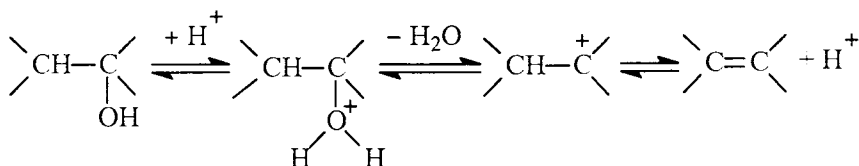
Lakin izomerləşmə nəticəsində başqa izomer alkenlər də alınır:



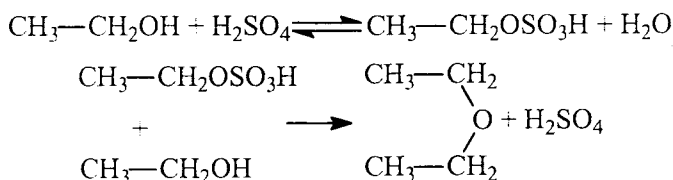
Nəzərə almaq lazımdır ki, dehidratlaşma prosesində doymamış karbohidrogenlərin polimerləşməsi də gedə bilər.

Üçlü spirtlərin dehidratlaşması, onların susuz qlikol turşusu, yaxud kalium-hidrosulfatla qaynadılması ilə baş verir. Bütün üçlü spirtlər və bir neçə ikili spirtlər yodun iştirakı ilə (spirtin 0,2%-i qədər) distillə olunan zaman asan dehidratlaşır. Beləliklə, üçlü

spirtlər daha asan, sonra ikili və daha çətin birli spirtlər olefinlərə çevrilirlər. Spirtlərin dehidratlaşma mexanizmini aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:

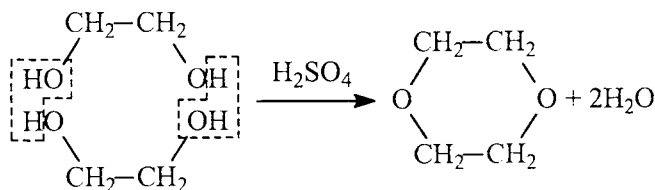


Laboratoriya təcrübələrində metil, etil və propil spirtlərindən sadə efirlərin alınması üçün 92-96%-li sulfat turşusu tətbiq edilir. Dietil efirinin əmələ gəlməsi aşağıdakı sxemlə gədir:



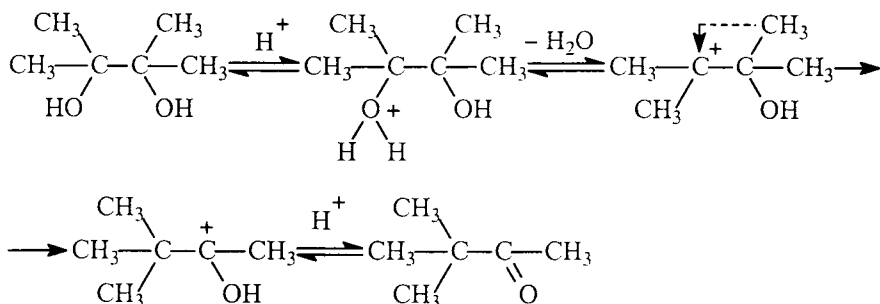
Bu üsul yüksəkmolekullu spirt efirlərinin alınması üçün yararlı deyildir, çünki həmin spirtlərin sulfat turşusunun iştirakı ilə dehidratlaşması zamanı alkenlərin əmələ gəlməsi üstünlük təşkil edir.

Qatı sulfat turşusu ($d_4^{20}=1,83$) α -qlikolların dehidratlaşması üçün də istifadə olunur. Məsələn, etilenqlikolun dehidratlaşması zamanı dioksan alınır:



İki üçlü – α -qlikolların (pinakonların) sulfat turşusu iştirakı

ilə dehidratlaşması izomerləşmə ilə gedir və nəticədə ketonlar əmələ gəlir:

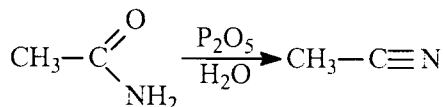


Reaksiya hidroksil qrupunun protonlaşması ilə başlanır və suyun ayrılması ilə karbkation əmələ gəlir. Əvəzləyicinin öz elektron cütü ilə birlikdə yerini dəyişməsi daha sabit karbkationun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu karbkation da bir proton itirməklə (deprotonlaşaraq) ketona çevrilir. Bu cür izomerləşmə pinakolin pereqruplaşması adlanır.

Heterogen şəraitdə dehidratlaşma ən effektiv üsuldür. Çox vaxt katalizator kimi Al_2O_3 işlədilir. Onun iştirakı ilə alkenlər, sadə və mürəkkəb efirlər, turşu anhidridləri, nitrillər və s. alınır. Spirtlərin olefinlərə çevrilməsi $350-400^\circ\text{C}$ -də Al_2O_3 üzərindən keçirməklə 98% çıxımla başa çatır.

Al_2O_3 üzərində pinakonların dehidratlaşması zamanı çox vaxt ketonlar yox, alkadien karbohidrogenləri alınır.

Nitrillərin alınma üsullarından biri də P_2O_5 , yaxud sirkə anhidridi ilə qaynatmaqla amidlərin dehidratlaşmasıdır. Bu zaman əmələ gələn nitril reaksiya mühitindən çıxarılmalıdır.

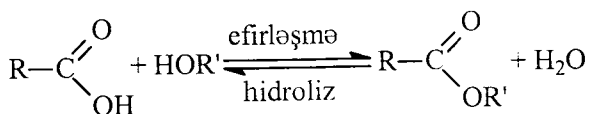


Amidlərdən nitrillərin alınmasında Al_2O_3 -da katalizator rolunu oynaya bilər. Proses 400°C -də gedir.

Mürəkkəb efirlərin və amidlərin hidrolizi və alınması

Mürəkkəb efirlər-turşuların, turşu anhidridi və xloranhidridlərinin spirtlərlə qarşılıqlı təsirdən alkoqoliz, yaxud pereeterifikasiya (yenidən efirləşmə) reaksiyaları nəticəsində, halogenalkillərin karbon turşusu duzlarına təsirdən, diazometan üsulu Tişenko reaksiyası və s. üsullarla alınır.

Efirləşmə. Mürəkkəb efirlərin alınma üsullarından ən əhəmiyyətli efirləşmə reaksiyasıdır. O dönən prosesdir və aşağıdakı sxem üzrə gedir:



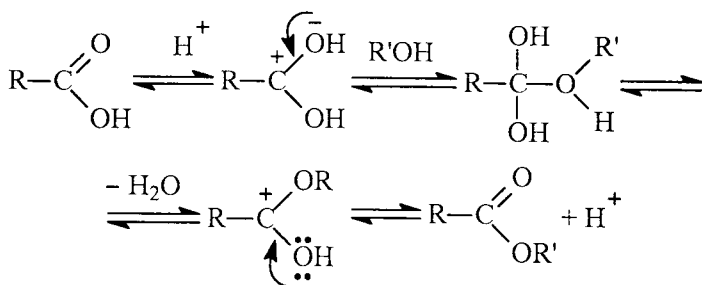
Katalizator kimi çox vaxt 1873-cü ildə Markovnikov tərəfindən tətbiq olunan sulfat turşusu istifadə edilir. Adətən, sulfat turşusunun miqdarı reaksiya üçün götürülən spirtin 5-10%-ni təşkil edir.

Halogenəvəzli turşuların, oksiturşuların və doymamış turşuların efirləşməsi əlavə reaksiyaların getməməsi üçün aromatik sulfoturşuların iştirakı ilə aparılır.

Karbon turşularının və əvəzlənmiş karbon turşularının, o cümlədən, α -aminturşuların efirləşməsi hidrogen xloridlə doyurulmuş spirtlərin məhlulunda aparıla bilər. Bu şəraitdə efirləşmə nəinki qızdırmaqla, hətta soyuqda da gedir. Efirləşmə prosesinin sürəti karbon turşuları və spirtin quruluşundan və reaksiyanın aparıldığı temperaturdan da asılıdır.

N.A.Menşutkinin tədqiqatları göstərilmişdir ki, mürəkkəb efirlər ən asan birli spirtlərlə aşağı molekullu turşulardan alınır. İkili spirtlər çətin reaksiyaya girir. Üçlü spirtlərin efiri az çıxımla alınır. Mineral turşuların iştirakı ilə üçlü spirtlərdən asanlıqla su ayrılır və doymamış karbohidrogenlərə çevrilirlər. Reaksiyanın gedişinə karbon turşusunun quruluşu da təsir edir. Karboksil qrupuna görə α -vəziyyətdə radikalların sayı və həcmi nə qədər çox olarsa, bir o qədər efirləşmə sürəti az olar. Əgər aromatik turşu-

larda əvəzləyici, karbonil qurupuna görə orto- vəziyyətdə yerləşərsə, onda da efirləşmə yavaş və az çıxımla gedəcək. Aşağıdakı sxemdə efirləşmə mexanizmi və turş mühitdə mürəkkəb efirlərin hidrolizi göstərilmişdir:



Bir halda ki, efirləşmə reaksiyası dönəndir. Spirt və ya turşunun miqdarı nə qədər artıq götürülsə, suyun və mürəkkəb efirin reaksiya qarışığından efirin çıxımı da bir o qədər artıq olar. Etilbenzoy efirinin alınması zamanı artıqlığı ilə spirt götürülür. Etilsirkə efirinin alınmasında qaynama temperaturu suyun qaynama temperaturundan aşağı olduğuna görə, efir qovularaq çıxarılır. İzoyağsirkə efirinin alınması zamanı isə qaynama temperaturu alınan efirin qaynama temperaturundan aşağı olduğuna görə su qovulur. Axırncı halda su azeotrop qarışıq halında qovulur (94°C-də). Efirin bu cür alınma üsulu azeotrop efirləşmə adlanır. Adətən suyu suayırıcılarla ayırırlar (H₂SO₄, ZnCl₂, Al₂(SO₄)₃ və s). Bəzi hallarda əmələ gəlmiş mürəkkəb efiri reaksiya qarışıqlarından xlorform, karbon 4-xlorid və ya başqa həlledicilərin köməkliyi ilə ayrılır. Reaksiyanın bu cür aparılması üsulu ekstraktiv efirləşmə adlanır.

Karbon turşuları mürəkkəb efirlərinin hidrolizi turşu və ya qələvi məhlullarının, qələvilərin su-spirit məhlullarının köməkliyi ilə, fermentlərin (esterazalar) və xüsusi katalizatorların iştirakı ilə aparıla bilər. Adətən mürəkkəb efirlər qələvilərə nisbətən turşu iştirakı ilə çətin hidroliz olunur. Turşulara nisbətən qələvilərlə hidroliz çox asan gedir və laboratoriyaya təcrübələrində istifadə olunur.

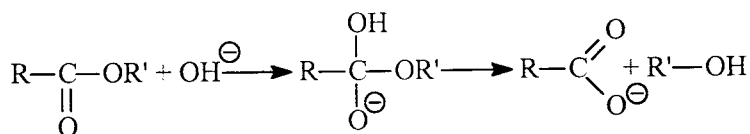
Mürəkkəb efirlərin hidroliz sürəti asil və spirt radikallarının quruluşlarından asılıdır. Ən asan əmələ gələn mürəkkəb efirlər,

tez də sabunlaşa bilirlər. Yüksək dissosiasiyalı turşulardan əmələ gəlmiş mürəkkəb efirlər daha davamlıdır. Etilqarışqa efiri, qlikol turşusunun metil və etil efirləri otaq temperaturunda hidroliz olunur.

Hidrolizin sürəti xeyli dərəcədə turşunun quruluşundan asılıdır. Məsələn, su molekulunun karbonil qrupu karbon atomuna hücumu sterik maneələrə (fəza çətinliyi) görə çətinləşdiyi üçün trimetilsirkə və 2,6-dimetilbenzoy turşularının efirləri hidrolizə çətin uğrayırlar.

Turş hidrolizdə birli spirtlərin mürəkkəb efirləri, ikili spirtlərə nisbətən asan, üçlü spirtlərin efirləri isə daha asan hidroliz olunur. Hidrolizi aparmaq üçün bərabər həcmdə qatı sulfat turşusu və su götürülməklə məhlul hazırlanır.

Karbon turşuları efirlərinin hidrolizində, adətən qələvi ekvivalent molekulyar miqdarda istifadə edilir. Qələvi hidrolizinin mexanizmi aşağıdakı kimi ehtimal edilir:



Sxemin düzgünlüyü onunla təsdiq olunur ki, optiki fəal spirt qalığı R olan mürəkkəb efinin hidrolizi, qalığın R optik konfigurasiyasının saxlanılması ilə gedir. Lakin karbon turşuları efirlərinin ^{18}O izotop oksigenə malik su ilə qələvi hidrolizində ^{18}O oksigen olmayan spirt əmələ gəlir.

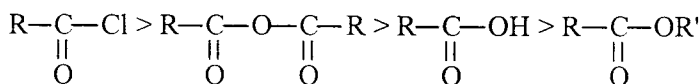
Qələvi hidrolizi dönən deyildir. Bu zaman karbon turşuları deyil, onların anionları əmələ gəlir.

Qeyd etmək lazımdır ki, üçlü spirtlərin mürəkkəb efirləri turş mühitə nisbətən qələvi mühitdə daha çətin hidroliz olunur.

Suda çətin həll olan mürəkkəb efirlər kalium hidroksidin spirtli məhlulunda asan hidroliz olunurlar. Qələvi mühitdə hidroliz mürəkkəb efirlərin miqdarı analizində tətbiq olunur.

Turşu anhidridi və xloranhidridlərinin fenol və spirtlərə təsiri ilə mürəkkəb efirlərin alınması. Fenol və spirtlərin asilləşməsi

Turşu anhidrid və xloranhidridləri turşulara nisbətən daha qüvvətli asilləşdirici amillərdir. Bu onunla izah olunur ki, bu birləşmələrin karbonil qrupunda karbon atomu yükünün müsbətliyi karbon turşularına nisbətən çoxdur. Həmçinin turşu anhidridlərinə nisbətən xloranhidridlərdə daha çoxdur. Qeyd etmək lazımdır ki, mürəkkəb efirlərdə karbonil qrupunun karbon atomunda müsbət yükün miqdarı, uyğun turşulara nisbətən azdır. Bununla əlaqədar olaraq turşu törəmələrini karbonil qrupunun karbon atomlarında müsbət yükün miqdarının azalmasına görə aşağıdakı sıra ilə yerləşdirmək olar:



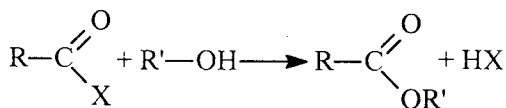
Efirləşmə çətin getdikdə və ya getməyən hallarda turşu anhidridləri tətbiq olunur. Bu hal o vaxt baş verə bilər ki, ya karbon turşusu az reaksiya qabiliyyətli olsun, yaxud davamlı olmasın, yaxud da efirləşmə şəraitində uyğun spirt davamlı olmasın.

Aromatik turşuların mürəkkəb efirlərini qələvilərin spirt su məhlulu, yaxud fenollarla uyğun turşuların xloranhidridlərinin otaq temperaturunda təsiri ilə almaq olar (Şotten-Bauman üsulu).

Asilləşməni piridin məhlulunda həm alifatik və həm də aromatik turşuların anhidrid və xloranhidridləri ilə aparmaq əlverişlidir. Bu üsullarla asilləşmə yüksək çıxımla gedə bilər.

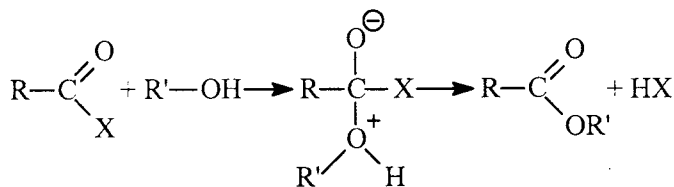
Turşu xloranhidridlərinin spirtlər və fenollarla qarşılıqlı təsiri soda, yaxud potaşın iştirakı ilə (Klayzen üsulu), bəzən də susuz həlledicilər mühitində aparılır.

Turşu anhidridləri və xloranhidridlərinin spirtlərlə reaksiyaları aşağıdakı sxem ilə ifadə oluna bilər:

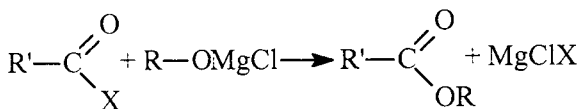
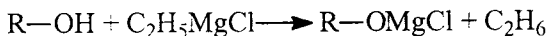


Spiirtlər və fenollar xloranhidrlərə nisbətən turşu anhidridləri ilə yavaş reaksiyaya girirlər. Reaksiyanı sürətləndirmək üçün ya natrium-asetat, ya da az miqdarda sulfat turşusu əlavə etmək olar. Natrium-asetat qlükozanı sirkə anhidridi ilə asiləşdirdikdə istifadə edilir.

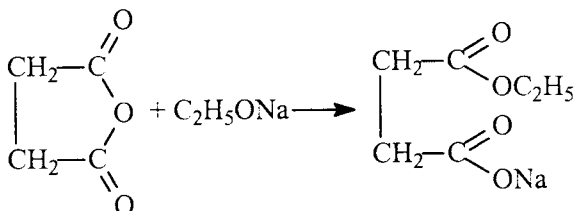
Turşu anhidridlərindən ən çox təcrübi əhəmiyyətə malik olanı sirkə anhidrididir. Spiirtlərin turşu anhidridləri və xloranhidridləri ilə asilləşməsi mexanizmi turşularla efirləşməsi mexanizminə oxşayır və aşağıdakı sxem ilə ifadə olunur:



Bəzi mürəkkəb efirləri və xüsusilə, üçlüspirtərin mürəkkəb efirlərini turşu anhidridlərinin və xloranhidridlərinin alkoholyatlara təsiri ilə alırlar. Xüsusilə, maqnezium-alkoholyata (ROMgCl) təsir etməklə:

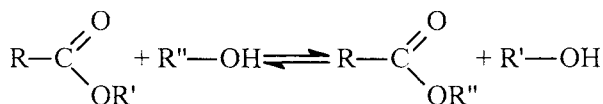


İkiəsəli turşuların mürəkkəb efirlərini almaq üçün natrium alkoholyat tətbiq edilir:



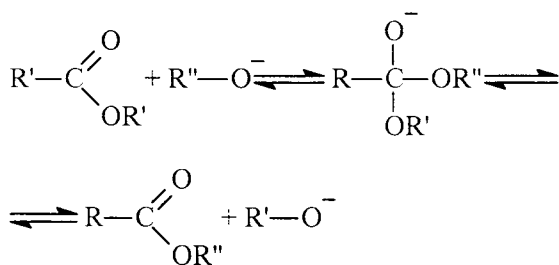
Pereefirləşmə (yenidən efirləşmə) yaxud alkoholiz

Alkoholiz mürəkkəb efirlərdə bir spirt qrupunun başqa spirt qurupu ilə əvəz olunmasından ibarətdir və göstərilən sxemlə gedir:



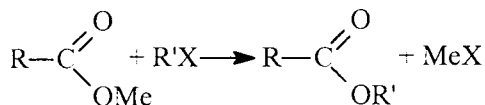
Reaksiya dönərdir və qızdırılmaqla aparılır. O mineral turşularla katalizə olunur. Az miqdarda uyğun spirt alkoholyatının iştirakı da alkoholiz prosesini sürətləndirir. Bu üsulla asetosirkə efirindən asetosirkə turşusunun izobutil efiri alınır (davamsızlığına görə asetosirkə turşusunu bilavasitə efirləşdirmək çətindir).

Alkoholyatların iştirakı ilə alkoholiz aparılması zamanı pereefirləşmə mexanizmi qələvi hidroliz mexanizminə oxşardır:



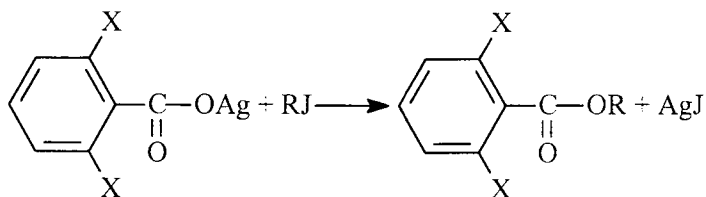
Pereefirləşmə reaksiyası polimer mürəkkəb efirlərin, o cümlədən, ikiəsaslı turşuların və qlikolların alınmasında istifadə olunur.

Karbon turşularının natrium, yaxud gümüş duzlarının halogenkillərə təsiri ilə mürəkkəb efirlərin alınması



o-Əvəzli benzoy turşularının efirləşməsi çox çətinliklə gedir,

belə ki, əvəzləyicilər turşunun karbonil qrupunun karbon atomuna spirt molekulunun hücum etməsinə fəza maneçiliyi törədir. Belə hallarda uyğun turşuların gümüş duzları və halogenalkillərdən mürəkkəb efirlər asan alınır, çünki halogenalkil kationu karboksil qrupunun karbon atomuna deyil, ekranlaşmamış oksigen atomuna hücum edir:

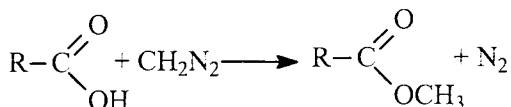


Bu üsullardan karboksil qrupu üçlü karbon atomunda yerləşən turşuların mürəkkəb efirlərinin alınmasında da istifadə olunur. Gümüş duzları əvəzinə daha ucuz natrium və kalium duzları da götürmək olar. Reaksiyanı həlledicilərdə (benzol, toluol, efir, xloroform, sirkə turşusu), yaxud həlledicisiz, bilavasitə uyğun duzlara artıqlaması ilə halogenalkillərlə təsir etməklə aparmaq olar. Nəmlik daxil olmadan reaksiya qızdırmaqla aparılır.

Metil və etil efirlərini almaq üçün halogenalkil əvəzinə dimeetil- və dietilsulfat götürülür. Bu zaman reaksiyaya ancaq bir alkil qrupu daxil olur. ***Dimetil- və dietilsulfatla işləyən zaman yadda saxlamaq lazımdır ki, hər iki birləşmə çox zəhərlidir və onlarla ehtiyatlı olmaq lazımdır!***

Diazometan üsulu ilə efirlərin alınması

Karbon turşularını təsirsiz həlledici mühitində diazometanla metilləşdirmək olur:



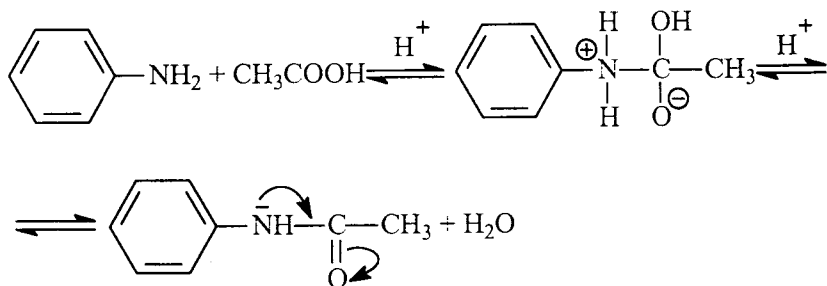
Bu üsul adi şəraitdə efirləşməyən turşuların metil efirini al-

maq üçün yararlıdır. Diazometan nəinki adi halda, hətta həlledicidə belə partlaya bilər. Qızdıranda partlayış daha tez baş verə bilər. Ona görə də diazometanla işləyərkən ehtiyatlı olmaq lazımdır. Həlledici kimi spirt, benzol, petroleum efiri və s. tətbiq olunur. Diazometanın köməkliyi ilə nəinki karbon turşularını, hətta fenolları da metilləşdirmək olur. Spirtlər və həmçinin aminlər diazometanla demək olar ki, metilləşmirlər.

Aminlərin asilləşməsi

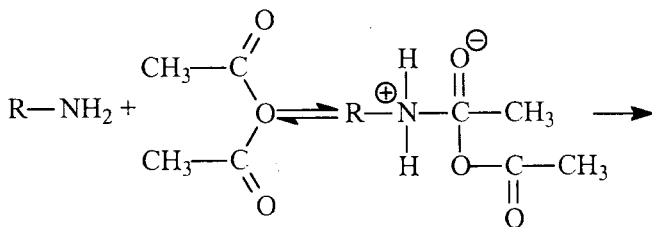
Aminləşmə agenti kimi turşular, turşu anhidridi və xloranhidridləri, bəzi hallarda efirlər və amidlər də ola bilərlər. Aminlərin formilləşməsi üçün qarışqa turşusundan, asetilləşməsi üçün sirkə turşusu, onun anhidridi və ketəndən istifadə olunur. Benziləşmə benzoilxloridlə aparılır.

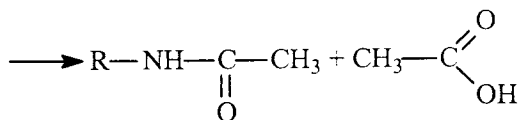
Turşu ilə asetilləşmə mexanizmini asetanilidin əmələ gəlməsi misalında göstərmək olar:



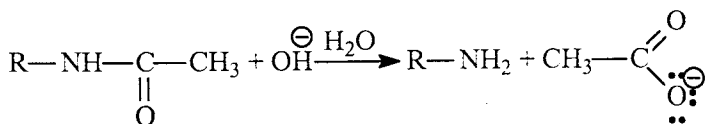
Reaksiya dönəndir və protonla katalizə olunur.

Sirkə anhidridi ilə asilləşmə aşağıdakı sxem üzrə gedir:

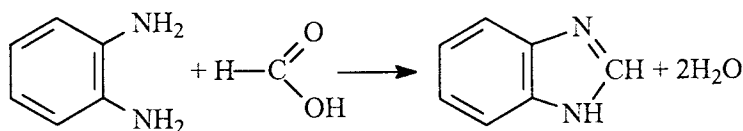




Amidlərin hidrolizi nəinki turş mühitdə, hətta qələvi mühitdə də baş verir:



o-Diaminlərin asilləşməsi zamanı heterotsiklik birləşmələr əmələ gəlir:



KOLLOKVIUM ÜÇÜN SUALLAR

Hidroliz və hidratlaşma anlayışları. İkiqat və üçqat rabitəli birləşmələrin hidratlaşması. Hidratlaşmada katalizatorun rolu. Kuçerov reaksiyası. Nitrillərin hidratlaşması. Qələvi və turş mühitdə hidratlaşma. Reaksiya mexanizmləri.

Dehidratlaşma anlayışı. Homogen və heterogen dehidratlaşma. Zaytsev qaydası. Molekul daxili və molekullararası dehidratlaşma. Qlikolların və pinakonların dehidratlaşması.

Sadə və mürəkkəb efirlər. Efirləşmə reaksiyası. Reaksiya mexanizmi. Mühitdən (qələvi, turş) asılı olaraq mürəkkəb efirlərin hidroliz mexanizmləri.

Asilləşmə, perefirləşmə, alkoholiz, diazometan üsulu.

LABORATORIYA İŞLƏRİ

Asetilen karbohidrogenlərinin hidratlaşması

Reaktivlər:

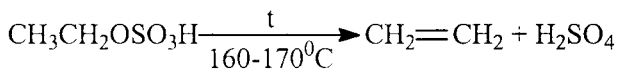
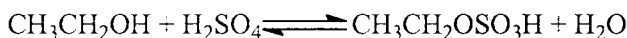
setilen 0,5 mol,
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,84$) 5 ml,
civə 2-sulfat 5 q.

Avadanlıqlar:

500 ml-li üçboğazlı kolba,
mexaniki qarışdırıcı,
Libix soyuducusu,
damcı qıfı,
distillə cihazı.

Qarışdırıcı və əkssoyuduculu 500 ml-lik üçboğazlı kolbaya 5 ml qatı sulfat turşusu, 5 q civə 2-sulfat və 200 ml su tökülür. Reaksiya qarışığı 60°C -yə qədər qızdırılır və yarım saat müddətində yaxşı qarışdırılmaqla 0,5 mol asetilen verilir. Qarışdırma $60-80^{\circ}\text{C}$ -də daha 3 saat davam etdirilir. Sonra reaksiya kütləsi buz əlavə edilməklə parçalanır və bir neçə dəfə efirle ekstraksiya olunur. Efir ekstraktı natrium-xlorid duzunun doymuş məhlulu ilə yuyulur və natrium-sulfat duzu üzərində qurudulur. Efir qovulduqdan sonra keton distillə edilir.

Etilen



Reaktivlər:

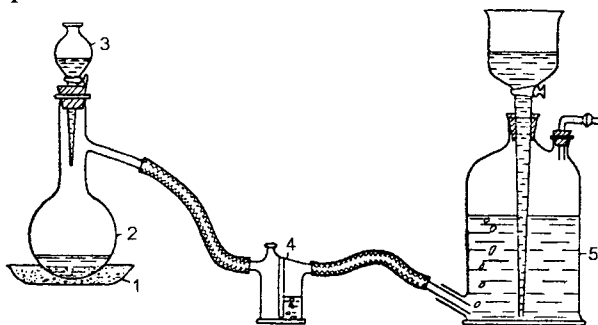
etil spirti 58,5 q,
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,84$) 83,3 ml,
kvars qumu və ya alüminium-sulfat 20 q.
NaOH məhlulu,
brom.

Avadanlıqlar:

1 litrik Vürs kolbası,
ayırıcı qıf,
termometr,
Tişenko qabı,
qazometr.

Damcı qıfı və termometrlə təchiz edilmiş bir litrlik Vürs kolbasına 8,5 q (10 ml) etil spirtindən və 50 q (18,5 ml) qatı sulfat turşusundan ibarət təzə hazırlanmış qarışığı tökülür və üzərinə

20 q kvars qumu və ya susuz alüminium-sulfat duzu əlavə edilir (şək. 63). 50 q (63,3 ml) etil spirti və 100 q (55 ml) qatı sulfat turşusu qarışığı damcı qıfına doldurulur. Vürs kolbası azbest toru üzərində ehtiyatla 160°C-yə qədər qızdırılır (termometrın ucu reaksiya qarışığı içərisində olmalıdır). Sonra Vürs kolbası rezin boru ilə Tişenko qabı və qazometrlə birləşdirilir. Etilen çıxmağa başlayan kimi damcı qıfından spirt və sulfat turşusu qarışığı verilməyə başlanılır. Bu zaman temperatur 160°C-də saxlanılmalıdır. Reaksiya elə sürətlə getməlidir ki, ayrılan etilen reaksiya kütləsini şiddətlə köpükləndirməsin.

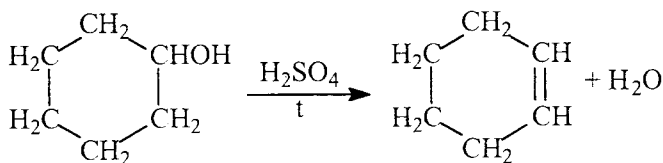


Şəkil 63. Etilenin alınması üçün cihaz:

- 1) qum hamamı; 2) Vürs kolbası; 3) damcı qıfı;
4) Tişenko şüşə qabı natrium hidroksidi ilə birlikdə; 5) qazometr.

Etilenin təmizlənməsi üçün (spirt və efirdən) onu içərisində 4 n. natrium hidroksid məhlulu olan Tişenko qabı ilə birləşdirirlər. Sonra qaz qazometrə daxil olur və orada toplanır.

Tsikloheksen



Reaktivlər:

tsikloheksanol 50 q (53 ml),
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 1,7 ml,
natrium-xlorid.

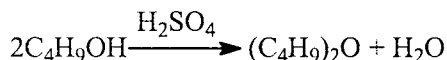
Avadanlıqlar:

100 ml-lik Vürs kolbası,
soyuducu,
fraksiyalı distillə üçün qurğu,
ayırıcı qıf.

Libix soyuducusu ilə birləşdirilmiş Vürs kolbasına 50 q tsikloheksanol və 1,7 ml sulfat turşusu tökülür və yağ hamamında qızdırılır (hamamda temperatur 130-140° C olmalıdır).

Əmələ gəlmiş tsikloheksen 3-4 saat müddətində distillə edilir. Distillat natrium-xloridlə doydurulur, ayırıcı qıfda tsikloheksen ayrılır, kalsium-xlorid üzərində qurudulur və fraksiyalı distillə edilir. Təmiz tsikloheksenin qaynama temperaturu 84° C-dir Çıxım 30-32 q.

Alınmış məhsulla bromlu su və kalium-permanqanatla keyfiyyət reaksiyası aparmaq olar.

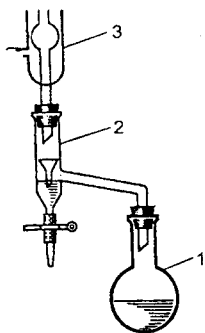
Dibutil efiri**Reaktivlər:**

n-butil spirti 20 q (24,7 ml),
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 5,2 q (2,8 ml),
kalsium-xlorid.

Avadanlıqlar:

100 ml həcmli yumrudib kolba,
soyuducu,
suayırıcı,
ölçülü silindr,
fraksiyalı distillə üçün cihaz,
termometr.

Suayırıcı və əkssoyuducu ilə təchiz olunmuş tutumu 100 ml olan yumrudib kolbaya (şək. 64) 20 q n-butil spirti və qarışdırmaqla 2,8 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Sonra qarışıq ehtiyatla qızdırmaqla qaynadılır. 3-3,5 saatdan sonra ayrılmış suyun miqdarı ölçülür. Tənliyə uyğun miqdarda su ayrılmış olduqda qızdırma dayandırılır. Reaksiya kütləsi soyudulur. Soyutmaq və qarışdırmaqla 12 ml 3 n. natrium hidroksid məhlulu əlavə edilir və ayırıcı qıfa keçirilir. Əvvəlcə qələvi məhlulu (işlənmiş su qələvi



Şəkil 64. Reaksiya qarışığından suyu çıxarmaq üçün cihaz:

1) kolba; 2) tutucu; 3) soyuducu.

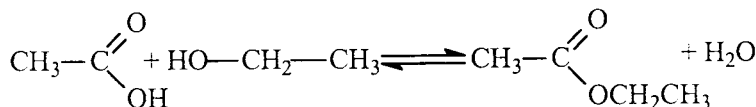
qovulduqda partayış verə bilər.

reaksiya göstərənə kimi), sonra 15 ml su və 12 ml doymuş kalsium-xlorid məhlulu ilə yuyulur.

Alınmış məhsul kalsium-xlorid üzərində qurudulur və qırıqlı filtr kağızında süzülərək distillə kolbasına yığılır. Hündür defleqmatorlu kolbada distillə edilir və 135⁰ C-də qaynayan fraksiya toplanır. Sonra qarışıq soyudularaq hündür defleqmator qisası ilə əvəz edilir və 140-142⁰ C-də qaynayan fraksiya toplanır. Çıxım 10 qrama yaxın olur.

Efirləri axıra kimi qovmaq olmaz, çünki onların tərkibində peroksidlər də olur ki, onlar da axıra kimi

Etilsirkə efiri



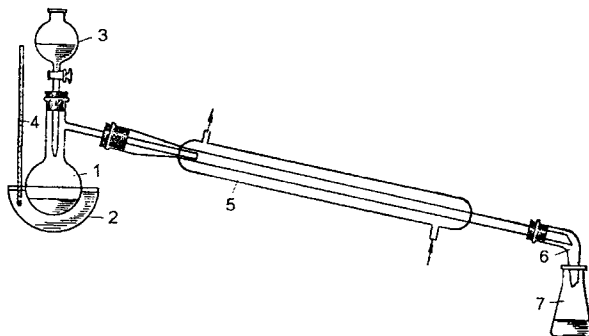
Reaktivlər:

etil spirti 35,5 q (45 ml),
buzlu sirkə turşusu 42 q (40 ml),
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$) 5 ml.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik Vürs kolbası,
damcı qığı,
soyuducu,
distillə cihazı,
ayırıcı qıf,
termometr.

Damcı qığı və Libix soyuducusu ilə təchiz edilmiş (şək. 65) Vürs kolbasına 5 ml etil spirti və 5 ml qatı sulfat turşusu tökülür və yağ hamamında 140⁰ C-yə qədər qızdırılır (hamamın temperaturu). Həmin temperatura çatdıqdan sonra ehtiyatla damcı qığından 40 ml buzlu sirkə turşusu və 40 ml spirt qarışığı elə sürətlə verilir ki, əmələ cəlmiş etilsirkə efiri distilləsi sürətinə bərabər olsun.



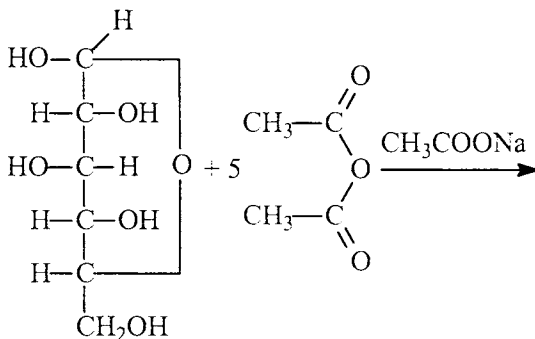
Şəkil 65. Etilsirkə efirinin alınması üçün cihaz:

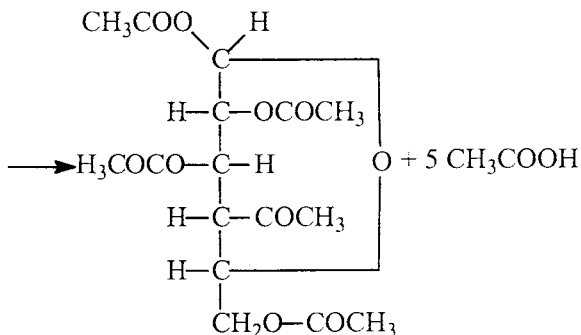
- 1) Vürs kolbası; 2) yağ hamamı; 3) damcı qıfı; 4) termometr;
5) soyuducu; 6) alonj; 7) qəbuledici.

Reaksiya qurtardıqdan sonra qəbuledicidəki distillat ayırıcı qıfa keçirilərək sirkə turşusundan azad edilmək üçün soda məhlulu ilə yuyulur (lakmusla yoxlamaq).

Efir təbəqəsi ayrılır və reaksiyaya girməmiş spirtdən təmizlənmək üçün doymuş kalsium-xlorid məhlulu ilə birlikdə çalxalanır (birli spirtlər kalsium-xloridlə etil-sirkə efirində həll olmayan kristallik molekulyar birləşmə $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ əmələ gətirirlər). Efir təbəqəsi sudan ayrılır və susuz natrium-sulfat üzərində qurudulur. Distillə Vürs kolbasında aparılır. Çıxım 40 qrama yaxın olur.

β -Pentaasetilqlükoza





Reaktivlər:

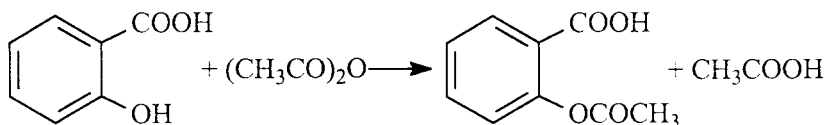
susuz qlükoza 1 q,
sirkə anhidridi 5 q (4,6 ml),
natrium-asetat 0,5 q.

Avadanlıqlar:

25 ml-lik yumrudib kolba,
kürəcikli soyuducu,
kalsium-xloridli boru,
50 ml-lik stəkan,
«mikrosorucu».

1 q narın əzilmiş susuz qlükoza 0,5 q susuz natrium-asetatla qarışdırılıb yumrudib kolbaya yerləşdirilir və üzərinə 5 q sirkə anhidridi əlavə edilir. Kolba kalsium-xloridli boru ilə təchiz edilmiş kürəcikli soyuducu ilə birləşdirilir və qaynar su hamamında 1,5 saat müddətində qızdırılır. Bundan sonra maye qarışdırılmaqla içərisində 35-40 ml buzlu su olan stəkana əlavə edilir. Suyun altında çökmüş ağ kütlə şüşə çubuqla xırdalanaraq 1-1,5 saat sakit halda saxlanılır ki, sirkə anhidridi tamamilə ayrılсын. Sonra kristallik kütlə «mikrosorucuda» süzülür və etil spirtində kristallaşdırılır (8-10 ml). Çıxım 1,7-1,9 q. Ərimə temperaturu 131-132°C-dir.

Asetilsalisil turşusu



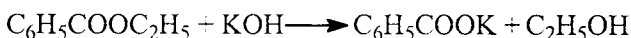
Reaktivlər:

salisil turşusu 2,5 q,
sirkə anhidridi 3,8 q (3,6 ml),
sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,83$).

Avadanlıqlar:

50 ml-lik yastıdib kolba,
100 ml-lik stəkan,
«mikrosorucu».

Yastıdib kolbaya 2,5 q salisil turşusu, 3,8 q (3,6 ml) sirkə anhidridi və 2-3 damcı qatı sulfat turşusu tökülür. Qarışıq diqqətlə qarışdırılır və su hamamında 60°C-də 20 dəqiqə qızdırılır. Sonra maye bir neçə vaxt qarışdırılmaqla soyudulur. Soyuduqdan sonra maye 40 ml suyun üzərinə tökülür. Çökmüş asetilsalisil turşusu «mikrosorucuda» süzülür. Alınmış məhsul durulaşdırılmış sirkə turşusunda (1:1) kristallaşdırılır. Ərimə temperaturu 136-137°C-dir. Çıxım 3,2 q.

Benzoyetil efirinin hidrolizi**Reaktivlər:**

Benzoyetil efiri 2,1 q (2 ml),
kalium hidroksid 0,8 q,
dietilenqlikol 6,7 q (6 ml).

Avadanlıqlar:

50 ml-lik yumrudib kolba,
Libix soyuducusu,
yan borulu keçid,
«mikrosorucu»,
termometr.

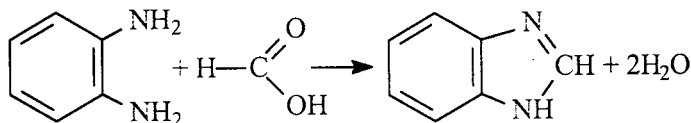
Yumrudib kolbaya 6 ml dietilenqlikol, 16 damcı distillə suyu və 0,8 q KOH tökülür. Kolba soyuducu ilə birləşdirilib su hamamında KOH tam həll olunmasına kimi qızdırılır. Sonra soyudularaq 2 ml benzoy turşusunun etil efiri əlavə edilir və qum hamamında əkssoyuducu ilə 30 dəqiqə qızdırılır. Bundan sonra reaksiya qarışığı yenidən soyudulur və 10 ml distillə suyu əlavə edilərək su-spit qarışığı qovulur. Qovulma 80°C-dən yuxarı qalxdıqda dayandırılır. Distillat sınaq şüşəsinə toplanır.

Spiritin təyini. Spirt yodoform təcrübəsi ilə yoxlanılır. Distillata 5 ml 10%-li kalium-yodid məhlulu və sonra isə 5 ml natriumhipoxlorit məhlulu əlavə edilir. Qarışıq ehtiyatla 2 dəqiqə qızdırılır. Əmələ gəlmiş yodoform etil spirtinin olduğunu göstərir. CHJ_3

-ün sarı kristalları xarakterik iyə malikdir.

Benzoy turşusunun ayrılması. Distillə kolbasında qalmış qa-lığın üzərinə çöküntü əmələ gəlməsi dayanana kimi duru HCl turşusu əlavə edilir. Benzoy turşusu süzülür və qaynar suda kristallaşdırılır. Ayrılmış kristallar süzülür və soyuq su ilə yuyulduqdan sonra qurudulur. Ərimə temperaturu 122,5°C-dir.

Benzimidazol



Reaktivlər:

o-fenilendiamin 1,8 q,
qarışqa turşusu,
40%-li məhlul 3,5 ml,
natrium hidroksid,
məhlul (8 ml suda 0,8 q).

Avadanlıqlar:

50 ml-lik yumrudib kolba,
soyuducu,
2 ədəd 100 ml-lik stəkan,
«mikrosorucu»,
qıf.

Yumrudib kolbada 1,8 q o-fenilendiamin və 3,5 ml 40%-li qarışqa turşusu məhlulu qarışdırılır. Qarışq 30 dəqiqə müddətində qaynar su hamamında qızdırılır. Bu zaman eyni cinsli qarışq əmələ gəlir. Soyutmaqla reaksiya kütləsi üzərinə qarışdırmaqla ehtiyatla lakmus üzərində zəif qələvi reaksiyası verənə qədər natrium hidroksid məhlulu əlavə edilir. Çökmüş benzimidazol «mikrosorucu» ilə süzülür və qurudulur. Çıxım 1,6 q.

Benzimidazolu təmizləmək üçün 40 ml qaynar suda həll edilir və 0,1 q aktiv kömürlə 10-15 dəqiqə qaynadılır. Qaynar məhlul qırıqlı filtr kağızından süzülür. Soyuduqda benzimidazol iynəvari, rəngsiz kristal halında çökür və süzülür. Ərimə temperaturu 170°C-dir. Çıxım 1,3 q.

Kondensləmə reaksiyaları

Kondensləmə reaksiyası dedikdə, çox hallarda H₂O, HCl, NH₃ və s. molekullarının ayrılması ilə müşayiət olunan yeni kar-

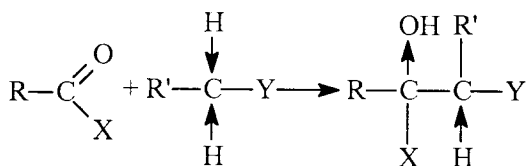
bon-karbon rabitəsinin əmələ gəlməsi prosesi başa düşülür. Bu proses molekulası və həmçinin molekul daxili ola bilər. Kondensləşmə reaksiyası turşu və əsasi katalizatorların iştirakı ilə gedə bilər.

Əsasi katalizatorların iştirakı ilə gedən kondensləşmə reaksiyaları

Kondensləşmənin ən mühüm növlərindən biri karbonil qruplu birləşmələrin (karbonil komponent), metil, metilen və metin (CH_3 , CH_2 , CH) qruplarında mütəhərrik hidrogen atomu olan birləşmələrlə (metilenli komponent) kondensləşməsidir.

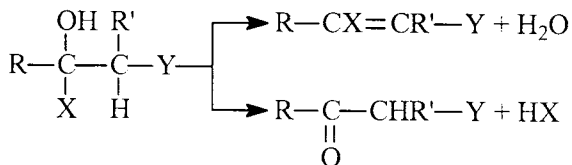
Karbonilli komponentlər kimi alifatik və aromatik sıranın aldehid və ketonları, mürəkkəb efirlər tətbiq edilir. Karbonilli birləşmələrdə və həmçinin nitrillərdə mütəhərrik hidrogen atomu α -karbon atomlarında, nitrobirləşmələrdə isə nitro qrupla birləmiş karbon atomlarında olur.

Bu növ kondensləşmə aşağıdakı sxemlə baş verir.



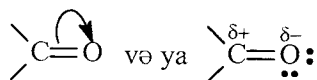
burada $\text{X} = \text{H}, \text{R}, \text{OR}$; $\text{Y} = -\text{C}(=\text{O})\text{H}$, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$, NO_2 , CN

Quruluşundan asılı olaraq kondensləşmə məhsulları su, spirt və s. maddələr iki cür ayrılabilir:

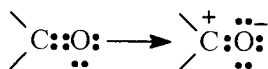


Karbonil qrupunun reaksiya qabiliyyəti, onun polyarlığına (oksigenin mənfi induksiya effekti təsiri nəticəsində) və asan polyar-

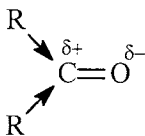
laşmasına əsaslanır. Karbonil qrupunda karbon və oksigen arasında π -rabitənin qismən polyarlaşması baş verir. Bunu aşağıdakı formullarda aydın görmək olar:



İkiqat rabitənin elektronları, hətta kənar reagentlərin təsiri altında olmayanda belə qismən meyl etmiş olurlar (statik elektron meylləşməsi). Tam elektron meylləşməsi ancaq kimyəvi reaksiya zamanı reagentin elektrik sahəsi təsirindən baş verir. Bu zaman ikiqat rabitəni əmələ gətirən elektron cütlərindən biri elə meyl edir ki, tamamilə oksigenə aid olur. Oksigen atomu elektronlarla təmamlanmış oktetə və mənfi yükə, karbon atomu isə altı elektrona və müsbət yükə malik olur:

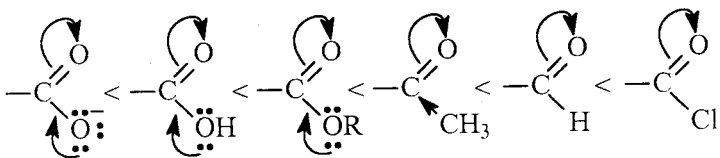


Karbonil qrupu ilə əlaqəli olan müxtəlif əvəzləyicilər elektron dəfədicisi və ya elektron cəzbedici olmasından asılı olaraq karbon atomunda elektron sıxlığını artırır və ya azalda bilər. Elektron dəfədicisi əvəzləyicilər R (alkillər) karbonil qrupunu karbon atomunda elektron sıxlığının artması hesabına, keçid halın davamlılığını azaldaraq birləşmə reaksiyasını yavaşdırırlar:



Elektron cəzbedici əvəzləyicilər (xlor və s.) bunun əksinə təsirlər. Buradan aydındır ki, nəyə görə ketonlar aldehidlərdən az reaksiyaya qabildirlər və qarışıqda aldehidin əvəzinə daha çox reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdir.

Müxtəlif karbonilli birləşmələri reaksiyaya girməyə görə aşağıdakı sıra ilə yerləşdirmək olar:



Karbon turşusu anionu halında karbonil karbonunun kəsrli müsbət yükünün kompensasiyası maksimuma çatmışdır və ona görə də hec bir karbonil reaksiyası vermir. Turşu halogenanhidridləri və aldehidlər isə əksinə, daha çox reaksiya qabili birləşmələrdir (halogenlər mənfi induktiv effekte malikdirlər, hidrogenin induktiv effekti isə sifra bərabərdir).

Aldehid və ketonların kondensləşmə reaksiyalarına ehtiva birləşmə reaksiyaları aiddir ki, karbonil qruplu birləşmə (karbonilli komponent), tərkibində CH, CH₂ və ya CH₃ qruplar olan maddələrlə (metilenli komponentlə) reaksiyaya girir. Bu zaman yeni C-C rabitəsi yaranır.

Metilenli komponentlər o maddələri ola bilər ki, onların tərkibində qonşu aktivləşdirici qrupların təsiri nəticəsində yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik CH, CH₂ və ya CH₃ qruplar olsun, CH-, CH₂- və ya CH₃ qrupların turşuluğunu artıran aktivləşdirici CO, COOH, COOC₂H₅, CN qruplarıdır.

Aldol və kroton kondensləşməsi. Kondensləşmə reaksiyaları növlərindən biri də eyni və ya müxtəlif molekuldu alifatik sıra aldehidlərinin bir-birilə kondensləşməsidir. Məsələn, duru qələvi məhlulu təsirindən sirkə aldehidi aşağıdakı çevrilməyə məruz qalır:



aldol (β -oksiağ aldehidi)

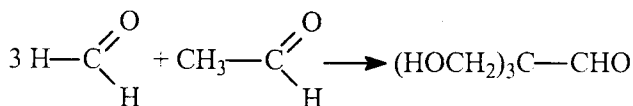
əsir
nisbə
lər içəri-
r.
mə qabiliyyə

övü aldol kondensləşməsi adlanır. r molekul su ayıraraq doymamış alək temperatur və ya qatı qələvi məh-

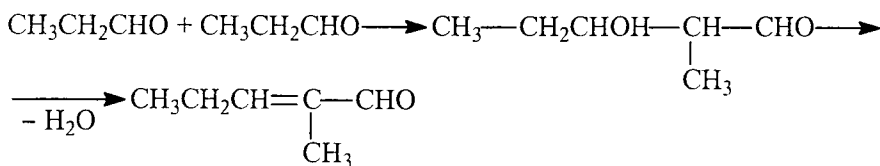


Su ayrılması ilə iki molekul aldehidin kondensləşməsi və doymamış aldehid əmələ gəlməsi kroton kondensləşməsi adlanır. Bu adlanma asetaldehidin kondensləşməsi zamanı əmələ gələn doymamış aldehidə uyğun olaraq verilmişdir.

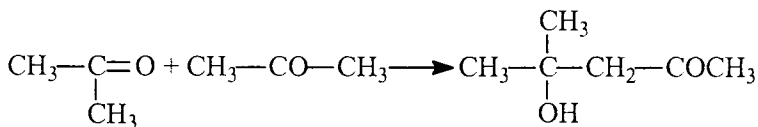
Formaldehid yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olduğuna görə (potaş iştirakı ilə) sirkə aldehid ilə reaksiyaya girdikdə CH_3 -qrupunun bütün üç hidrogen atomu reaksiyaya daxil olur:



Sirkə aldehidinin homoloqları kondensləşmə zamanı adi al-dol və kroton tipli məhsullar əmələ gətirirlər:

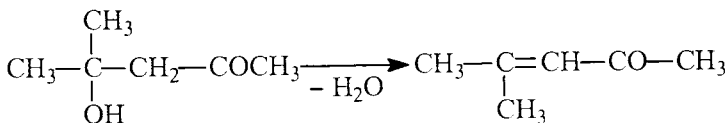


Qələvi mühitdə aldol kondensləşməsinə ketonlar da girə bilər. Məsələn, iki molekul aseton dan diaseton spirti (ketospirt) əmələ gəlir:



Bu zaman alınan spirtin miqdarı 5%-dən yuxarı olmur. Diaseton spirtinin çıxımını artırmaq üçün alınan məhsulu reaksiya mühitindən çıxarmaqla artırmaq olar.

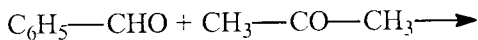
Diaseton spirti az miqdarda turşu ilə qızdırıldıqda bir molekul su ayrılaraq mezitil oksidinə çevrilir:



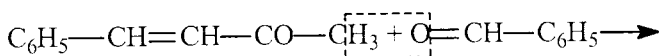
Metil oksidi

Aldehid və keton qarışıqlarının kondensləşməsi zamanı aldehidlərin daha aktiv olan karbonil qrupu (alkil radikalları elektrodonor xassəyə malikdirlər, onların təsirindən ketonun karbonil karbonunun elektrophil qabiliyyəti azalır) reaksiyaya girir, ketonlar isə hidrogen atomları donorları olurlar.

Kroton kondensləşməsinin istisna halı aromatik aldehidlərin (qələvi katalizatorların iştirakı ilə) aldehidlər və alifatik və ya alkilaromatik sıraların ketonları ilə kondensləşməsidir (Klayzen-Şmidt reaksiyası). Benzaldehidin asetonla qarşılıqlı təsiri zamanı kondensləşmə həm bir, həm də iki metil qruplarının iştirakı ilə gedə bilər:

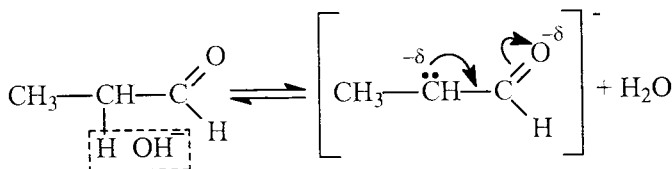


Benzalaseton

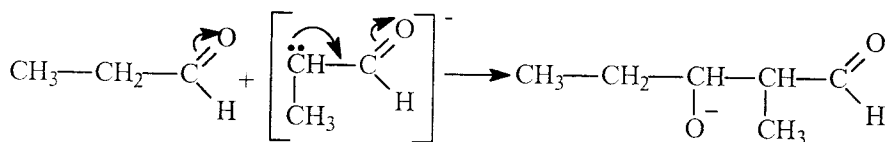


Dibenzalaseton

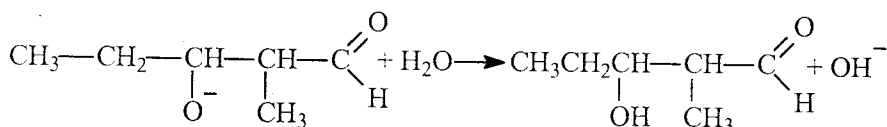
Qələvilərin katalitik təsiri onunla əlaqədardır ki, OH ionu aldehid və ya ketondan mütəhərrik hidrogen atomu qoparmaqla üzvi anionun yaranmasına səbəb olur:



Əmələ gəlmiş anion ikinci aldehid molekulu ilə reaksiyaya girərək müsbət yüklənmiş karbon atomu ilə birləşir və nəticədə aldol anionu yaranır:

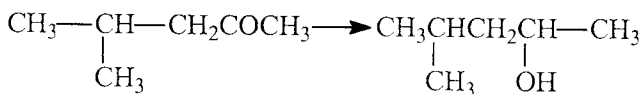
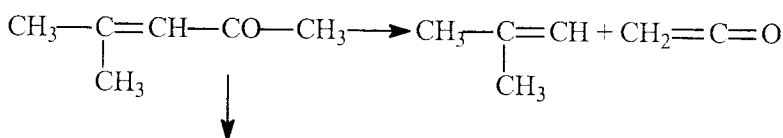
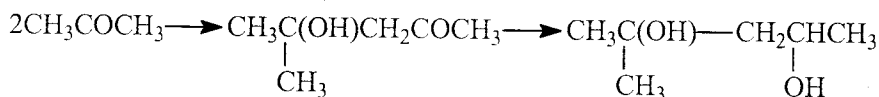


Aldol anionu isə su ilə reaksiyaya girərək β -oksiallehidə çevrilir və bu zaman hidrosil ionu regenerasiya olunur:



Aldehid və ketonların kondensləşməsi üzvi sintezin bir neçə mühüm məhsullarının alınmasında geniş tətbiq edilir. Məsələn, sirkə aldehidindən kroton aldehidi alınır və reduksiya olunaraq butil spirtinə çevrilir. Butil spirti və onun törəmələri isə həlledici və plastifikator kimi tətbiq edirlər.

Asetondan aşağıdakı məhsulları almaq olar:

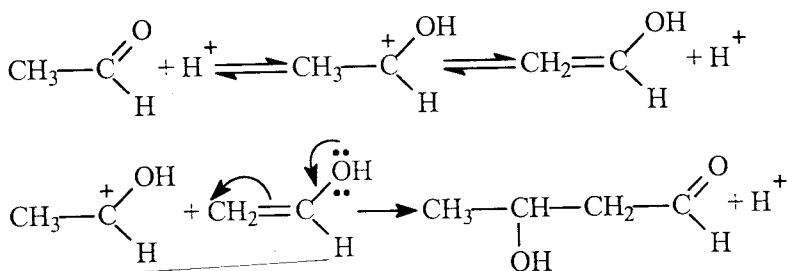


Diaseton spirti karbonil qrupunun spirtə

zamanı həlledici və plastifikator olan mürəkkəb efirlərin alınmasında geniş tətbiq olunan qlikol – 4-metil-2-pentanol əmələ gəlir.

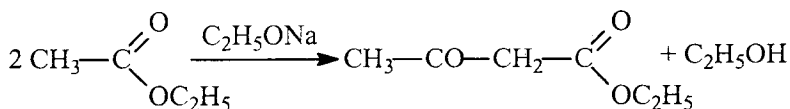
Diaseton spirtinin dehidratlaşmasından mezitil oksidi alınır, bu isə metilizobutilketon və ya metilizobutilkarbinola qədər reduksiya olunur. Metilizobutilketon laklar və boyalar üçün qiymətli həlledicidir. Bu ketonun köməyi ilə köhnə laklı-boyalı örtükləri götürmək olur. O həmçinin neft məhsullarının deparafinləşməsi üçün də istifadə edilir. Metilizobutilkarbinol həm həlledici, həm də filizlərin flotasiyası zamanı köpük əmələgətirici kimi tətbiq edilir. Mezitil oksidinin pirolizi zamanı izobutilen və keton kimi əhəmiyyətli məhsullar alınır. Diaseton spirtinin özü bir neçə polimerlər üçün həlledici kimi tətbiq edilir. Həlledicilərin uçuculuğunu azaltmaq üçün mezitil oksidi əlavə edilir.

Aldol kondensləşməsi turşularla da kataliz olunur. Protonların təsirindən karbonilli birləşmələrin protonlaşması və enollaşması baş verir. Turş mühitdə aldol kondensləşməsinin sxemi aşağıda verilir:

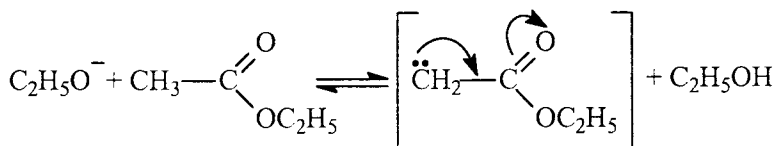


qədər reduksiyası

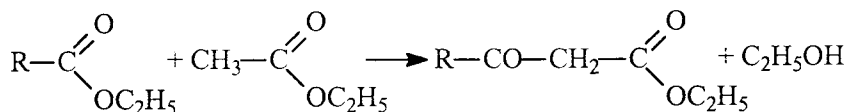
əşməsi. İki eyni və ya mürəkkəb moarşılıqlı təsirindən β -ketoturşu efirlər kondensləşməsi adlanır. Kondensləşmənin iştirakı ilə gedir. Kondensləşdirici qalığı mürəkkəb efir molekulundakı um-alkoholyat tətbiq edilir. əşməsinə adı və klassik misal natrikul etilsirkə efirinin qarşılıqlı təsirində gəlməsidir:



Mürəkkəb efir kondensləşməsi mexanizmi aldol kondensləşməsi mexanizminə oxşardır. Bu zaman aralıq hissəcik kimi etilasetat anionu əmələ gəlir:

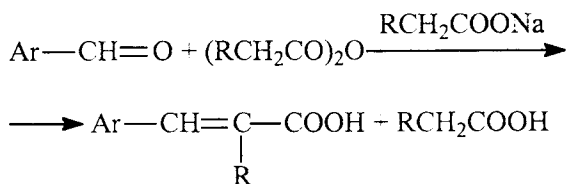


Əgər reaksiyaya iki müxtəlif efir daxil edilərsə və onlardan ancaq biri mütəhərrik hidrogen atomuna malikdirsə, onda mütəhərrik hidrogen atomu olmayan efir asilləşdirici amil olur:



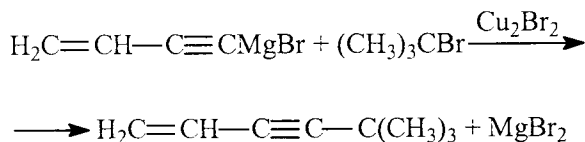
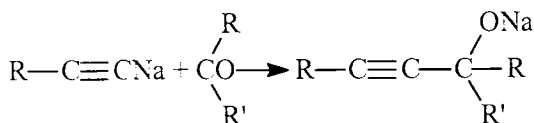
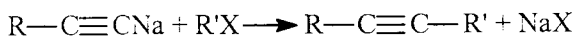
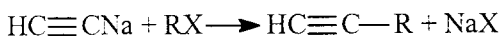
Belə asilləşdirici amillər kimi ən çox qarışqa turşusunun etil efiri, benzoy turşusunun etil efiri və turşəng turşusunun dietil efiri tətbiq edilir.

Perkin reaksiyası. Əsasi katalizatorların iştirakı ilə gedən kondensləşmə reaksiyaları arasında aromatik aldehidlərin turşu aldehidləri ilə kondensləşməsindən doymamış β-arilalkil turşularının alınması mühüm yer tutur. Reaksiya turşuların natrium və ya kalium duzlarının iştirakı ilə qızdırılmaqla və anhidridin kondensləşməyə əlavə edilməsi ilə aparılır:

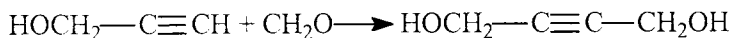


Kondensləşdirici amil kimi natrium- və ya kalium-asetatdan başqa piridin, trietilamin və s. tətbiq etmək olar. Reaksiya mexanizmi aldol və kroton kondensləşməsi mexanizmi ilə oxşardır.

Asetilenin alkilləşməsi. Asetilendə və ya monoasetilenlərdə yeni C-C rabitəsinin əmələ gəlməsi hidrogen atomunun alkil və ya başqa radikallarla əvəz olunması ilə başa gəlir. Çevrilmələrin əsas tipləri aşağıdakı sxemdə göstərilmişdir:



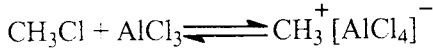
Asetilen və monoəvəzli asetilenlərin aldehid və ketonlarla qarşılıqlı təsirindən asetilen spirtləri əmələ gəlir. Məsələn, asetilenin formaldehidlə reaksiyası zamanı əvvəlcə propargil spirti alınır, propargil spirti isə öz növbəsində formaldehidlə butin-1,4-diolu verir:



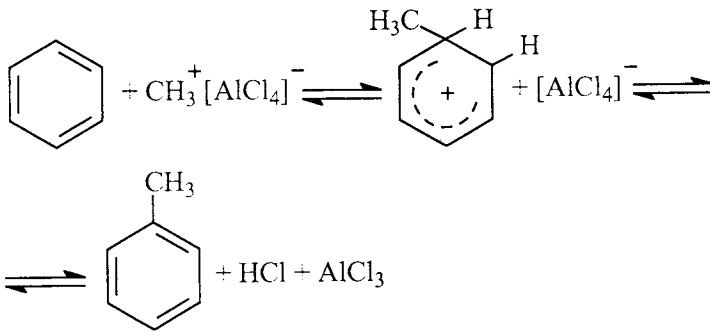
Turşu katalizatorların iştirakı ilə gedən kondensləşmə reaksiyaları. Fridel-Krafts reaksiyası. Turş katalizatorların iştirakı ilə gedən kondensləşmə reaksiyalarından geniş tətbiq olunan Fridel-Krafts reaksiyasıdır. Həmin reaksiya vasitəsi ilə aromatik nüvəyə alüminium-xlorid katalizatorunun iştirakı ilə alkil və ya asil radikalları daxil edilir.

Alkilləşdirici amil kimi halogenalkil və olefinlər istifadə olunur. Ən mühüm asilləşdirici agentlər halogenanhidrid və turşu anhidridləridir. Halogenanhidridlərdən ən çox xloranhidridlər istifadə edilir.

Fridel-Krafts reaksiyası elektrofil əvəzlənmə mexanizmi ilə gedir. Alüminium-xlorid halogenalkillə kompleks birləşmə əmələ gətirir. Belə ki, metilxloridlə alüminium-xloridin qarşılıqlı reaksiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Yaranmış kompleks aromatik birləşmələrlə aşağıdakı kimi reaksiyaya girir:

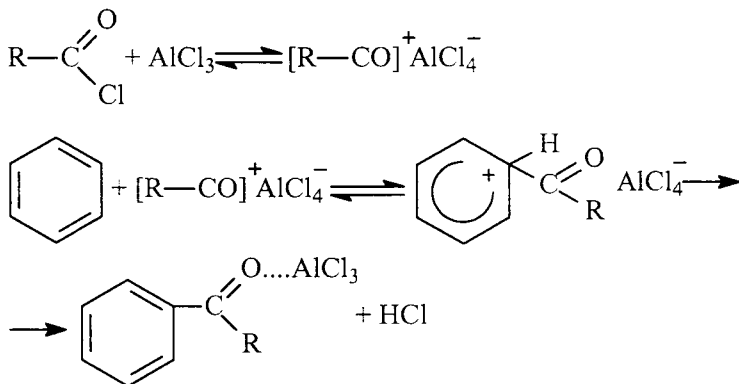


Alüminium-xlorid nisbətən az miqdarda: 1 mol halogenalkilə 0,1 mola qədər götürülür.

Monoalkilləşmə məhsulları ilə birlikdə iki və ya daha çox alkil qruplu aralıq məhsullar da əmələ gəlir.

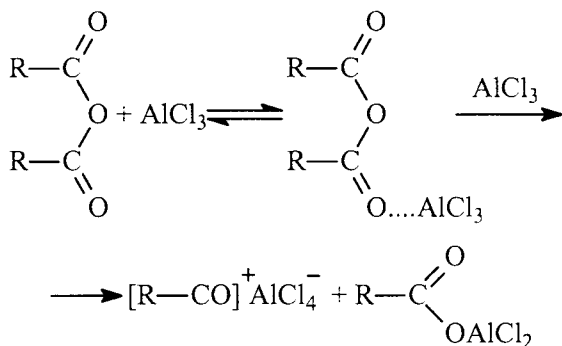
Alkilləşmə prosesində katalizator kimi AlCl_3 -dən başqa FeCl_3 , SnCl_4 , BF_3 , ZnCl_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 tətbiq olunur.

Xloranhidridlərin alüminium-xloridlə reaksiyası zamanı ion cütləri əmələ gəlir. Həmin ion cütləri benzolla aşağıdakı sxemlə reaksiyaya girir:



Ketonlar alüminium-xloridlə kompleks əmələ gətirdiyinə görə asilləşmə reaksiyası aparılan zaman alüminium-xlorid və turşu xloranhidridi ekvivalent miqdarda götürülməlidir. Lakin adətən alüminium-xlorid 0,20-0,25 mol çox götürülür.

Əgər asilləşmə turşu anhidridləri ilə aparılırsa, onda karbon turşusu duzları əmələ gəldiyinə görə alüminium-xloridin nəzəri cəhətcə sərf olunması 2 mol təşkil etməlidir:



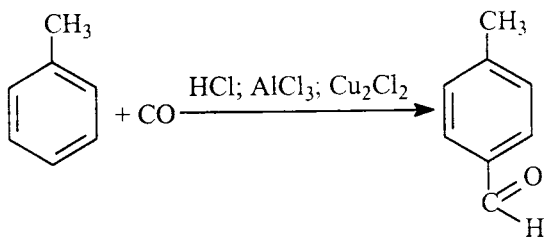
Fridel-Krafts reaksiyası vasitəsilə aromatik birləşmələrə bir asil qalığı daxil etmək olar.

Fridel-Krafts reaksiyası zamanı həlledici kimi karbon 2-sulfid, 1,2-dixloretan, nitrobenzol, simm-tetraxloretan tətbiq edilir. Benzol və toluolun alkilləşməsi və ya asilləşməsi zamanı özlərinin artıqlığı həlledici rolunu oynayır.

Reaksiyanın müvəffəqiyyətlə getməsi üçün reagentlərin və katalizatorun nəm olmaması əsas şərtidir. Reaksiya toz halında alüminium-xloridlə şiddətli qarışdırılmaqla aparılır. Fridel-Krafts reaksiyası ekzotermikdir. Reaksiyanın gedişi alkilxlorid və xloranhidridlər istifadə edildikdə hidrogen xloridin ayrılması ilə müəyyən edilir. Reaksiya qarışığının parçalanması üçün onu hər şeydən əvvəl buzun üzərinə tökmək və sonra alüminium hidroksidin həll olunması üçün üzərinə xlorid turşusu əlavə etmək lazımdır. Əgər reaksiya kütləsi çox qatıdırsa və buz üzərinə tökmək mümkün deyilsə, onda parçalanma reaksiya kolbasında aparılır. Bu halda bunu kiçik hissəciklərlə deyil, kolba xaricdən soyudulmaqla bir dəfədə çox vermək lazımdır. Reaksiya qarışığının bu cür parçalanma üsulu parçalanma zamanı yerli qızmaların qarşısını almağa imkan verir.

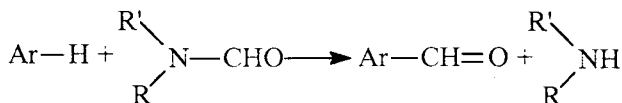
Qatterman-Kox reaksiyası

Kondensləşmə reaksiyasına aldehid qrupunun aromatik nüvəyə daxil edilməsi də aiddir (Qatterman-Kox reaksiyası). Bu reaksiyaya misal olaraq toluolda alüminium-xlorid və Cu_2Cl_2 suspenziyasından karbon 2-oksidin buraxılması ilə p-toluil aldehidinin alınmasını göstərmək olar:



Bu çevrilməni də Fridel-Krafts reaksiyasının müstəsna hali hesab etmək olar. Qatterman-Kox reaksiyası ilə aldehid qrupunu nəinki benzol törəmələrinə və çoxnüvəli aromatik birləşmələrə, hətta heterotsiklik birləşmələrə də daxil etmək olar.

Hazırda aldehid qrupunun qarışqa turşusunun əvəzlənmiş amidləri, daha doğrusu N-metilformamid və N, N-dimetilformamid vasitəsilə aromatik nüvəyə daxil edilməsi geniş tətbiq edilir:



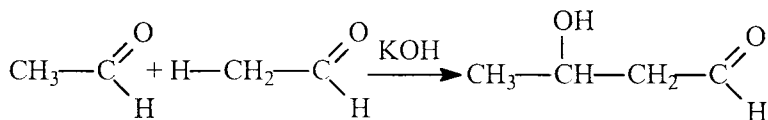
Katalizator kimi başlıca olaraq POCl_3 -dan istifadə olunur.

Kollokvium üçün suallar

Aldol və kroton kondensləşməsi. Kannisaro reaksiyası. Ketonların kondensləşmə xüsusiyyətləri. Perkin reaksiyası. Aldehid və ketonların aromatik aminlər və fenollarla kondensləşməsi. Mürəkkəb efir kondensləşməsi. Aromatik birləşmələrin Fridel-Krafts üsulu ilə alkilləşməsi. Alüminium-xlorid katalizator kimi. Fridel-Krafts üsulu ilə asilləşmə.

LABORATORİYA İŞLƏRİ

β -Oksiyəğ aldehidi



Reaktivlər:

sirkə aldehidi 22 q (27,5 ml),
kalium hidroksid 1 q,
efir 40 ml,
metil spirti 6 ml.

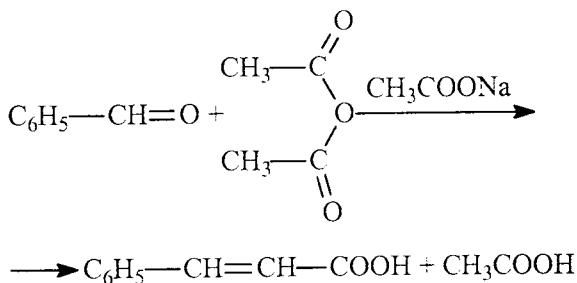
Avadanlıqlar:

100 ml-lik üçboğazlı kolba,
qarışdırıcı,
damcı qıfı,
distillə üçün cihaz,
soyuducu,
su hamamı,
termometr.

Əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbaya xaricdən soyudulmaqla (hamamın temperaturu $5-10^\circ\text{C}$) asetaldehidin efirdə məhlulu tökülür. Sonra isə üzərinə ehtiyatla, damcı ilə kalium hidroksidin metil spirtindəki məhlulu əlavə edilir və otaq temperaturunda daha 1-1,5 saat qarışdırma davam etdirilir. Götürülən kalium hidroksidə ekvimo-

lekulyar miqdarda sirkə turşusu əlavə olunur. Kalium-asetatdan ayrılan efir məhlulu ayırıcı qıfla ayrılaraq natrium- və ya maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Metil spirti və efir qovulur, qalıq isə vakuum altında distillə olunur. 81-83°C (20 mm civə sütunu) qaynayan fraksiya toplanır.

Darçın turşusu



Reaktivlər:

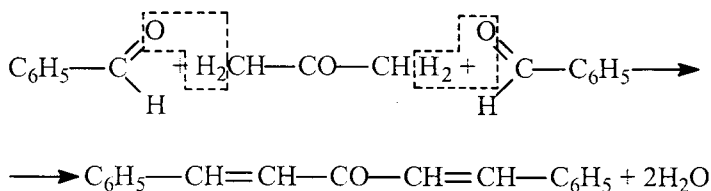
benzaldehyd 21 q (20 ml),
sirkə anhidridi 30 q (28 ml),
susuz natrium-asetat 10 q.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik yumrudib kolba,
su buxarı ilə distillə cihazı,
qaynar süzmək üçün qıf,
Büxner qıfı,
Bunzen kolbası,
termometr,
kalsium-xloridli boru,
qum hamamı.

Kalsium-xloridli boru ilə təchiz edilmiş əkssoyuduculu quru yumrudib kolbaya benzaldehyd, sirkə anhidridi və xırdalanmış susuz natrium- və ya kalium-asetat yerləşdirilir. Qarışıq 8 saat qum hamamında zəif qaynamaqla qızdırılır. Bundan sonra reaksiyaya girməyən benzaldehyd su buxarı ilə qovulur (natrium-hidrosulfitlə yoxlamalı). Kolbadakı qalıq bir az soyudulur və 2,3 q aktivləşdirilmiş kömür əlavə olunaraq qaynama həddinə çatdırılır. Sonra tez qaynar halda süzmək üçün qıfdan süzülür (qıf əvvəlcədən qızdırılır). Darçın turşusunun tam çökməsi üçün filtrat xlorid turşusu ilə turşulaşdırılır. Çökmüş çöküntü süzülür və qurudulur. Darçın turşusunun ərimə temperaturu 133°C-dir.

Dibenzalaseton



Reaktivlər:

benzaldehyd 8 q (7,5 ml),
aseton 2,2 q (2,8 ml),
natrium hidroksid 7,5 q,
etil spirti 60 ml.

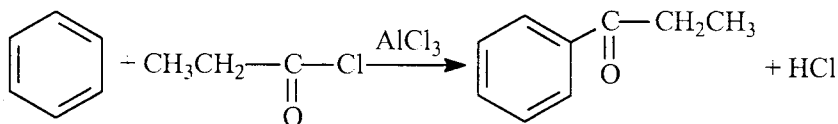
Avadanlıqlar:

250 ml tutumlu stəkan,
mexaniki qarışdırıcı,
Büxner qıfı,
Bunzen kolbası,
termometr,
su hamamı.

Qarışdırıcı, termometr və stəkandan ibarət qurğu yığılır. Stəkan su hamamına yerləşdirilir və içərisinə 75 ml su və 60 ml spirt-də 7,5 q natrium hidroksid həll olunmuş məhlul tökülür. Həmin məhlula qızdırmaqla (20-25°C) və şiddətli qarışdırmaqla 8 q benzaldehyd və 2,2 q asetonu ibarət qarışıq əlavə edilir. Aşağı temperaturda məhsul yağa bənzər maye halında ayrılır, 30°C temperaturdan yuxarı olduqda reaksiya məhsulunun çıxımı azalır.

Reaksiyaya nəzəri hesablanmış miqdarda reagentlər əlavə olunur. Aldehydin çoxluğu yapışqanlı maddənin yaranmasına kömək edir. Asetonun çoxluğu isə benzalasetonun yaranmasına şərait yaradır. 2-3 dəqiqədən sonra məhlul bulanır və tezliklə sapsəkilli çöküntü əmələ gəlir. Qarışdırma daha yarım saat davam etdirilir və horra halında çöküntü Büxner qıfından süzülür. Məhsul ehtiyatla distillə olunmuş su ilə yuyulur və qurudulur. Çıxım 7-8 q. Ərimə temperaturu 112°C-dir.

43. Etilfenilketon



Reaktivlər:

benzol 44 q (55 ml),
alüminium-xlorid 20 q,
propionilxlorid 17 q (16 ml).

Avadanlıqlar:

250 ml-lik üçboğazlı kolba,
soyuducu,
damcı qığı,
kalsium-xloridli boru,
qarışdırıcı,
ayırıcı qıf,
distillə üçün cihaz.

Mexaniki qarışdırıcı, damcı qığı və əkssoyuducu ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbadan ibarət qurğu yığılır. Əkssoyuducu boru ilə birləşdirilir ki, reaksiya prosesində ayrılan hidrogen xlorid kolbada olan su ilə udulsun. Fikir vermək lazımdır ki, borunun ucu suya daxil olmasın və onun səthində dayansın.

Üçboğazlı kolbaya benzol tökülür və üzərinə alüminium-xlorid əlavə edilir. Qarışdırmaqla propionilxlorid damcı-damcı ilə verilir ki, hidrogen xloridin ayrılması bərabər sürətli olsun. Reaksiya sürətlə getdiyi halda, xaricdən buzlu su ilə soyutmaq lazımdır. Reaksiyanın qurtarması hidrogen xlorid qazı ayrılmasının dayanması ilə təyin edilir. Reaksiya qurtardıqdan sonra reaksiya qarışığı xırdalanmış buz üzərinə tökülür və üzərinə alüminium hidroksidin həll olunmasına qədər duru xlorid turşusu əlavə edilir.

Yuxarı benzol təbəqəsi aşağı su təbəqəsindən ayrılır. Su təbəqəsindən az miqdarda benzolla etilfenilketon ekstraksiya olunur. Benzol məhlulları birləşdirilib duru natrium hidroksid məhlulu və su ilə yuyulur. Natrium- və ya maqnezium-sulfatla qurudulur. Benzol qovulduqdan sonra etilfenilketon distillə olunur. 212-215°C-də qaynayan fraksiya toplanılır.

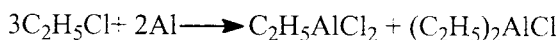
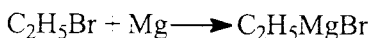
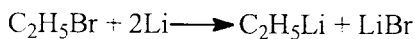
Metalüzvi birləşmələr vasitəsilə sintezlər

Tərkibində karbon-metal (C-Me) rabitəsi olan üzvi birləşmələrə metalüzvi birləşmələr deyilir. Bu rabitənin xassəsinə görə metalüzvi birləşmələr iki qrupa ayrılır. Birinci qrupa metal-karbon arasında σ -rabitəsi olan maddələr, ikinci qrupa isə o birləşmələr aiddir ki, onlarda metalla üzvi molekul hissəsi arasında rabitənin yaranması, metalın d-örtüyünün üzvi molekulun π -elektronları

hesabına dolması ilə baş verir.

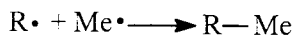
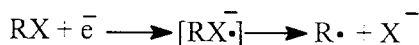
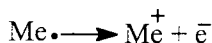
Bütün metalların birləşmələrini almağa aid universal üsul yoxdur. Lakin ümumi prinsipə məlum üsulların hamısını iki qrupa bölmək olar. Birinci qrup C-Me rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə gedən reaksiya üsullarını birləşdirir. İkinci qrup üsula metalların dəyişməsi reaksiyaları aiddir.

Metalüzvi birləşmələri almaq üçün ən ümumi üsul metalların halogen törəməli birləşmələrlə (alkil- və ya arilhalogenidlərlə) qarşılıqlı təsiri ilə gedən reaksiyalardır. Bunlar birinci qrupa aiddir:

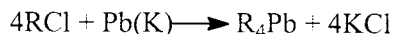


Bu üsul orta reaksiya qabiliyyətli metallara (Li, Mg, Ca, Al, Zn və b.) tətbiq oluna bilər.

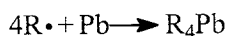
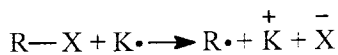
Metalın halogen törəməli birləşmələrlə qarşılıqlı təsiri ehtimal ki, bir elektron verilməsi mərhələsindən keçməklə, olduqca davamsız radikalın əmələ gəlməsi və halogenin anion halında qopması ilə gedir:



Halogen törəməli birləşmələrin daha aktiv metallarla (K, Na) reaksiyası adətən, metalüzvi birləşmələrin və metal halogenidlərin əmələ gəlməsinə səbəb olur (Vürs reaksiyası). Ağır, az aktiv metallar bir qayda olaraq, bilavasitə alkil- və ya arilhalogenidlə reaksiyaya girmir, lakin onların natrium metalı və ya kaliumla ərintisi bu reaksiyaya asan daxil ola bilər:



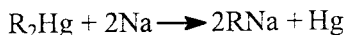
Ehtimal ki, kalium metalı burada elektron donoru vəzifəsini görür, əmələ gəlmiş radikal isə az aktiv metalla reaksiyaya girir:



Bir metalın başqa metalla əvəz edilməsilə (metalların dəyişməsi) gedən reaksiyalar, metalüzvi birləşmələrin alınmasında ikinci qrup üsullara aiddir. Metalüzvi birləşmələrdə metalın, başqa daha elektromənfi metalla əvəz edilməsi həmin metalhalogenidin metalüzvi birləşməyə təsirlə aparılır:



Metalüzvi birləşmələrdə az elektromüsbət metalı daha elektromüsbət metalla əvəz etmək üçün ona daha aktiv metalla təsir etməklə aparmaq olur:



Bu üsul başlıca olaraq dövrü sistem elementlərinin birinci, ikinci və qismən üçüncü qrup metalların birləşmələrini almaq üçün tətbiq oluna bilər.

Metalüzvi birləşmələr praktiki olaraq geniş tətbiq sahələri tapmışlar. Onların arasında qiymətli katalizatorlar (titan, alüminium, qələvi metal birləşmələri), antidetonatorlar (tetraetilqurğuşun), antioksidantlar və yüksəkmolekullu birləşmələr üçün stabilizatorlar (qalay birləşmələri), dərman preparatları (civə birləşmələri) və s. vardır.

Yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətinə görə bir çox metalüzvi birləşmələr (xüsusən dövrü sistemin birinci və ikinci qrup metal birləşmələri) üzvi sintezdə geniş tətbiq olunurlar. Belə ki, metalüzvi birləşmələrin oksigen, kükürd, halogen, selen və tellurla

yaxşı reaksiyaya girmə qabiliyyətləri əsasında spirt, tiospirt və başqa karbohidrogen törəmələrinin alınmasında tətbiq olunurlar. Metalüzvi birləşmələrin doymamış rabitəyə malik $C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$, $C=S$, $N=O$ və $S=O$ birləşmələrlə reaksiyaları, xüsusilə, karbohidrogenlər və onların törəmələrinin (spirtlər, aldehidlər, ketonlar və turşuların) sintezində geniş tətbiq olunur.

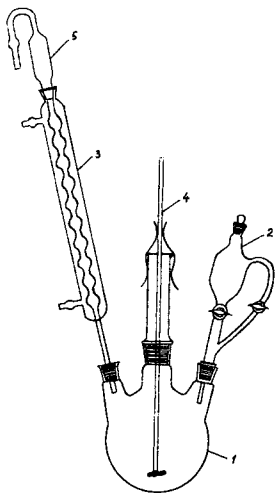
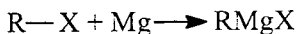
A.M. Butlerovun, A.M. Zaytsevin və S.N. Reformatskinin işlərində istifadə edilən sinküzvi birləşmələr, sonrakı analoji sintezlərdə maqneziumüzvi birləşmələrin geniş tətbiq olunması üçün zəmin yaratmış oldu (Barbye, Qrinyar). Vürs, P. P. Şorığın, Morton, Hilman və b. klassik işləri birinci qrup metallarından istifadə etməklə üzvi sintezin inkişaf etməsinə imkan yaratdı. Birinci qrup metalların üzvi birləşmələrindən üzvi sintezdə ən çox tətbiq olunan litiumüzvi birləşmələridir.

Başqa qələvi metalüzvi birləşmələrə nisbətən reaksiyaya girmə qabiliyyəti az olduğuna görə litiumüzvi birləşmələr üzvi sintezdə daha əlverişlidir. Onlar Qrinyar reaktivi ilə müqayisədə daha reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdir və maqneziumüzvi birləşmələr reaksiyaya girə bilmədiyi vaxt istifadə oluna bilirlər. Məsələn, fəza çətinliyi olan karbohidrogenləri və onların törəmələrinin sintezində. Lakin litiumüzvi birləşmələrin oksigenə və nəmliyə qarşı yüksək həssaslığı, onların praktiki tətbiqini çətinləşdirir. Onların iştirakı ilə aparılan reaksiyaları təsirsiz qaz mühitində (arqon, oksigendən təmizlənmiş azot) aparmaq lazımdır.

$RMgX$ tipli qarışıq maqneziumüzvi birləşmələr də (Qrinyar reaktivi) nəmliyə çox həssasdırlar, lakin oksigenin təsirinə qarşı nisbətən davamlıdırlar. Bu maqneziumüzvi sintezlərin adi şəraitdə (hava kənar edilmədən) aparılmasına imkan verir, lakin diqqətlə izləmək lazımdır ki, reaksiya mühitinə nəmlik daxil olmasın. Bir çox birləşmələrin sintezində qarışıq maqneziumüzvi birləşmələr, reagent kimi çox əlverişlidir. Ona görə də metalüzvi birləşmələrin istifadə edilməsi misallarında maqneziumüzvi birləşmələrindən daha geniş bəhs edəcəyik.

Maqneziumüzvi birləşmələrin alınması

Maqneziumüzvi birləşmələr mütləq efirdə alkil- və ya arilhalogenidlərin maqnezium metalına təsir edilməsi ilə alınır. Reaksiya aşağıda göstərilmiş sxemlə gedir:



Şəkil 66. Maqnezium üzvi birləşmənin alınması üçün cihaz:

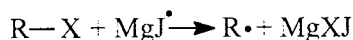
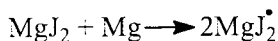
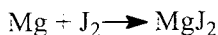
- 1) üçboğazlı kolba;
- 2) damcı qıfı; 3) soyuducu;
- 4) zatvor ilə qarışdırıcı;
- 5) kalsium-xloridli boru.

Maqneziumüzvi birləşmələri almaq üçün kalsium-xlorid borulu əks-soyuducu, damcı qıfı, sürgülü (zatvorlu) qarışdırıcı və üçboğazlı kolbadan ibarət qurğu yığılır (şək. 66). Sintezdə tətbiq olunan qablar diqqətlə qurudulur. Kolbaya maqnezium və efir doldurulur və damcı qıfından az miqdarda alkil- və ya arilhalogenid əlavə edilir. Adətən halogenalkillə reaksiya tez başlayır. Efir məhlulu bulanır, qızır və qaynamağa başlayır. Çoxlu miqdarda alkilhalogenid əlavə etmək olmaz, çünki reaksiya həddindən artıq çox şiddətli gedə bilər. Arilhalogenidlərin tətbiqi zamanı reaksiyanın başlanması xeyli çətin gedir. Ona görə də az miqdarda arilhalogenid əlavə edildikdən sonra reaksiya kütləsi su hamamında bir az qızdırılır.

Aktivatorlar. Çox vaxt (yüksək-molekullu arilhalogenidlər) reaksiya kütləsi uzun müddət qızdırıldıqdan

sonra da reaksiya getmir. Belə hallarda aktivatorlardan istifadə olunur. Aktivator kimi yod tətbiq edilir. Bəzən reaksiyanın başlanması üçün kiçik yod kristalı da kifayət edir. Maqnezium qırınıtlarını az miqdar (qramın yüzdə biri qədər) yodla 300-400°C qızdırmaq da olar.

Yodun katalitik təsiri onun maqneziumla qarşılıqlı reaksiyaya girərək birvalentli MgJ radikalı əmələ gətirməsi və beləliklə karbohidrogen radikalı yaradılmasını inisiatorlaşdırması ilə izah edirlər:



Bəzi hallarda yod əvəzinə brom tətbiq edilməsi məsləhət görülür. Maqneziumu həmçinin mütləq efir məhlulunda asan reaksiyaya girən alkilhalogenidlərlə də aktivləşdirmək olar. Bundan ötəri adətən 5-8 ml efirdə 0,5 q etilbromid məhlulundan istifadə edilir.

Reaksiya qurtardıqdan sonra əmələ gəlmiş etilmaqnezium bromid boşaldılır, qalmış maqnezium isə efirə yuyulur. Beləliklə, işlənmiş maqnezium nisbətən aktiv olmayan halogenidlərlə reaksiya aparmaq üçün yararlıdır.

Nəmlik. Nəmlik reaksiyanın başlanmasını çətinləşdirir. Məlumdur ki, mütləq efirdə butilbromidlə maqneziumun qarşılıqlı reaksiyası 5 dəqiqə keçdikdən sonra başlayır, bir litr efirdə 208 mq su olduqda 27 dəqiqədən sonra, 408 mq su olduqda 720 dəqiqədən sonra, 520 mq və ondan artıq olduqda isə reaksiya getmir. Efirdə və başqa reagentlərdə su izləri olduqda maqneziumüzvi birləşmələr asan parçalanır və bununla onların və reaksiyanın son məhsulünün çıxımı azalır.

Maqnezium. Daha yaxşı olar ki, maqnezium qırıntıları alkilhalogenidə nisbətən 5-10% artıq götürülsün. Ancaq bir neçə reaksiyalarda (allilmaqneziumbromidin alınmasında) maqneziumun xeyli miqdarda artıq götürülməsi (5-6 dəfə) tövsiyə olunur. Maqnezium qırıntılarının tozla əvəz edilməsi, çox nadir hallarda əlverişlidir. Adətən toz halında maqnezium daha çox hiqroskopik və tərkibində reaksiyanın getməsinə maneçilik törədən xeyli miqdarda nəmlik və oksidlər olduğuna görə əlverişsizdir.

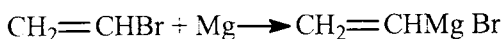
Halogenlərin təbiətindən irəli gələn təsirlər. Maqnezium meta-

lunda xloridlər, bromidlər və yodidlər reaksiyaya girirlər. Həmçinin eyni üzvi radikallı halogenidlərdən yodidlər daha yaxşı, xloridlər isə daha çətin reaksiyaya girir. Bromidlər və xloridlərlə işləmək daha əlverişlidir, çünki alkilyodidlər bu şəraitdə asan dehidrohalogenləşir və Vürs reaksiyası tipli çevrilmələrə məruz qalır.

Həllədicilər. Maqneziumüzvi sintezlər üçün ən geniş yayılmış həllədicisi mütləqləşdirilmiş dietil efiridir. Hamıya məlumdur ki, efir nəinki həllədicisi və həmçinin reaksiyada katalizator rolunu oynayır. Lakin o tez alışan və partlayıcı maddə olduğuna görə sənayedə tətbiq edilməsi çətinləşir.

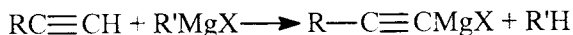
Maqneziumüzvi birləşmələrin alınmasında həllədicisi kimi başqa həllədicilər də – sadə alifatik (dibutil), alkilaromatik (anizol), tsiklik (tetrahidrofuran) efirlər, karbohidrogenlər, üçlü aminlər və s. istifadə edilir. Bir neçə xüsusi hallar istisna olmaqla reaksiyanı həllədicisiz də aparmaq olar. Maqneziumüzvi sintezlərin aparılmasında ən yaxşı həllədicisi mütləqləşdirilmiş dietil efiridir.

Xüsusi alınma üsulları. Uzun müddət vinil tipli halogenidlərdən maqneziumüzvi birləşmələri ala bilmirdilər. Yalnız 1954-cü ildə maqneziumün vinilbromidlə qarşılıqlı reaksiyasını aparmaq və yüksək çıxımda vinilmaqneziumbromidi almaq Normana qismət oldu. Məlum oldu ki, bu reaksiya ancaq tetrahidrofuran və quruluşca ona yaxın həllədicilərdə (2-metiltetrahidrofuran, tetrahidropiran və etilenqlikolinin bir neçə dialkil efirlərində) gedir:

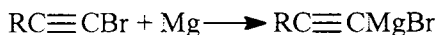


Alınmış vinilmaqneziumüzvi birləşmə (Norman reaktivi) reaksiyaya girmə qabiliyyətinə görə başqa maqneziumüzvi birləşmələrdən heç nə ilə fərqlənmir və son zamanlar üzvi sintezdə geniş istifadə olunur.

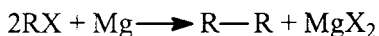
Tərkibində üçqat rabitəyə görə α -vəziyyətdə birləşmiş MgX qrupları olan vinilmaqneziumüzvi birləşmələri almaq üçün İosiç asetilen karbohidrogenləri və Qrinyar reaktivi arasında mübadilə reaksiyasını təklif etmişdir:



Bu tip maqneziumüzvi birləşmələr İosiç reaktivı adlanır. Asetilen maqneziumüzvi birləşmələrini almaq ancaq, asetilen halogenidlərə bilavasitə maqnezium metalı ilə təsir etməklə, həlledici kimi tetrahidrofuran tətbiq olunmaqla mümkün olmuşdur (Norman):



Qrinyar reaktivinin alınması zamanı baş verə bilən aralıq reaksiyalar. Maqneziumüzvi birləşmələrin alınması zamanı aralıq reaksiya kimi gedən ən çox Vürs tipli reaksiyalardır:

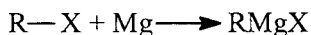


Bu prosesin maqneziumüzvi birləşmələrin çıxımına təsiri, halogenlərin mütəhərriqliyi artdıqca (məsələn, allilhalogenidlər olduğu halda) və karbohidrogen zənciri uzununa böyüdükcə artır. Bromid və xloridlərə nisbətən bu reaksiyaya yodidlərlə daha asan gedir.

İkili və üçlü alkilhalogenidlər olduğu halda hidrogen halogenidlərin ayrılması ilə doymamış karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi halları da müşahidə olunur. Bu reaksiya da halogenlərin atom çəkirlərinin artması ilə sürətlənir. Məsələn, üçlübutilyodiddən üçlü butilmaqneziumyodid almaq təşəbbüsü ancaq izobutilenin alınmasına gətirib çıxarır, üçlübutilxlorid isə yaxşı çıxımla uyğun maqneziumüzvi birləşmə əmələ gətirir.

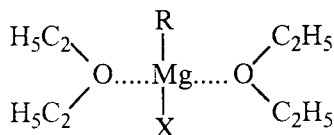
Maqnezium üzvi birləşmələrin quruluşu

Maqneziumun alkil- və ya arilhalogenidlərlə qarşılıqlı təsiri adətən aşağıdakı sxem üzrə təsvir edilir:

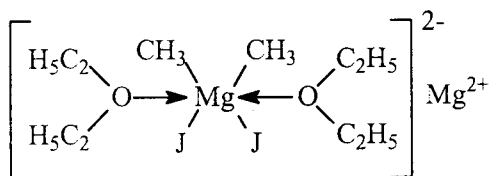


Lakin bu təsvir edilmiş sxemdə nə maqneziumüzvi birləşmə-

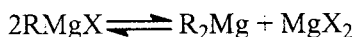
nin özü və nə də reaksiya baş verən proseslərin hamısı əks etdirilmir. Həllədic kimi tətbiq edilən efir, reaksiyada iştirak edərək maqneziumüzvi birləşmələrlə efiratlər əmələ gətirir. Maqneziumüzvi birləşmələrin efir məhlullarının tədqiqi (o cümlədən, İQ-spektroskopik tədqiqi) göstərmişdir ki, maqnezium atomu ilə efir oksigeni arasında koordinasiya rabitəsi vardır. Bu maqneziumüzvi birləşmələr üçün diefirat formulunu təklif etməyə imkan vermişdir:



A.P.Terentyev efirdə metilmaqneziumyodun molekulyar kütləsini təyin etmiş və alınmış məlumatlar əsasında aşağıdakı formulunu təklif etmişdir:



Şlenkin məlumatlarına görə məhlulda maqneziumüzvi birləşmələr aşağıdakı tarazlıqda olur:



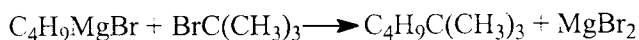
Tarazlıq bir çox faktorlardan, o cümlədən, halogenin, radikalın və həllədicinin təbiətindən asılıdır.

Ona görə də maqneziumüzvi birləşmələr üçün RMgX düsturu, ancaq təxmini istifadə oluna bilər, lakin Qrinyar reaktivinin kimyəvi xassəsini və onun üzvi sintezdə tətbiqini əks etdirmək üçün əlverişlidir.

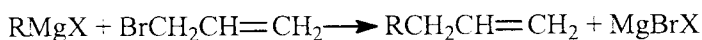
Maqneziumüzvi birləşmələrin üzvi sintezdə tətbiqi

Maqnezium, civə, bor, alüminium, qallium, tallium, silisium, germanium, qalay, fosfor, arsen və digər metalüzvi birləşmələrin geniş tətbiqi, xüsusilə elementüzvi birləşmələrin alınmasında tətbiqi, onların sadəliyi və yüksək reaksiyaya girmə qabiliyyətindən irəli gəlir.

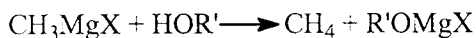
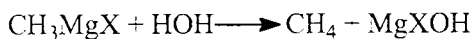
Karbohidrogenlərin sintezi. Maqneziumüzvi birləşmələrin alkilhalogenidlərlə qarşılıqlı təsiri çətin gedir. Ancaq ikili və üçlü alkilhalogenidlər maqneziumüzvi sintezdə Qrinyar reaktivi ilə adi şəraitdə reaksiyaya girirlər. Karbohidrogen çıxımını artırmaq üçün, adətən katalizator (ən çox süleymani) istifadə edilir:



Maqneziumüzvi birləşmələrlə yaxşı çıxımla karbohidrogen emalə gətirən allilhalogenid törəmələri müstəsnaqlıq təşkil edir:



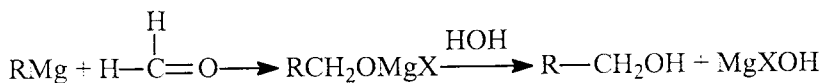
Maqneziumüzvi birləşmələrdən həmin sayda karbon atomu olan karbohidrogenlər, Qrinyar reaktivinin «aktiv» hidrogen olan su, spirt və başqa birləşmələrlə qarşılıqlı təsirindən alına bilər. Burada çıxım nəzəri çıxıma yaxın olur:



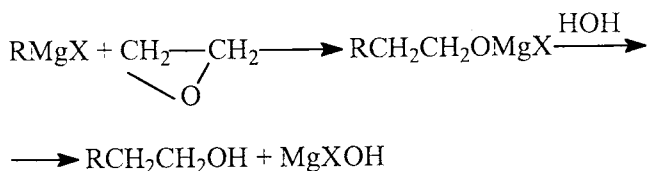
Bu reaksiyaların əsasını Çuqayev-Serevitinov üsulu ilə «aktiv» hidrogenin təyin olunması təşkil edir.

Spirtlərin sintezi. Maqneziumüzvi birləşmələrdəki karbon atomlarının sayına bərabər birli spirtlər maqneziumüzvi birləşmələrin oksigenlə qarşılıqlı təsirindən və sonra alınan alkoholyatların durulaşdırılmış turşu ilə parçalanmasından alınır. Lakin maqneziumüzvi birləşmələrin oksidləşmə məhsulları nadir hallarda

yekcins olan və alınan spirtlər həmişə qarışıq halında olurlar. Buna baxmayaraq həmin üsulla bəzi hallarda halogeni hidroksillə əvəz etmək olur. Xüsusilə aromatik halogen törəmələri olduğu halda bundan istifadə edilir. Tərkibində bir karbon atomu çox olan birli spirtlər Qrinyar reaktivinin formaldehidlə qarşılıqlı təsirindən alınə bilər:

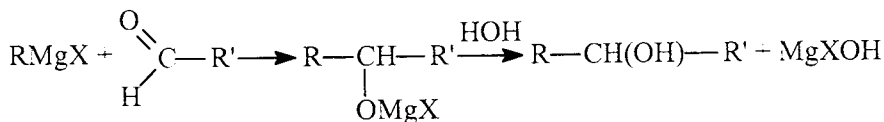


Susuz formaldehid almaq təcrübi cəhətdən xeyli çətinlik yəradır. O quru paraformu piroliz etməklə alınə bilər. Lakin çox hallarda təmiz formaldehid əldə etmək lazım deyildir, çünki paraform maqneziumüzvi birləşmələrlə reaksiyaya girərək kifayətləndirici çıxımla uyğun birli spirtlər əmələ gətirir. Birli spirtlər maqneziumüzvi birləşmələrin etilen oksidlə təsirindən də alınə bilər:

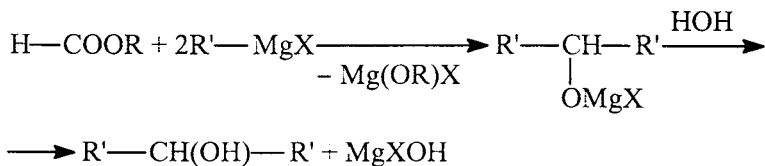


Bu halda maqneziumüzvi birləşməyə nisbətən tərkibində iki karbon atomu çox olan birli spirtlər alınır.

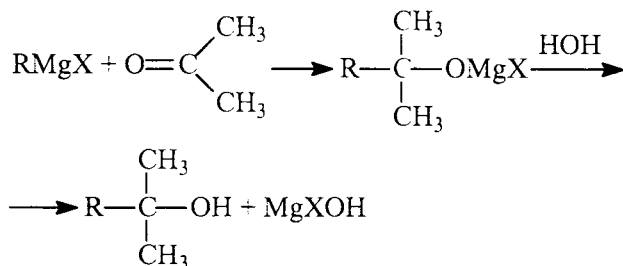
İkili spirtlər qarışqə aldehidindən başqə, maqneziumüzvi birləşmələrin bütün aldehidlərlə qarşılıqlı təsirindən alınır:



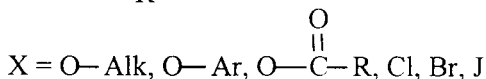
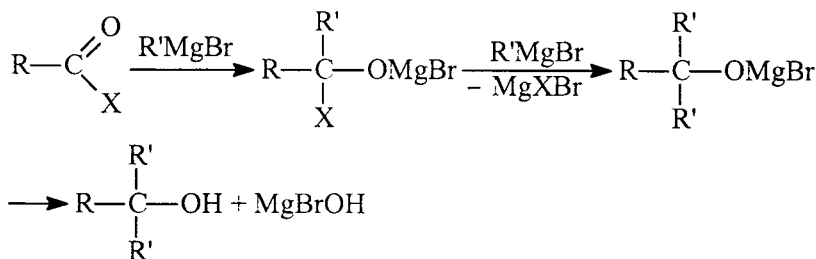
Qarışqə turşusunun efirləri ilə də ikili spirtləri almaq olar:



Üçlü spirtlər maqneziumüzvi birləşmələrin ketonlarla qarşılıqlı təsirdən yaxşı çıxımla alınır:

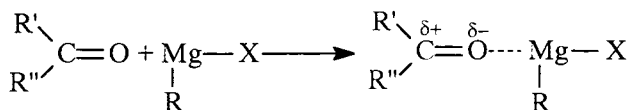


Bu məqsəd üçün alifatik, alkiaromatik və aromatik ketonlar istifadə oluna bilər. Bəzən üçlü spirtləri almaq üçün maqneziumüzvi birləşmələrə karbon turşularının efirləri, anhidridləri və ya halogenanhidridləri ilə təsir etməklə də aparmaq olur:

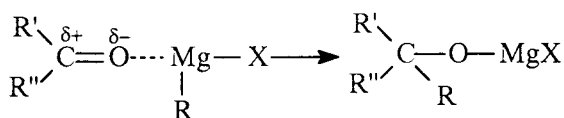


Qrinyar reaktivinin karbonilli birləşmələrlə qarşılıqlı təsir mexanizmi. Adətən maqneziumüzvi birləşmələrin təsiri iki mərhələli proses kimi təsvir edilir. Birinci mərhələ maqnezium atomu ilə

karbonil qrupu oksigeni atomunun aralıq kompleks əmələ gətirməklə koordinasiya yaratmasından ibarətdir:

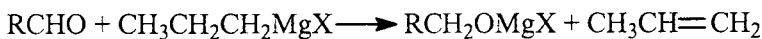


İkinci mərhələdə alifatik və ya aromatik radikalın (anion və ya sərbəst radikal halında) maqnezium atomundan karbonil qrupu karbonuna miqrasiya etməsi baş verir:



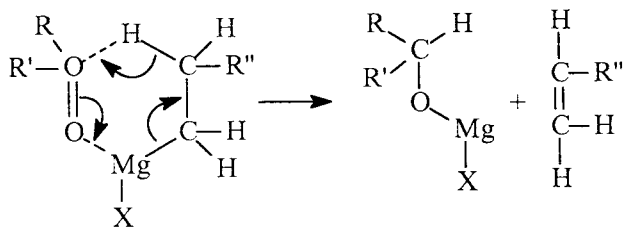
Bəzən maqneziumüzvi birləşmələrin karbonilli birləşmələrlə reaksiyaları üçün iki molekul maqneziumüzvi reagentdən və bir karbonilli birləşmə molekulundan ibarət altıüzvlü kvazitsiklik aralıq kompleks əmələ gəlməsi mexanizmi təklif edilir.

Spirtlərin alınması zamanı aralıq reaksiyalar. Maqneziumüzvi birləşmələr aldehid və ketonları reduksiya edərək uyğun birli və ya ikili spirtlər və doymamış karbohidrogenlər əmələ gətirir:

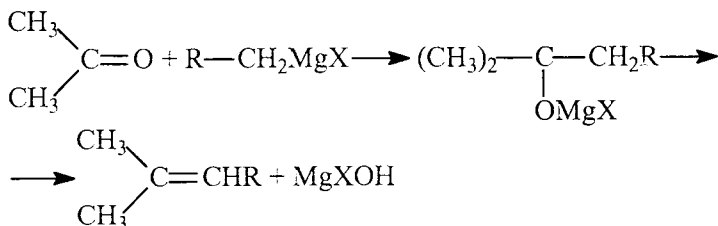


Maqneziumüzvi birləşmələrin reduksiyaedici təsiri maqnezium atomuna görə β -vəziyyətdə yerləşən hidrogen atomunun təbiətindən və miqdarından asılıdır. O, həmçinin aşağıdakı sıra ilə azalır: üçlü > ikili > birli. Karbonil qrupuna görə α -vəziyyətdə şaxələnmənin artması reduksiya reaksiyasına imkan yaradır.

Hazırda bir molekul maqneziumüzvi birləşmədən və karbonilli birləşmə molekulundan əmələ gəlmiş aralıq kompleksi əks etdirən reaksiyanın mexanizmi təklif edilmişdir:

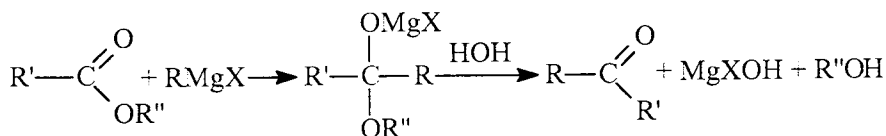
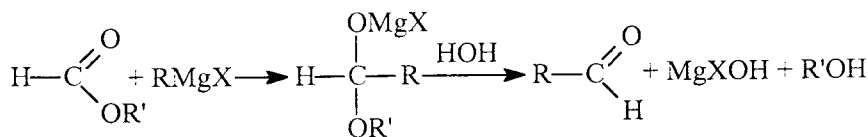


Aldehid və ketonlar maqneziumüzvi birləşmələrlə qarşılıqlı təsiri ilə gedən başqa aralıq reaksiya – alınmış spirtlərin alkil- və arilmaqneziumhalogenidlərin və ya arillərin təsirindən dehidratasiyası ilə əlaqədardır:



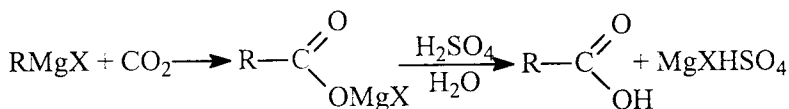
Spirtin ayrılması ilə qarışıq maqnezium-alkoholyatın su ilə parçalanması zamanı suda həll olmayan maqnezium əsasi duzu əmələ gəlir. Bu spirtin efir məhlulunun və su təbəqəsinin efirlə ekstrasiyasını çətinləşdirir. Əsasi duzların suda həll olan duzlara keçməsi üçün parçalanma zamanı sulfid və ya xlorid turşularının duru məhlullarından (5-10%) istifadə edilir. Üçlü spirtlər olduğu halda mütləq hidrogenhalogenid turşularının təsiri ilə hidroksil qrupunun halogenlərlə asan əvəz olunmasını, həmçinin sulfat turşusunun təsiri ilə asan dehidratasiya olunmasını nəzərə almaq lazımdır. Ona görə də üçlü spirtlərin sintezi zamanı reaksiya kompleksinin parçalanmasını doymuş ammonium-xlorid məhlulu ilə aparmaq məsləhət görülür.

Aldehid və ketonların sintezi. Aldehid və ketonları Qrinyar reaktivinin turşu efirlərinə təsiri ilə almaq olar. Qarışıq turşusu efirlərindən aldehidlər alınır. Qalan turşu efirləri ketonları əmələ gəlir:

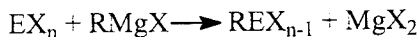


Bir molekul maqneziumüzvi birləşmənin mürəkkəb efirlərlə qarşılıqlı reaksiyası zamanı əmələ gələn adduktlar yenə də bir molekul maqneziumüzvi birləşmə ilə reaksiyaya girə bilər. Ona görə də mürəkkəb efirlərdən alınmış aldehid və ketonlar bir qayda olaraq xeyli miqdarda ikili və üçlü spirtlərin alınmaları ilə müşayiət olunur.

Karbon turşularının sintezi. Turşular karbon qazı ilə maqneziumüzvi birləşmələrin karbonlaşması ilə alınır. Adətən bərk karbon qazı istifadə edilir:

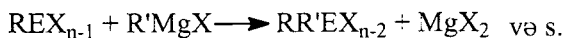


Elementüzvi birləşmələrin sintezi. Elementüzvi birləşmələrin ən vacib alınma üsullarından biri (civə, alüminium, bor, silisium, germanium, qalay, qurğuşun, fosfor və başqa elementlər) həmin element halogenidlərinin maqneziumüzvi birləşmələrə təsiri ilə alınmalarıdır. Reaksiya bir qayda olaraq mərhələli gedir. Bu halogen müxtəlif dərəcədə üzvi qalıqlarla əvəz olunmuş halogen törəməli birləşmələrin alınmasına imkan yaradır:



Element (E) atomu ilə birləşmiş halogenlərin ardıcıl olaraq müxtəlif radikallarla əvəz edilməsilə qeyri-simmetrik elementüzvi

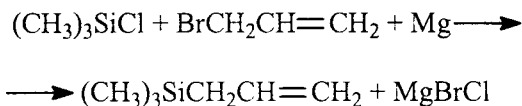
birləşmələri almaq olar:



Qeyd etmək lazımdır ki, maqneziumüzvi birləşmələrlə çətin reaksiyaya girən halogen törəmli karbohidrogenlərdən fərqli olaraq germanium, fosfor, silisium və başqa element halogenidləri maqneziumüzvi birləşmələrlə reaksiyaya çox şiddətli girirlər. Bu baxımdan ancaq çətin fəza quruluşlu elementüzvi halogenidlər və maqneziumüzvi birləşmələr müstəsnaıq təşkil edir. Xüsusilə, axırını halogenin alifatik və ya aromatik radikalla əvəz olunması çətin gedir. Ona görə də reaksiyanı başa çatdırmaq üçün reaksiya kütləsini bir neçə on saatlarla qızdırmaq və ya efiri yüksək dərəcədə qaynayan həlledicilərlə (dibutil efiri, ksilol və s.) əvəz etmək lazım gəlir. Bəzən bərk reaksiya kompleksini efir çıxarıldıqdan sonra qızdırırlar.

Alınmış elementüzvi birləşmələr hava oksigeni təsirinə qarşı həssas (məsələn, qalay və qurğuşun asetilen üzvi birləşmələr) və su, turşu və əsasların təsirinə həddən artıq davamsızdır. Belə hallarda elementüzvi birləşmələrin sintezi təsirsiz qaz mühitində, reaksiya kompleksinin parçalanması isə şiddətli soyudulmaqla quru ammonium-xloridlə aparılır.

Elementüzvi birləşmələrin alınmasında çox vaxt Yavorski tərəfindən təklif olunmuş üsuldən istifadə edilir. Məhz buna görə də maqnezium və efir qarışığına damcı ilə alkilhalogenid və hər hansı elementin halogen törəməsi əlavə edilir. Bu üsul silisiumun allil birləşmələrinin alınması üçün çox əlverişlidir:



Yavorski üsulundan nəinki elementüzvi birləşmələrin və başqa birləşmələrin də alınmasında istifadə oluna bilər.

KOLLOKVIUM ÜÇÜN SUALLAR

Elementüzvi birləşmələr haqqında ümumi anlayış. «Karbon-element» rabitəsinin xassəsi. Maqneziumüzvi birləşmələr. Tərki-bində aktiv hidrogen atomu olan birləşmələrlə Qrinyar reaktivinin qarşılıqlı reaksiyası. Qrinyar reaktivini vasitəsilə sintezlər (aldehidlər, ketonlar, karbon turşuları törəmələri, olefin oksidləri, karbon 4-oksidi və oksigenlə reaksiyaları). Alüminiumüzvi birləşmələr. Trietilalüminium və onun spirt və turşuların alınmasında istifadə olunması. Siqler-Natta katalizatoru.

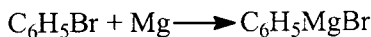
Silisiyumüzvi birləşmələr. Adlanması. Silisiyumüzvi monomerlərin alınması. Alkilxlorsilanlar. Poliüzvisiloksanlar. Silisiyumüzvi birləşmələrin xalq təsərrüfatında tətbiqi.

Tetraetilqurğuşun. Keçid metalların üzvi törəmələri. Ferrosen

LABORATORİYA İŞLƏRİ

Allilbenzol

Allilbenzol aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

maqnezium 6 q,
brombenzol 39,5 q (26 ml),
allilbromid 30 q (21,6 ml),
mütləq efir 100 ml,
ekstraksiya etmək üçün efir 40 ml.

Avadanlıqlar:

250 ml-lik üçboğazlı kolba,
damcı qığı,
kürəcikli soyuducu,
sürgülü qarışdırıcı,
kalsium-xloridli boru.

Sürgülü mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid borulu əkssoyuducu və damcı qığı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı kolbaya (bax: şəkl. 66) 6 q maqnezium və yod kristalı yerləşdirilir. Sonra kolbaya maqneziumun üzəri örtülənə kimi bir az (8-10 ml) efir tökülür.

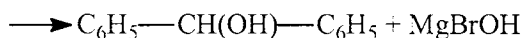
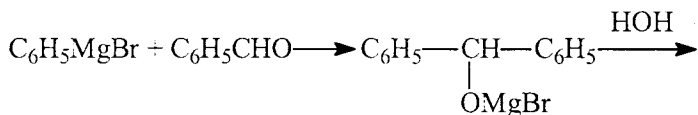
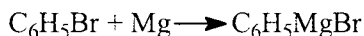
Damcı qıfına 39,5 q brombenzolun 30 ml efirdəki məhlulu doldurulur. Qarışdırıcı işə salınır və brombenzolun efir məhlulundan 5-8 ml əlavə edilir. Reaksiyanın başlanması üçün reaksiya qarışığı temperaturu 40-50°C olan su hamamında qızdırılır.

Reaksiya başladıqdan sonra (yodun rəngsizləşməsi, ağ bulantı yaranır) hamam götürülür, soyuducudan 40 ml efir əlavə edilir və damcı ilə brombenzolun efir məhlulu qalığı elə sürətlə əlavə edilir ki, həmişə həzin efir qaynaması baş versin.

Brombenzolun hamısı verilib qurtardıqdan sonra reaksiya kütləsi su hamamında maqnezium tam həlloluncaya qədər 20-30 dəqiqə qızdırılır. Alınmış fenilmaqneziumbromid buz ilə soyudulur və damcı-damcı 20 ml mütləq efirdə 30 q allilbromid əlavə edilir (ekivalent çəkiddə allilxlorid də tətbiq etmək olar). Sonra qarışıq su hamamında bir saat müddətində qızdırılır, buz ilə soyudulur və 5%-li xlorid turşusu ilə iki təbəqə əmələ gələnə qədər parçalanır. Efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə hər dəfə 20 ml efirlə, iki dəfə ekstraksiya olunur. Efir ekstraktı əsas məhlulla birləşdirilir. Su ilə yuyulur və kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Su hamamı üzərində efir qovulduqdan sonra qalan qalıq fraksiyalaşdırılır. 156-160°C arasında olan fraksiya toplanır. Çıxım 16-18 q.

Benzhidrol

Benzhidrol aşağıdakı göstərilən sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

maqnezium 3,6 q,
brombenzol 23,5 q (15,7 ml),
benzaldehid 11,9 q (10,5 ml),
mütləq efir 80 ml.
ekstraksiya etmək üçün efir 40 ml.

Avadanlıqlar:

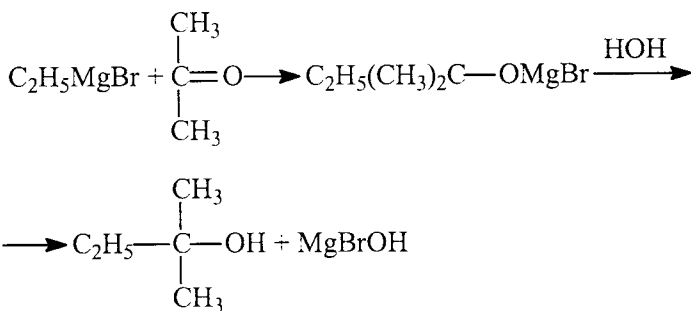
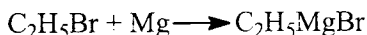
250 ml-lik üçboğazlı kolba,
damcı qıfı,
kürəcikli soyuducu,
sürgülü qarışdırıcı,
kalsium-xloridli boru.

Fenilmaqneziumbromidi əvvəlki təcrübədə göstəriləyi kimi alırlar. Buz ilə soyudulmuş fenilmaqneziumbromid məhluluna damcı qıfı ilə 10 ml mütləq efirdə 11,9 q benzaldehydin məhlulu əlavə edilir. Buzlu su hamamı götürülür. Tədricən reaksiya qarışığı otaq temperaturuna çatdırılır və sonra su hamamında 20-30 dəqiqə qızdırılır. Sonra yenə soyudulduqdan sonra şəffaf təbəqələr əmələ gələncə qədər 5%-li xlorid turşusu əlavə edilir. Efir təbəqəsi ayrılır. Su təbəqəsi efirə iki dəfə ekstraksiya edilir (hər dəfə 20 ml efir götürülür).

Birləşdirilmiş efir ekstraktında reaksiyaya girməyən benzaldehydi kənar etmək üçün onu, 10-15 ml natrium-bisulfid məhlulu, sonra az miqdarda 5%-li soda məhlulu və su ilə yuyulur. Natrium-sulfat üzərində qurudur və efirini qovurlar. Yağa bənzər qalıq soyuma zamanı bərkəyir. Petroleyn efirində kristallaşdırmaqla 10-15 q benzhidrol alınır. Ərimə temperaturu 67-69°C.

Dimetiletikarbinol

Dimetiletikarbinol aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

maqneziyum 12 q,
etilbromid 56 q (38 ml),
aseton 29 q (36,7),
mütləq efir 180 ml,
ekstraksiya etmək üçün efir 75 ml.

Avadanlıqlar:

500 ml tutumlu üçboğazlı kolba,
damcı qıfı,
kürəcikli soyuducu,
sürgülü qarışdırıcı,
kalsium-xloridli boru.

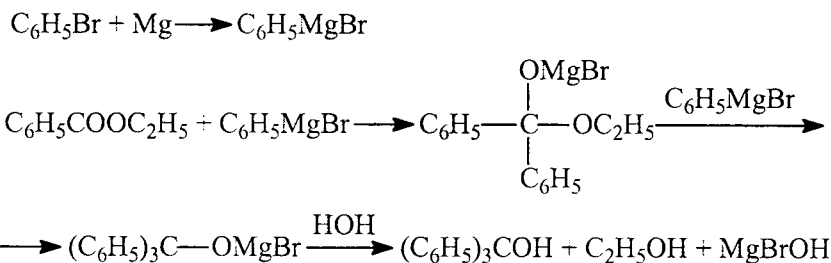
Şəkil 66-da göstərilədiyi kimi qurğu yığılır. Kolbaya 12 q maqnezium və 100 ml efir əlavə edilir. Alınmış qarışığın üzərinə damcı qıfından damcı-damcı 50 ml efirdəki 56 q etilbromidin məhlulu ehtəsürətlə verilir ki, efirin şiddətli qaynaması baş verməsin.

Etilbromidin hamısı verildikdən sonra reaksiya kütləsi yenə də 15-20 dəqiqə qarışdırılır. Buz ilə soyudulur və damcı ilə 29 q aseton və 40 ml mütləq efir qarışığı əlavə edilir. Buz olan hamam götürülür. Reaksiya kütləsi su hamamında 20 dəqiqə qaynadılır, yenidən soyudulur və doymuş ammonium-xlorid məhlulu ilə parçalanır.

Efir məhlulu ayrılır, su təbəqəsi efirlə üç dəfə ekstraksiya olunur (hər dəfə də 25 ml). Efir ekstraktları birləşdirilir, 5%-li soda məhlulu ilə yuyulur və potaş və ya natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su hamamında qovulur, qalan qalıq isə defleqmatorda distillə edilir. 100-105°C-də qaynayan fraksiya toplanır. Çıxım 20-25 q.

Trifenilkarbonil

Trifenilkarbonil aşağıdakı göstərilən sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

maqnezium 4,5 q,
brombenzol 29,5 q (20 ml),
etilbenzoat 13 mq,
mütləq efir 80 ml.

Avadanlıqlar:

250 ml tutumlu üçboğazlı kolba,
damcı qıfı,
kürəcikli soyuducu,
sürgülü qarışdırıcı,
kalsium-xloridli boru.

Fenilmaqneziumbromid, 4,5 q maqneziumdan və 60 ml efir məhlulunda 29,5 q brombenzoldan allilbenzolun alınması təcrü-

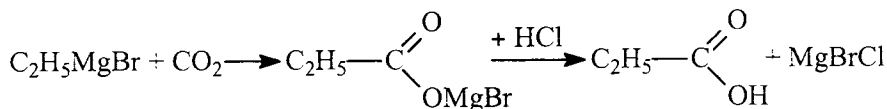
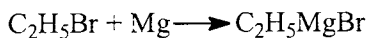
bəsində yazıldığı kimi alınır. Soyudulmuş fenilmaqneziumbrom məhluluna (buz və duz qarışığında) damcı ilə 20 ml efir məhlulunda 13 q etilbenzoat* əlavə edilir. Buzlu su hamamı götürülür və reaksiya kütləsi 30-40 dəqiqə su hamamında qızdırılır. Yenidən soyudulur və iki təbəqə əmələ gələnə kimi 5%-li sulfat turşusu məhlulu ilə parçalanır. Efir təbəqəsi ayrılır. Su təbəqəsi isə efirle ekstraksiya olunur.

Reaksiyaya girməyən brombenzol və aralıq reaksiya zamanı əmələ gələn difenil su buxarı ilə distillə edilir. Bərk qalıq süzülür, su ilə yuyulur və qurudulur.

Spirtdə kristallaşdırıldıqdan sonra trifenilkarbonilin ərimə temperaturu 162°C olur. Çıxım 13-15 q.

Propion turşusu

Propion turşusu aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

maqnezium 12 q,
etilbromid 56 q (38,6 ml),
karbon qazı**,
mütləq efir 150 ml,
ekstraksiya üçün efir 10 ml.

Avadanlıqlar:

500 ml tutumlu üçboğazlı kolba,
damcı qığı,
kürəcikli soyuducu,
sürgülü qarışdırıcı,
qazı barbotirləşdirmək üçün boru,
kalsium-xloridli boru.

Etilmaqneziumbromidi, 12 q maqnezium və 150 ml mütləq efir məhlulunda 56 q etilbromiddən, dimetiletilkarbinolun alın-

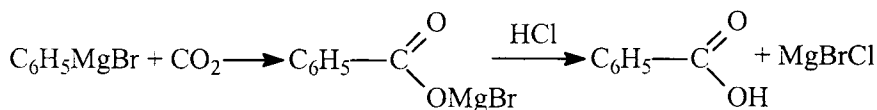
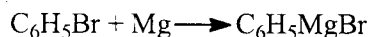
* Etilbenzoat istifadə edilməzdən əvvəl spirt qarışığını kənar etmək üçün mütləq kalsium-xlorid məhlulu ilə yuyulmalı, maqnezium-sulfatla qurudulmalı və distillə edilməlidir.

** Karbon qazını bilavasitə Kipp aparatı ilə almaq olar və ya quru buzdan istifadə etmək olar. Axırncı halda iki dəfə artıq götürülmüş karbon qazı kolbaya yerləşdirilir, ağız qazaparan borulu tıxacla bağlanır və reaksiya kolbası ilə birləşdirilir.

ması təcrübəsində yazıldığı kimi alırlar. Sonra damcı qیفının aşağı ucu maqneziumüzvi birləşmə məhluluna salınır. Yuxarı ucu isə karbon qazı mənbəyi ilə birləşdirilən şüşə boru ilə əvəz edilir. Yaxşı soyudulmaqla (buz və duz qarışığında) əvvəlcədən qurudulmuş karbon qazı) buraxılır. Reaksiya qurtardıqdan* sonra soyutma dayandırılır. Reaksiya kütləsi 10-15 dəqiqə qarışdırılır, buz ilə yenidən soyudulur və xlorid və ya sulfat turşusu ilə parçalanır. Yuxarı efir təbəqəsi 4-5 dəfə efirle ekstraksiya olunur (hər dəfə 20 ml), efir təbəqəsi və ekstrakt birləşdirilir və natrium və ya maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su hamamında qovulur, qalıq isə fraksiyalaşdırılır. 138-141°C qaynayan fraksiya toplanır. Çıxım 12-14 q.

Benzoy turşusu

Benzoy turşusu aşağıdakı sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

maqnezium 9 q,
brombenzol 59 q (40 ml),
karbon qazı,
mütləq efir 100 ml,
ekstraksiya etmək üçün efir 40 ml.

Avadanlıqlar:

250 ml tutumlu üçboğazlı kolba,
damcı qığı,
kürəcikli soyuducu,
sürgülü qarışdırıcı,
qazı barbotirləşdirmək üçün boru,
kalsium-xloridli boru.

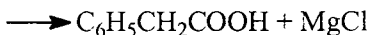
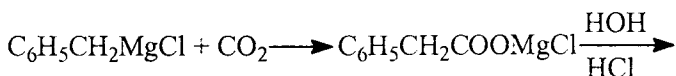
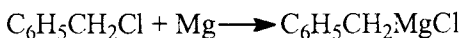
Allilbenzolun alınması təcrübəsində yazıldığı kimi fenilmaqneziumbromid alınır. Damcı qığı qaz daxil etmək üçün boru ilə əvəz edilir və soyutmaqla əvvəlcədən qurudulmuş karbon qazı verilir (əvvəlki təcrübə üçün qeydə bax). Karbon qazı verilib qur-

* Bunun üçün 1-1,5 saat tələb olunur. Reaksiyanın qurtarmasını karbon qazı buraxılmaqla reaksiya qarışığının qızmaması ilə müəyyən etmək olar.

tardıqdan sonra reaksiya kütləsi iki şəffaf təbəqə yaranana qədər 5%-li xlorid turşusu ilə parçalanır. Efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə efirlə iki dəfə (hər dəfə 20 ml) ekstraksiya edilir. Efir qovulduqdan sonra yerdə qalan qalıq suda kristallaşdırılır. Ərimə temperaturu 121-122°C. Çıxım 20-25 q.

Fenilsirkə turşusu

Fenilsirkə turşusu aşağıda göstərilən sxem üzrə sintez edilir:



Reaktivlər:

benzilxlorid 12,2 q (11 ml),
 maqnezium 2,4 q,
 mütləq efir 50 ml,
 quru buz,
 ekstraksiya üçün efir 30 ml,
 natrium hidroksidin 5 %-li məhlulu.

Avadanlıqlar:

200 ml-lik üçboğazlı kolba,
 damcı qığı,
 kürəcikli soyuducu,
 sürgülü qarışdırıcı,
 kalsium-xloridli boru.

Maqneziumüzvi birləşmə almaq üçün kolbada (bax şəkl. 66) 2,4 q maqnezium və 3,4 ml mütləq efir qarışdırılır. Alınmış qarışığa damcı ilə 12 ml mütləq efirdə benzilxlorid* məhlulunun $\frac{1}{4}$ hissəsi əlavə edilir. Reaksiya başlayandan sonra mütləq efirin qalmış hissəsi kolbaya tökülür və sonra tədricən benzilxloridin efir məhlulu əlavə edilir. Əgər bu zaman maqnezium həll olunmayıbsa, reaksiya kütləsi su hamamında maqnezium tam həll olunana kimi qızdırılır. Bundan sonra qızdırma dayandırılır.

Buz ilə soyudulmuş benzilmaqneziumxloridli efir məhluluna hissə-hissə xırdalanmış quru buz əlavə edilir. Reaksiya istiliyi he-

* Benzilxlorid güclü gözyaşardıcı təsirə malikdir (lakrimator), ona görə də fenilsirkə turşusu sintezi sorucu şkafda aparılır.

sabına efir qaynayır. Qaynamanın dayanması reaksiyanın qurtardığını göstərir.

Alınmış kütləyə 20 q xırdalanmış buz və sonra turş reaksiya verənə qədər (konqoya görə) 10 %-li xlorid turşusu əlavə edilir. Efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə iki dəfə efirlə (hər dəfə 15 ml) ekstraksiya edilir. Birləşdirilmiş efir ekstraktına 30-35 ml 5%-li natrium hidrokسيد məhlulu əlavə edilir (qələvi reaksiya verənə qədər). Efir təbəqəsi sudan ayrıldıqdan sonra 10 %-li xlorid turşusu ilə turşlaşdırıldıqda fenilsirkə turşusu ayrılır, suda kristallaşdırılır və təmizlənir. Ərimə temperaturu 78°C. Çıxım 6-8 q.

ƏDƏBİYYAT

1. Пейн Ч., Пейн Л. Как выбирать путь синтеза органического соединения. М.: Мир, 1973, 158 с.
2. Органикум. 2-е изд. М.: Мир, I т., 1979, 448 с.; II т., 1979, 448 с.
3. Лернер И.М., Берлин А.И., Славачевская Н.М. Указатель препаративных синтезов органических соединений. Л.: Химия, 1973, 152 с.
4. Лабораторные работы по органической химии. Под ред. О.Ф.Гинзбурга, А.А.Петрова. 4-е изд. М.: Высш. школа, 1982, 269 с.
5. Г.Б.Голодников. Практические работы по органическому синтезу. Л.: ЛГУ, 1966, 310 с.
6. Л.А.Казыцына. О строении diazonиевых солей и diaзокатиона. В сб. Проблемы органической химии, 1970.
7. Б.И.Степанов. Введение в химию и технологию органических красителей. М., 1984 г.
8. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. Под редакцией проф. О.Ф.Гинзбурга и чл. корр. АН СССР А.А.Петрова. М.: Высшая школа. 1989, 318 с.
9. Л.Титце, Т.Айхер. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999, 704 с.

ƏLAVƏLƏR

Laboratoriya işləri üçün reaktiv və preparatların hazırlanma üsulları (laborantlara kömək).

Mis(II) oksidin ammoniyakda məhlulu. 50 ml suda 1 q mis 2-sulfat duzu məhluluna 4 ml qatı ammoniyak məhlulu (NH_4OH), sonra 50 ml suda 3 q hidrosilaminin turş hidrogen xlorid duzu əlavə edilir və yaxşı qarışdırılır. Alınmış məhlulu ağzi yaxşı bağlanmış qabda bir neçə gün qaranlıqda saxlamaq olar. Məhlula mis qırıntıları əlavə etməklə saxlanma müddətini uzatmaq olar.

Məhlulu başqa üsulla da hazırlamaq olar. Bunun üçün əvvəlcədən iki məhlul hazırlanır: a) 1,5 q mis (II) xlorid və 3 q ammonium-xlorid 20 ml qatı ammonium hidrosiddə həll edilir və 50 ml həcminə qədər su əlavə edilir; b) 5 q hidrosilaminin turş hidrogen xlorid duzu 50 ml suda həll edilir. İşləməmişdən əvvəl (a) və (b) məhlulları: 1:2 həcm nisbətində qarışdırılır.

Gümüş-oksidin ammoniyakda məhlulu. 0,1 n 100 ml gümüş-nitrat məhluluna 0,5 ml 25 %-li ammonium hidrosid əlavə edilir. Alınmış məhlulu tünd qablarda bir aya qədər saxlamaq olar. Əgər reaktiv bu müddət keçdikdən sonra tam sərf olunmayıbsa, ehtiyatla nitrat turşusu ilə neytrallaşdırılır və yenidən hazırlanır. Reaktivin buxarlanmasına və onun ehtiyat üçün çox miqdarda hazırlanmasına yol vermək olmaz.

Anilin. Təmizləmək üçün Vürs kolbasında 0,5-1 q sink tozu əlavə edilməklə distillə (qayn. temp 184°C) edilir. Alınmış zəif iyli rəngsiz maye ağzi kip bağlanmış şüşə qabda saxlanılır (yaxşı olar ki, tıxaca qədər doldurulmuş olsun). Az miqdarda sink tozu əlavə edilməklə anilin stabilləşdirilir.

Anilinli su. Anilin ekstraksiyasından təcrübə aparmaq üçün onu 1:20 həcm nisbətində su ilə qarışdırırlar və təbəqələri ayırmadan saxlayırlar. Anilin kimyəvi xassəsini tədqiq etmək üçün, onu 1:100 nisbətində suda həll etmək kifayətdir.

Bromun xloroform və ya karbon 4-xloriddə məhlulu. Mantar tıxaclı qaba 5 ml brom tökülür (sorucu şkafda) və ehtiyatla üzərinə 95 ml həlledici əlavə edilir. Şüşə qab eksikatora saxlanılır. Bromla işləyən zaman rezin əlcək geymək və qoruyucu eynəkdən istifadə etmək lazımdır. Təsadüfi olaraq yerə tökülmüş bromun

üzərinə natrium-sulfit və ya tiosulfit tökürlər.

Bromid-bromat qarışığı. 2,8 q kalium-bromat və 12 q kalium-bromid suda həll edilir və 1 litr həcminə çatdırılır (ölçülü kolbada).

Hidrogen bromid turşusu. Hidrogen bromid qazının udulması ilə əmələ gələn məhlulu defleqmatordan kolbada distillə edərək 122-125°C temperaturda gedən fraksiya toplanılır. Bu fraksiya ($d_4^{20} = 1,47-1,49$) təxminən 47%-li hidrogen bromid turşusuna uyğundur. Çox duru məhlulun distilləsi zamanı ola bilər ki, aşağı sıxlıqlı turşu alınır. Onda təkrar distillə ilə sıxlığını artırmaq olur. Turşu qaranlıqda, ağzı kəpəklənmiş qabda saxlanılır.

Bromlu su. Bromun suda doymuş məhlulunu almaq üçün ağzı mantar tıxacılı 1 litrlik şüşə qaba 6 ml brom tökülür və üzərinə qarışdırılmaqla 500 ml su əlavə edilir. Bu zaman bromun bir hissəsi həll edilməmiş qalacaqdır (uzun müddət saxlandıqda o itəcəkdir). Təcrübə üçün iki həcm su ilə durulaşdırılmış məhlul istifadə olunur. Ehtiyat tədbirlərinə riayət etmək lazımdır.

Qlükozanın 5 %-li məhlulu. Məhlul işlətməzdən 12 saat əvvəl hazırlanır. Məhlulu mütləq qaynatmaq lazımdır.

2,4-Dinitrofenilhidrazin hidrogen xlorid duzu. 0,2 q 2,4-dinitrofenilhidrazin qızdırılmaqla 100 ml 2 n. xlorid turşusu məhlulunda həll edilir. Bulanlıq olduqda bir neçə damcı qatı xlorid turşusu əlavə edilir. İçərisində dəmir 2-xlorid olan bankanın ağzı yenidoz parafinlənilir.

Natronlu əhəng. Natrium hidroksoidin doymuş məhlulu sönməmiş əhənglə qarışdırılır (2:1 çəki nisbətində), quruyana kimi dəmir qabda buxarlandırılır, sonra 500°C temperaturda közərdilir və xırdalanır. Preparat ağzı kəpəklənmiş bankada saxlanılır. Hazır natronlu əhəngi işlətməzdən əvvəl 110-115°C-də qurudurlar (tərkibində karbonatlar çox olduqda halda mufel sobalarda közərdilir).

Kalium-yodiddə yod məhlulu. 6 q kalium-yodid 6 ml suda həll edilir və məhlula 2 q yod qarışdırılır və 100 ml su ilə durulaşdırılır.

Əhəngli su. Sönmüş əhəng (kalsium hidroksoid) su ilə qarışdırılır. Həll olunmamış qalıqla birlikdə saxlanılır ki, məhlul kalsium

hidroksidlə doymuş olsun. İşlətməmişdən əvvəl şəffaf məhlul çöküntüdən təmizlənmək üçün başqa qaba süzülür.

Yodlu-niştastalı kağız. 0,5 q niştasta 10 ml soyuq su ilə qarışdırılır. Alınmış kütlə 100 ml qaynar suya tökülür və qaynama bir-cinsli yapışqan kütlə alınmaya qədər davam etdirirlər. Soyudulduqdan sonra üzərinə, az miqdarda su həll edilmiş 0,5 q kalium-yodid və 0,5 q kristallik natrium-karbonat əlavə edilir. Alınmış məhlul süzgəc kağızına hopdurulur və o günəş şüaları düşməmək şərtilə havada qurudulur. Qurudulmuş kağız zolaq halında kəsilir və kip bağlanmış bankada saxlanılır.

Kalium-hidroksidin 0,5 n. spirtdə məhlulu. Etil spirti kalium hidroksidlə birlikdə (10 q KOH 1 litr spirtdə) əks soyuduculu kolbada 30 dəqiqə qaynadılır və sonra spirt (həmin qələvi üzərində) distillə edilir. Sonra həmin spirtin üzərinə qarışdırmaqla 30-35 q kalium hidroksid əlavə edilir və bir gündən sonra çöküntüdən şəffaf maye süzülür. Məhlul kalsium-xlorid borusuna natronlu əhəng doldurulmuş tünd qablarda saxlanılır.

Kalium-karbonat (potaş). İşlətməzdən əvvəl 200°C-də közərdilir.

Kalium-permanqanatın turş məhlulu. 1%-li 100 ml kalium-permanqanat məhlulu üzərinə qarışdırmaqla 5 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir.

Kalsium-karbid. Texniki məhsul çəkilə 3-5 mm ölçülü hissələrə parçalanır. Kalsium-karbid adətən ağzı parafinlənmiş bankalarda saxlanılır.

Kalsium-xlorid. İşlənmiş kalsium-xlorid dəmir qablarda əridilməklə regenerasiya edilir. Əridilən duz qatı 2 sm-dən qalın olmamalıdır (su buxarları buxarlanaraq «sıçrama» yaradırlar, xüsusilə duz qatı qalın olduqda). Suyun hamısı buxarlandıqdan sonra da qızdırma bir neçə vaxt davam etdirilir (250-300°C-də). Əriyib yapışmış duz parçalanıb hələ istiikən quru bankaya yığılır. Kalsium-xlorid borularının doldurulması üçün 2-5 mm ölçüdə qırıqlardan istifadə edilir.

Qırmızı konqo. Suda 0,1 %-li məhlulu hazırlanır.

Niştasta yapışqan. 2 q həllolunan niştasta 10 ml soyuq su ilə qarışdırılır və bu sıyıq (horra) 100 ml qaynar su üzərinə əlavə edilir. 5-10 dəqiqə qaynadılır, soyudulur və sakit halda saxlanılır.

Əgər pambıq şəkilli çöküntü əmələ gələrsə, onda məhlul süzülür və ya süzgəcdən keçirilir. Stabiləşmə üçün 0,1 q kalium hidrokسيد və ya salisil turşusu (0,01 q HgJ_2 də ola bilər) əlavə edilir.

Laktozanın 1%-li məhlulu. Hazırlandıqdan sonra bir neçə dəqiqə qaynadılır.

Mis 2-sulfat (susuz). Mis 2-sulfat çini və ya nikel kasada daima qarışdırmaqla qum hamamında qızdırılır. Əgər temperatur $220^{\circ}C$ -dən yuxarı deyilsə, onda ağ və ya az yaşıl rəngli məhsul alınır ($220^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturda qızdırıldıqda mis 2-sulfat tədricən parçalanaraq boz rəng alır və quruma xassəsi azalır). Qurudulmuş mis 2-sulfat həvəngdə əzilir və quru qabda ağzı möhkəm bağlanaraq saxlanılır.

Mis (I) xlorid. Reaktivini iki üsulla hazırlamaq olar. a) 25 q mis kuporosu və 65 q natrium-xlorid qızdırılmaqla 80 ml suda həll edilir və süzgəcdən keçirilir. Sonra filtratın üzərinə 40 ml suda 7 q kristallik natrium-sulfit məhlulu (və ya 3,5 q susuz) əlavə edilir. Çökmüş çöküntüdə su boşaldılır və bir neçə dəfə 2 n. xlorid turşusu məhlulu ilə sulfat ionunun itməsinə qədər (Barium xloridlə yoxlamaqla) yuyulur (dekantasiya etməklə), sonra isə spirtlə. Duz $100-110^{\circ}C$ -də qurudulur və ağzı kip bağlanmış bankalarda saxlanılır. Preparat oksidləşməyə qarşı çox həssasdır. Tərkibi əsasən mis (II) duzundan ibarət olan yaşıl rəng almış preparat yenidən 2 n. xlorid turşusu məhlulu ilə ağardılır.

b) Doymuş mis (II) xlorid məhluluna mis qırıntıları əlavə edilir. Ağzı kip bağlı qabda bir neçə gün saxlanmış məhlulda tədricən ağ çöküntü əmələ gəlir. Mis metalı plastik pinsetlə çıxarılır, çöküntü isə yuxarıda yazıldığı kimi emal edilir.

Metil narıncı. O, 1 q indikator, 100 ml suda həll edilir. Natrium metalı olan bankanın lehimi lehim aləti ilə əridilir. Natrium kiçik hissələrə kəsilir (rezin əlcəklə işləməli) və onlar içərisində kerosin və ya vazelin yağı olan bankalara doldurulur (ksilol, dekalın və tetralindən də istifadə etmək olar). İş üçün natrium qırıqları kerosin altından pinsetlə çıxarılır, süzgəc kağızı ilə sıxılır və quru bıçaqla lazım olan ölçüdə hissələrə kəsilir. Qalmış hissə yenə də bankaya qoyulur. Kəsilmiş hissədən süzgəc kağızı ilə kerosin təmizlənir və nazik təbəqələrə kəsilir. Qalmış natrium parçaları natrium olan bankaya qoyulur. Natrium metalını ancaq pinsetlə

tutmaq lazımdır. Heç bir vaxt su kranı yaxınlığında natriumla işləmək olmaz.

Natrium-asetat. Kristallik duz $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çini və ya nikel kasada qızdırılır. Kristallaşma suyunda əriyir və suyun çox hissəsi buxarlandıqdan sonra donur. Qızdırmanı artırmaqla duz yenidən ərimə halına çatdırılır (ərimə temp. 324°C). Bu zaman şiddətlə qızdırmaq olmaz (parçalanma gedə bilər). Ərimiş duz metal qaba boşaldılır, soyuyandan sonra (isti halda) farfor dəstəklə xırdalanır. Ağzı kip bağlanmış bankalarda saxlanılır.

Natrium-hidrosulfid (natrium bisulfid) NaHSO_3 . Hidrokarbonat və ya natrium-hidrokarbonatın üzərinə kristalların üzərini azca su örtənə qədər su tökülür və kristalların tam həllolunmalarına qədər kükürd qazı verilir. Alınmış yaşılımtıl-sarı məhlul mantar tıxaclı qablarda saxlanılır. Kükürd qazı Vürs kolbasında natrium-sulfidin üzərinə damcı ilə sulfat turşusu əlavə etməklə alınır. Yaxşı olar ki, kolbanın qazaparan borusuna, qaz cərəyanı ilə nəmlik getməsin deyə şüşəpambıq qoyulsun. (Laboratoriyada texniki natrium-hidrosulfid zəif kükürd anhidridi iyi verən ağ yaprılmış toz olur. Onu uzun müddət saxladıqda belə şiddətli reduksiyaedici xassəyə malik olur, lakin həqiqi hidrosulfid deyildir. Onun formulu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ düzgün adı isə natrium-ditionitdir. Aseton və aldehidli çöküntü vermir).

Natrium hidroksid, 2 n. məhlul 84 q natrium hidroksid (tərkibində 95% əsas maddə olmaqla) qarışdırılmaqla 500 ml suda həll edilir və həcmi 1 litrə çatdırılır.

Natrium-sulfat (susuz). Reaktiv $200-300^{\circ}\text{C}$ -də qurudulur. İşlədilmiş quruducunu regenerasiya da etmək mümkündür.

Nitrolaşdırıcı qarışıq. Nitrat turşusu üzərinə qarışdırmaq və soyutmaqla sulfat turşusu əlavə edilməklə 2 həcm qatı nitrat turşusu ($d_4^{20} = 1,42$), 3 həcm qatı sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,84$) ilə qarışdırılır.

Saxarozanın 1%-li məhlulu. 10 q saxaroza (və ya qida üçün işlədilən şəkər) 1 litr suda həll edilir süzgəcdən keçirilir və bir neçə dəqiqə qaynadılır.

Gümüş-nitrat. 0,2 n məhlulu 3,4 q gümüş-nitrat 20 ml suda həll edilir və həcmi 100 ml çatdırılır. Məhlul hazırlamaq üçün bi-

distilatdan istifadə edilir. Məhlul hazırlanan və saxlanılan qablar diqqətlə təmizlənməlidir. Məhlul ağzı mantar tıxacla tünd qablar-da saxlanılır.

Gümüş qalıqlarının regenerasiyası. Tərkibində gümüş olan çöküntü və məhlulların hamısı yığılmalı və emal olunmalıdır. Gümüş-asetilenid və «gümüş güzgü» duru nitrat turşusunda həll edilir.

Gümüş qalıqlarının üzərinə qələvi reaksiya verənə qədər (fenoftaleinə görə) natrium hidrokسيد məhlulu əlavə edilir, su hamamında qızdırılır və formalin əlavə olunur. 5-15 dəqiqədən sonra tünd-boz rəngli yumşaq gümüş metalı tozları ayrılır. Onu soyudulmaqla süzür, qələvi və xlorid-ionları ayrılana qədər su ilə yuyur və 100°C-də qurudurlar. Qurudulmuş çöküntünün çəki ilə miqdarı üzərinə artıqlığı ilə nitrat turşusu əlavə edilir (1 ml nitrat turşusu $d_4^{20} = 1,42$) və ya 1 q gümüşə 1,5 ml $d_4^{20} = 1,31$) və həllolunana kimi 50°C-də qızdırılır. Maye süzülür və su hamamında nazik təbəqə əmələ gələnə qədər buxarlandırılır. Əgər bu müddətdə azot oksidləri tam kənar olunmayıbsa, su əlavə edilərək yenidən buxarlandırılır. Buxarlandırılan məhlul soyudulur, gümüş-nitrat kristalları soyudulmaqla süzülür, az miqdarda buzlu su ilə yuyulur və 110°C-də qurudulur.

Sulfat turşusu. 2 n. 56 ml qatı sulfat turşusu ($d_4^{20} = 1,84$) tədricən 944 ml suya əlavə edilir.

Xlorid turşusu. 2 n. 167 ml qatı xlorid turşusu ($d_4^{20} = 1,19$) 1 litrə çatana qədər su ilə durulaşdırılır.

Sirkə turşusu. 2n 116 ml buzlu sirkə turşusu 1 litrə çatana qədər su ilə durulaşdırılır.

Felinq mayesi. İki məhlul hazırlanır:

I Məhlul. 34,6 q təmiz kristallaşdırılmış mis 2-sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ üzərinə bir neçə damcı sulfat turşusu əlavə edilmiş suda həll edilir və 500 ml-ə çatana qədər durulaşdırılır.

II Məhlul. 173 q seqnet duzu (natrium-kalium tartarat) 200 ml suda həll edilir, üzərinə 100 ml suda 70 q natrium hidrokسيد (və ya 85 q kalium hidrokسيد) məhlulu əlavə edilir və 500 ml-ə qədər durulaşdırılır.

Felinq mayesi bilavasitə hər bir laboratoriya işindən əvvəl I və II məhlulların bərabər həcmdə qarışdırılması ilə hazırlanır (başlanğıc məhlulları uzun müddət saxlamaq olar).

Əgər seqnet duzu yoxdursa, onda II məhlulu 121 q natrium hidroksid və 93,1 təmiz çaxır turşusu 400 ml suda həll edilməklə hazırlanır və sonra 500 ml həcmə çatdırılır.

Fişer reaktiv. Quru tünd şüşə qaba 200 ml piridin tökülür, onda 100 q yod həll edilir və üzərinə 600 ml metil spirti əlavə olunur. Qabın ağzı kip bağlanır və iki gün saxlanılır. Sonra həmin qab tərəzidə çəkilərək içərisində buz olan hamamda yerləşdirilir və məhlula balondan 45-50 q-a çatana qədər kükürd qazı buraxılır. Bu üsulla hazırlanmış reaktiv istifadə edilməzdən əvvəl bir həftə saxlanılır. Nəmdən qorumaqla yaxşı saxlamaq olar.

Fenolftalein. 0,2 q fenolftaleini 165 ml spirtdə həll edir və üzərinə 135 ml su əlavə edirlər.

Fruktozanın 0,5%-li məhlulu. Hazırlandıqdan sonra məhlul qaynadılır.

Furfurol. Havada tez tündləşən sarı-küləş rəngli mayedir. Distillə edilməklə 159-163°C-də qaynayan fraksiya (təmiz furfurolun qaynama temperaturu 162°C-dir) toplanır. Furfurolun oksidləşməsinə (tündləşməni) 0,1 q hidroxinon və ya pirohallol əlavə etməklə ləngitmək olur.

Xromqarışığı (Bekman qarışığı). 20 q kalium-bixromat 100 ml suda həll edilir və üzərinə 10 ml qatı sulfat turşusu əlavə edilir. Xrom qarışığı spirtlərin və anilin oksidləşməsi üçün nəzərdə tutulur və qab yumaq üçün yaramır.

Şveytser reaktiv. 100-200 ml suda 10 q mis kuporosu məhluluna 100 ml 2 n. natrium hidroksid məhlulu əlavə edilir. Əmələ gəlmiş çöküntü sorulmaqla süzülür, bir neçə dəfə, sulfat-ion reaksiyası verməyənə qədər su ilə yuyulur və az miqdarda 25%-li ammonyak məhlulunda həll edilir. Bu zaman mis 2-hidroksidin bir hissəsi həll olunmamış qalmalıdır.

Məhlul bir müddət qaldıqdan sonra dekantasiya olunmaqla süzülür.

Qırmızı fosforun təmizlənməsi. Qırmızı fosfor su ilə yuyulur və eksikatora sulfat turşusu üzərində qurudulur.

II. Turşu və qələvillərin sulu məhlullarının qatılıq və sıxlığı

1. Nitrat turşusu

d_4^{20}	qatılıq			d_4^{20}	qatılıq		
	%	mol/l	q/l		%	mol/l	q/l
1,000	0,3296	0,0523	3,295	1,300	48,42	9,900	629,5
1,100	17,58	3,068	193,3	1,400	66,97	14,88	937,6
1,200	32,94	6,273	395,3	1,500	96,73	23,02	1450

2. Sulfat turşusu

d_4^{20}	qatılıq			d_4^{20}	qatılıq		
	%	mol/l	q/l		%	mol/l	q/l
1,000	0,261	0,0266	2,608	1,500	60,17	9,202	920,5
1,100	14,73	1,652	162,0	1,600	69,09	11,27	1105
1,200	27,72	3,391	332,6	1,700	77,63	13,46	1320
1,300	39,68	5,259	515,8	1,800	87,69	16,09	1578
1,400	50,50	7,208	707,0	1,830	93,64	17,47	1713

3. Xlorid turşusu

d_4^{20}	qatılıq			d_4^{20}	qatılıq		
	%	mol/l	q/l		%	mol/l	q/l
1,000	0,360	0,0987	3,599	1,140	28,18	8,809	321,2
1,050	10,52	3,029	110,4	1,150	30,14	9,505	346,6
1,100	20,39	6,150	224,2	1,160	32,14	10,22	372,8
1,110	22,33	6,796	247,8	1,170	34,18	10,97	399,9
1,120	24,25	7,449	271,6	1,180	36,23	11,73	427,7
1,130	26,20	8,118	296,0	1,190	38,32	12,50	455,8

4. Natrium hirdoksidi

d_4^{20}	qatılıq			d_4^{20}	qatılıq		
	%	mol/l	q/l		%	mol/l	q/l
1,000	0,159	0,0398	1,592	1,280	25,56	8,178	327,1
1,020	1,94	0,494	19,76	1,330	30,20	10,04	401,6
1,050	4,65	1,222	48,88	1,380	35,01	12,08	483,2
1,100	10,10	2,802	112,1	1,430	40,00	14,30	572,0
1,170	15,54	4,545	181,8	1,480	45,22	16,73	669,2
1,220	20,07	6,122	244,9	1,530	50,50	19,31	772,4

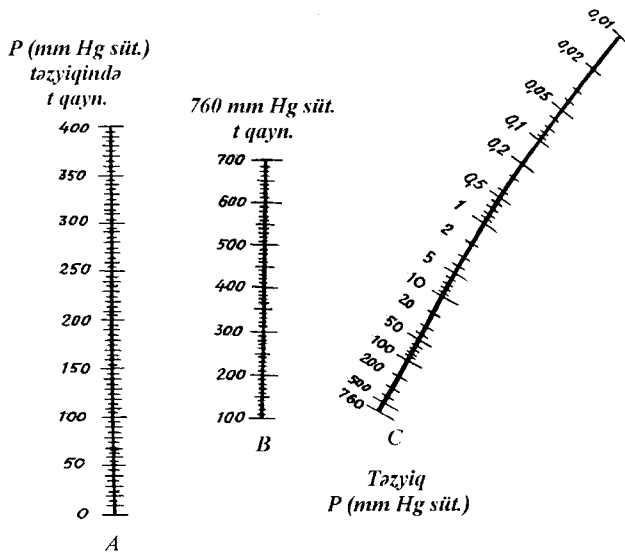
III. Müxtəlif temperaturların su buxarının təzyiqi

Temperatur °C	Su buxarının təzyiqi mm civə sütunu	Temperatur °C	Su buxarının təzyiqi mm civə sütunu
10	9,2	18	15,5
11	9,8	19	16,5
12	10,5	20	17,5
13	11,2	21	18,7
14	12,0	22	19,8
15	12,8	23	21,1
16	13,6	24	22,4
17	14,5	25	23,9

IV. Sıxılmış qaz balonlarının rəngi

Qaz	Balonun rəngi	Yazının rəngi
Azot	Qara	Sarı
Ammonyak	Tünd-sarı	Qara
Asetilen	Ağ	Qırmızı
Hidrogen	Tünd-yaşıl	Qırmızı
Oksigen	Açıq-mavi	Qara
Kükürd qazı	Qara	Ağ
Karbon qazı	Qara	Sarı

V. Təzyiq altında P (mm civə süt.) qaynama temperaturunun təyin edilməsi üçün nomoqramma



Şəkil 67. İstənilən verilmiş təzyiq altında qaynama temperaturunun təyin edilməsi üçün nomoqramma.

Verilmiş təzyiqdə P (mm civə sütünü) maddənin qaynama temperaturunu təyin etmək üçün C şkalasında həmin təzyiqin qiyməti B şkalasında 760 mm civə sütünü qaynama temperaturu qiymətilə düz xətlə birləşdirilir və A şkalasını kəsənə qədər davam etdirilir (şək. 67). A şkalasında (kəsilən nöqtədə) göstərilən qiymət verilmiş təzyiqdə maddənin təxmini qaynama temperaturunu göstərir. Verilmiş təzyiqdə qaynama temperaturuna görə 760 mm civə sütünü maddənin qaynama temperaturunu təyin etmək üçün A və B şkalasındakı uyğun qiymətlər düz xətlə birləşdirilir. Axtarılan qaynama temperaturunu bu düz xəttin B şkalasının göstərdiyi nöqtədə tapırlar.

VI. Bəzi üzvi birləşmələrin sıxlıq, sındırma əmsalı və qaynama temperaturu

№	Birləşmələrin adı	d_4^{20}	n_D^{20}	Q. temperaturu °C
1.	Allilbenzol	0,8930	1,5126	156
2.	Anilin	1,0217	1,5863	184,4
3.	Aseton	0,7908	1,3591	56,24
4.	Asetofenon	1,0281	1,53718	202,3
5.	Benzil spirti	1,0455	1,5396	205,35
6.	Benzoyetil efiri	1,0468	1,5057	213
7.	Benzolsulfoxlorid	1,3842 ¹⁵ ₁₅		177/100 mm c. s.
8.	Brombenzol	1,4951	1,5572	156
9.	Butilbromid	1,299	1,4398	101,6
10.	Hepten-I	0,69698	1,39980	93,1
11.	Dibutil efiri	0,769 ²⁰ ₂₀	1,3992	140,9
12.	Dimetiletilkarbinol	0,809	1,4052	101,6
13.	İzoyağ turşusu	0,9504	1,3930	154,7
14.	Yodbenzol	1,8308	1,621	188,6
15.	Nitrobenzol	1,2034	1,5526	210,9
16.	Nitrometan	1,13816	1,3818	101,19
17.	o-Nitrotoluol	1,1629	1,5474	221,7
18.	n-Nitrotoluol	1,1226	1,5346	238
19.	β-Oksiyağ aldehidi	1,103		83/20 mm c. s.
20.	Okten-I	0,7144	1,4291	122,5
21.	Penten-I	0,6405	1,3788	30,1
22.	Propion turşusu	0,992	1,3874	141,1
23.	Butilsirkə efiri	0,8825	1,3941	126,5
24.	Etilsirkə efiri	0,901	1,3728	77,15
25.	Furfuril spirti	0,1296	1,4868	171
26.	Furfurol	1,1598	1,5261	167,7
27.	Xlorbenzol	1,1066	1,5247	132
28.	Tsikloheksen	0,8109	1,4465	82,97
29.	Siklopentanon	0,948	1,4366	130
30.	Etilbromid	1,4555	1,4248	38,4
31.	Etilyodid	1,9358	1,5133	72,2

Qeyd: d_4^{20} - maddələrin nisbi sıxlığı (maddələrin t°C-də suyun sıxlığına t°C görə sıxlığı):

n' - t°C və $\lambda=589,3$ nm (D-natrium xəttində) sındırma əmsalı.

7 və 19 istisna olmaqla maddələrin hamısı üçün qaynama temperaturu 760 mm civə süt. göstərilmişdir.

MÜNDƏRİCAT

ÖN SÖZ.....	3
-------------	---

I FƏSİL

ÜZVİ SİNTEZ İŞLƏRİ HAQQINDA

ÜMUMİ MƏLUMAT	4
Laboratoriya məşğələlərinin məqsəd və vəzifələri	4
İş jurnalının yazı forması	6
Üzvi maddələrin təmizlənməsi və ayrılması.....	22
Suspenziyaların ayrılması	23
Bərk maddələrin ayrılması və təmizlənməsi	26
Kristallaşma	27
Sublimasiya	29
Mayelərin ayrılması və təmizlənməsi	30
Adi distillə	32
Rektifikasiya	40
Su buxarı ilə distillə	42
Sulu və susuz məhlulların qatılaştırılması	44
Üzvi maddələrin çıxarılması.....	45
Məhlulların ekstraksiyası	45
Bərk maddə qarışıqlarının ekstraksiyası	47
Bərk maddələrin qurudulması	47
Mayelərin qurudulması	50
Qazların qurudulması.....	51
Üzvi birləşmələrin bəzi sabitlərinin təyin edilməsi.....	52
Kapilyarda ərimə temperaturunun təyini	52
Sındırma əmsalının təyin edilməsi.....	55
Ostvald piknometri ilə mayelərin sıxlığının təyin edilməsi	55
Üzvi həlledicilər və onların təmizlənməsi	56
Petroleyin efiri	56
Benzol	57
Xloroform	57
Karbon 4-xlorid	58
Dietil efiri (efir, kükürd efiri)	58
Tetrahidrofuran	60
Etil spirti	60

Aseton	62
Etilsetat	62
Laboratoriyada iş vaxtı təhlükəsizlik texnikası qaydaları	62
Bədbəxt hadisə zamanı ilk yardım	66
Ədəbiyyat	67

II FƏSİL

ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ	68
Üzvi birləşmələrin sintez üsulları.....	68
Halogenləşmə	75
Birbaşa halogenləşmə.....	75
İkiqat əlaqəyə hidrogenhalogenidlərin birləşməsi	75
Birləşmə reaksiyası	79
Olefinlərə hipoxlorit turşusunun birləşməsi	79
Birbaşa olmayan halogenləşmə	83
Fosfor halogenidlərin spirtlərə təsiri	83
Tionilhalogenidlərin spirtlərə təsiri	85
Karbonil qrupundakı oksigenin halogenlə əvəz edilməsi	86
TƏCRÜBİ İŞLƏR	87
Etilenbromidin sintezi	87
Etilyodidin sintezi.....	89
Butilbromidin sintezi	90
Brombenzolun sintezi	91
Xlorsirkə turşusunun sintezi	92
Xloroformun sintezi	93
5-Bromfurfurolun sintezi	94
5-Yodfurfurolun sintezi	95
α -Bromnaftalinin sintezi.....	96
n-Bromasetamidin sintezi	97
Sim-Tribromanilinin sintezi.....	98
1,2-Dibrometanin sintezi	99
NİTROLAŞMA	100
Nitrat turşusu və azot oksidləri ilə nitrolaşma	102
Nitrolaşdırıcı qarışıqla nitrolaşma.....	107
Nitrolaşdırıcı qarışıqla nitrolaşmanın mexanizmi.....	108
Atom və ya atom qruplarının əvəzlənməsi ilə	

nitrobirləşmələrin alınması	117
Nitrolaşma zamanı ehtiyat tədbirləri	117
KOLLOKVIUM ÜÇÜN SUALLAR	118
LABORATORİYA İŞLƏRİ	118
Nitrometan	118
Nitrobenzol	119
o- və p-Nitrotoluol	121
α -Nitronaftalin	122
Nitrozolaşma	123
Laboratoriya işlərinə dair nümunələr	124
p-Nitrozodimetilanilin	124
p-Nitrozofenol	125
Diazo və azobirləşmələr	126
Diazobirləşmələrin quruluşu	128
Benzoldiazonium kationunun mezo formulu	130
Diazolaşma reaksiyası diazolaşdırıcı amillər	132
Diazolaşma reaksiyasının mexanizmi	134
Diazobirləşmələrin turşuluq-əsaslıq xassəsi	135
Diazollaşma reaksiyalarının aparılması şəraiti və reaksiya gedişinə nəzarət	137
Diazolaşma zamanı aralıq reaksiyalar	139
Diazolaşma qaydaları	140
Məhluldan diazonium duzlarının ayrılması üsulları	141
Diazobirləşmələrin kimyəvi xassələri	142
Azotun ayrılması ilə gedən diazobirləşmə reaksiyaları	142
Diazonium duzlarında azotun ayrılması ilə gedən reaksiyalar	146
Kollokvium üçün suallar	151
Laboratoriya işlərinə dair nümunələr	152
Fenol	152
Yodbenzol	153
Simm-Tribrombenzol	154
Azotun ayrılmaması ilə gedən diazobirləşmə reaksiyaları	155
Qırmızı p-nitroanilin boyası (p-Nitrobenzolazo- β -naftol)	155
Metil narıncı boyası	157
Sulfolaşma	158

Alifatik karbohidrogenlərin sulfolaşması	159
Aromatik karbohidrogenlərin sulfolaşması	162
Sulfolaşma reaksiyası istiqamətinə şəraitin təsiri	164
Sulfoxlorlaşma reaksiyası	165
Sulfolaşma reaksiyasının mexanizmi	166
Kollokvium üçün suallar	169
Laboratoriya işlərinə dair nümunələr	170
Sulfanil turşusu.....	170
Qələvi qaynaması üsulu	170
Artıq miqdarda götürülmüş sulfat turşusu iştirakı ilə sulfolaşma	171
2,4-Dimetilsulfoturşu (natrium duzu).....	171
Sulfotoluol turşusu (monohidrat).....	172
Benzolsulfoxlorid	173
Oksidləşmə və reduksiya.....	174
Oksidləşmə	174
Oksidləşdiricilər	174
Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında əmsalların təyini.....	176
Alifatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi.....	178
α -Oksidlərin alınması.....	179
α -Qlikolların alınması.....	180
Ozonlaşma reaksiyası	182
Spirtlərin oksidləşməsi.....	184
Birli spirtlər	184
α -Qlikolların oksidləşərək parçalanması.....	188
Birli spirtlərin karbon turşularına oksidləşməsi	189
Aldehid və ketonların oksidləşməsi	190
Aromatik karbohidrogenlərin oksidləşməsi.....	194
Aromatik birləşmələrin xionlara oksidləşməsi	197
Kollokvium üçün suallar	200
Oksidləşmə reaksiyaları	201
Laboratoriya işlərinə dair nümunələr	201
Aseton	201
İzoyağ turşusu	202
Benzofenon.....	203
Toluoldan benzoy turşusunun alınması.....	203

Antraxinon	204
Reduksiya	205
Doymamış karbohidrogenlərin reduksiyası	205
Spirtlərin reduksiyası	207
Aldehid və ketonların reduksiyası	207
Karbon turşuları və onların törəmələrinin reduksiyası	211
Azotlu birləşmələrin reduksiyası	213
Turş mühitdə nitrobirləşmələrin reduksiyası	213
Neytral mühitdə reduksiya	214
Qələvi mühitdə reduksiya	214
Nitroalkanların katalitik hidrogenləşməsi	216
Aromatik nitrobirləşmələrin reduksiyası elektrolitik üsulla da aparılır	217
LABORATORİYA İŞLƏRİ	217
Anilin	217
Fenilhidroksilamin	218
Benzhidrol	219
2-Butanol	220
Hidrid mübadiləsi reaksiyaları	221
Kannissaro reaksiyası	221
Mürəkkəb efir kondensləşməsi (Tişenko reaksiyası)	222
Meyerveyn-Pondorf-Verleyə görə reduksiya və Oppenaurə görə oksidləşmə	223
LABORATORİYA İŞLƏRİ	224
Benzil spirti	224
Furfuril spirti və piroselik turşusu	224
Benzoy turşusu və benzil spirti	225
Hidratlaşma və dehidratlaşma reaksiyaları	226
Hidratlaşma	226
Dehidratlaşma	233
Mürəkkəb efirlərin və amidlərin hidrolizi və alınması	237
Efirləşmə	237
Turşu anhidridi və xloranhidridlərinin fenol və spirlərə təsirlə mürəkkəb efirlərin alınması. Fenol və spirlərin asilləşməsi	240
Perefirləşmə (yenidən efirləşmə) yaxud alkoholiz	242

Karbon turşularının natrium, yaxud gümüş duzlarının halogenalkillərə təsiri ilə mürəkkəb efirlərin alınması	242
Diazometan üsulu ilə efirlərin alınması	243
Aminlərin asilləşməsi	244
KOLLOKVİUM SUALLARI	245
LABORATORİYA İŞLƏRİ	246
Asetilen karbohidrogenlərinin hidratlaşması	246
Etilen	246
Tsikloheksen	247
Dibutil efiri	248
Etilsirkə efiri	249
β -Pentaasetilqlükoza	250
Asetilsalisil turşusu	251
Etilbenzoat efirinin hidrolizi	252
Benzimidazol	253
Kondensləşmə reaksiyaları	253
Əsasi katalizatorların iştirakı ilə gedən kondensləşmə reaksiyaları	254
Aldol və kroton kondensləşməsi	256
Mürəkkəb efir kondensləşməsi	260
Perkin reaksiyası	261
Asetilenin alkilləşməsi	262
Turşu katalizatorların iştirakı ilə gedən kondensləşmə reaksiyaları Fridel-Krafts reaksiyası	262
Qatterman-Kox reaksiyası	265
KOLLOKVİUM ÜÇÜN SUALLAR	266
LABORATORİYA İŞLƏRİ	266
β -Oksiyəğ aldehidi	266
Darçın turşusu	267
Dibenzalaseton	268
Etilfenilketon	268
Metalüzvi birləşmələr vasitəsilə sintezlər	269
Maqneziumüzvi birləşmələrin alınması	273
Aktivatorlar	273
Nəmlik	274
Maqnezium	274

Halogenlərin təbiətindən irəli gələn təsirlər	274
Həlledicilər	275
Xüsusi alınma üsulları	275
Qrinyar reaktivinin alınması zamanı baş verə bilən aralıq reaksiyalar	276
Maqneziumüzvi birləşmələrin quruluşu	276
Maqneziumüzvi birləşmələrin üzvi sintezdə tətbiqi	278
Karbohidrogenlərin sintezi	278
Spirtlərin sintezi	278
İkili spirtlər	279
Üçlü spirtlər	280
Qrinyar reaktivinin karbonilli birləşmələrlə qarşılıqlı təsir mexanizmi	280
Spirtlərin alınması zamanı aralıq reaksiyalar	281
Aldehid və ketonların sintezi	282
Karbon turşularının sintezi	283
Elementüzvi birləşmələrin sintezi	283
KOLLOKVIUM ÜÇÜN SUALLAR	285
LABORATORİYA İŞLƏRİ	285
Allilbenzol	285
Benzhidrol	286
Dimetiletikarbinol	287
Trifenilkarbonil	288
Propion turşusu	289
Benzoy turşusu	290
Fenilsirkə turşusu	291
Ədəbiyyat	292
Əlavələr	293

Çapa imzalanmışdır: 05.04.2008.
Formatı 60x84 1/16. Sifariş 46
Həcmi 19,5 ç.v. Sayı 350.

«Bakı Universiteti» nəşriyyatı,
Bakı ş., AZ 1148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.