

**A.M.MƏHƏRRƏMOV, A.Q.RƏHİMOVA,
A.A.RƏHİMOV, N.Q.ŞIXƏLİYEV**

AZOT ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

Azərbaycan Respublikası Təhsil
nazirliyinin 16.04.2009-cu il tarixli
427 sayılı əmri ilə dərs vəsaiti kimi
təsdiq edilmişdir.

**ÇAŞIOĞLU
2010**

547
A99

Elmi redaktor: prof. M.N. Məhərrəmov

Rəyçilər: prof. M.Ə.Allahverdiyev
prof. İ.M.Əhmədov

Məhərrəmov A.M., Rəhimova A.Q., Rəhimov A.A., Şıxəliyev N.Q.
Azot üzvi birləşmələr. *Dərs vəsaiti*. Bakı: Çəşioğlu, 2010. –120 s.

Kitab üzvi kimyanın bir bölməsi olan azot üzvi birləşmələrə həsr edilmişdir. Vəsait ali məktəblərin bakalavr pilləsi üçün nəzərdə tutulmuş və uyğun proqram əsasında tərtib edilmişdir.

Kitabdan magistrlər və bu sahədə tədqiqat aparən mütəxəssislər də istifadə edə bilərlər.

Bakı Dövlət Universiteti
ELMI KİTABXANA

ISBN 978-9952-27-240-6

© «Çəşioğlu» nəşriyyatı, 2010

GİRİŞ

Azot üzvi birləşmələr

Tərkibində C–N rabitəli qrup saxlayan maddələr azot-üzvi birləşmələr adlanır. Bunlar çoxlu homoloji sıralar təşkil edirlər. Onların xüsusi nəzəri və təcrübi əhəmiyyətli sinifləri aşağıdakılardır:

$R-NO_2$ - *Nitrobirləşmələr*;

$R-\ddot{N}O$ - *Nitrozobirləşmələr*;

$R-CN$ - *Nitrillər*;

$R-NC$ - *İzonitrillər*;

$R-NH_2$ - *Birli aminlər*

$[R_4N^+]X^-$ - *Amin duzları*;

R_2-NH - *İkili aminlər*

$R-\underset{\text{H}}{\underset{|}{N}}-OH$ - *Hidroksilaminlər*;

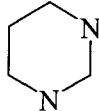
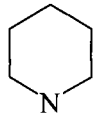
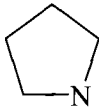
R_3-N - *Üçlü aminlər*

$R_{1,2}-\ddot{N}-\ddot{N}-R_{3,4}$ - *Hidrazinlər*;

$R-N_2^+X^-$; R_2-CN_2 - *Diazobirləşmələr*;

$R-\ddot{N}=\ddot{N}-R$ - *Azobirləşmələr*;

$R-\underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\overset{\text{COOH}}{\text{C}}}}-\overset{\text{R}}{\text{C}}$ - *Aminturşular*;



və s.

Tərkibində bir, iki və daha artıq azot saxlayan heterotsiklik birləşmələr və başqaları

Göründüyü kimi azot tərkibli üzvi birləşmələr çoxlu sayda siniflərə bölünür. Biz isə bu kitabda bunlardan ancaq bəzi siniflər üzərində dayanacağıq.

NİTROBİRLƏŞMƏLƏR

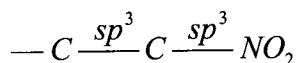
Tərkibində bir və daha çox NO_2 (nitro) qrup saxlayan üzvi birləşmələrə nitrobirləşmələr deyilir.

Bunları alifatik (doymuş və doymamış), tsiklik və aromatik nitrobirləşmələr kimi qruplara ayırmaq olar.

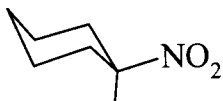
Təsnifatları, izomerləri və adlandırılmaları

I. Nitroalkanlar və nitrotsikloalkanlar.

Bunların rabitə sistemləri belədir:

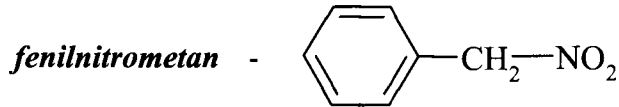
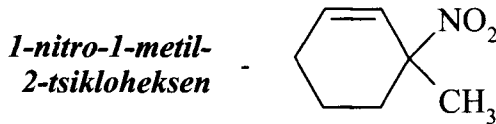
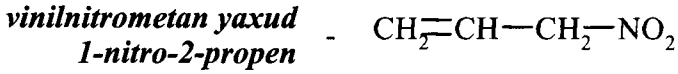
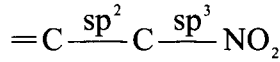


Əsasən sistematik nomenklatura ilə adlandırılırlar.

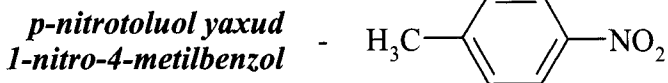
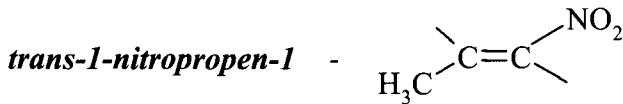
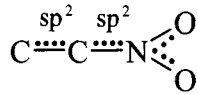
Nitrometan	-	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$
Nitroetan	-	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
Nitropropan	-	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
1-nitrobutan	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
2-nitrobutan	-	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-nitro-2-metilpropan	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
1-nitro-2-metilpropan	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Nitrotsikloheksan	-	

II. İzolə olunmuş doymamış və aromatik nitrobirləşmələr.

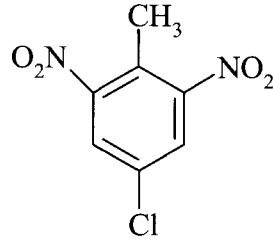
Bunların rabitə sistemləri belədir:

**III. Qoşulmuş doymamış və aromatik nitrobirləşmələr.**

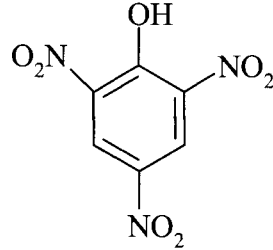
Bunların rabitə sistemləri belədir:



4-xlor-2,6-dinitrotoluol -



*2,4,6-trinitrofenol
yaxud pikrin turşusu* -



Ümumi fiziki xassələri

Aşağıdakı cədvəldə azotun müxtəlif rabitələrinin bəzi fiziki sabitləri verilmişdir.

Cədvəl 1

Rabitə	Kovalent atom rabitəsi		Rabitə	Kovalent rabitə uzunluğu		Kovalent rabitə enerjisi	
	Å	nm		Å	nm	kC/mol	Kkal/mol
N—	0,70	0,070	C—N	1,47	0,147	293	70
N=	0,60	0,060	C=N	1,27	0,127	616	147
N≡	0,55	0,055	C≡N	1,15	0,115	882	210
C—	0,77	0,077	N—H	1,01	0,101	390	93
C=	0,67	0,067	N—O	1,37	0,137	201	48
C≡	0,60	0,060	N=O	1,12	0,112	377	90
O—	0,66	0,066	N—N	1,48	0,148	159	38
O=	0,55	0,055	N=N	1,26	0,126	419	100

Nitrobirləşmələr neytral olub, suda həll olmayan, işığın təsirindən parçalanan ($n_{D_{Alk-NO_2}} = 1,39-1,41$; $n_{D_{Ar-NO_2}} = 1,53-1,55$), yüksək temperatürdə qaynayan, qovulanda parçalanmayan, xüsusi iyli zəhərli maddələrdir. Aşağı molekulyar çəkili nümayəndələrinin sıxlığı vahiddən yüksək olub, molekulyar kütlələri artdıqca sıxlıqları azalır. Maye nitrobirləşmələr yaxşı üzvi həlledicilərdir. Polinitrobirləşmələr sarı kristallik maddələr olub, asanlıqla parçalanırlar.

Xüsusi əlamətləri

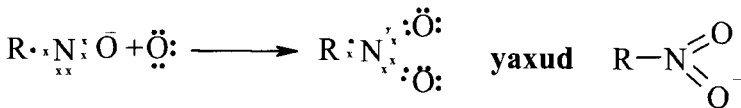
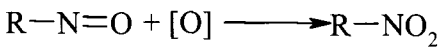
Nitroqrup üçün ultrabənövşəyi (UB) və nüvə maqnit rezonansı (NMR) spektrləri xarakterik deyildir. Ancaq $-NO_2$ qrupunun varlığının karbohidrogen radikalına təsiri vardır. Belə ki, NMR spektrində α -metil qrupundakı hidrogenin titrəyiş xətti zəif sahədə (1,2–1,5 m.d.) qarışır. π -rabitəli radikal birləşmələrdə $-NO_2$ qrupunun gərilmə təsiri nəticəsində böyük batoxrom sürüşmə xəttində ($\Delta^k\lambda = 30-35 \text{ nm}$) UB şüa udulur.

Nitrobirləşmənin təyini üçün ən əlverişli üsul infraqırmızı (İQ) spektr analizidir. Belə ki, İQ spektr diaqramında nitroqrupun simmetrik ($\nu \approx 1340 \text{ sm}^{-1}$) və antisimmetrik ($\nu \approx 1540 \text{ sm}^{-1}$) valent titrəməsi dəqiq xətlə çıxır.

Nitroqrupun quruluşu

Nitroqrupun quruluşu müxtəlif yolla izah edilə bilər.

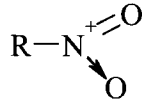
I. Elementin xarici elektron təbəqəsinin səkkiz elektrona tamamlanmasına (Oktet teoreminə) görə.



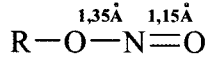
Bu zaman azot atomunun xarici elektron təbəqəsində on elektron olmalıdır, bu isə mümkün deyildir.



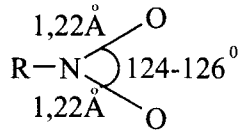
Bu yazılışda isə azotda səkkiz elektron vardır. Bu halda azot-oksigen rabitələrindən biri semipolyar olub, ancaq azotun elektron cütü hesabına yaranır.



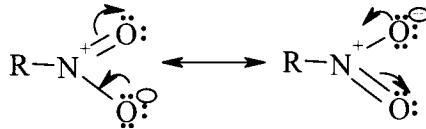
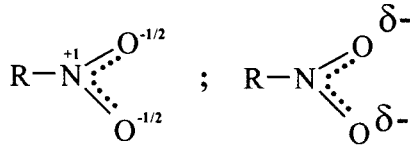
Bu quruluşa görə belə nəticə çıxarmaq olar ki, nitroqruplarda oksigenlər müxtəlif olmalıdırlar. Məsələn, azot turşusunun efrirlərində olduğu kimi:



II. Sübut edilmişdir ki, azot hər iki oksigen ilə eyni rabitə gücünə malik olur və rabitə uzunluqları bərabərdir.

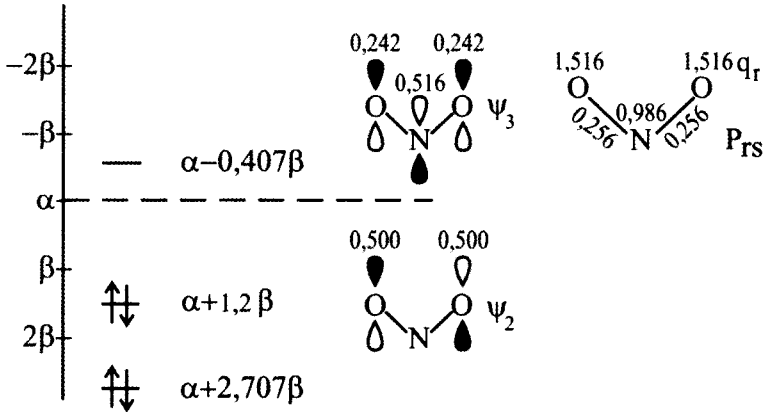


Deməli, hər hansı anda oksigen atomlarından biri azotla təkqat rabitədə olur ki, bu rabitə də azotun elektronları hesabına yaranır. Həmin anda azot kation, oksigen isə anion rolunu oynayır. Bu statik hal olmayıb, saniyədə milyon dəfələrlə oksigenlərdə öz yerlərini dəyişir. Nəticədə azot həmişə müsbət bir, oksigenlərin hər biri isə mənfi ikidə bir yükə malik olurlar. Belə rabitələrə heteropolyar və ya semipolyar rabitə deyilir.



Bütün bunlar rentgenostruktur analizlə təsdiq edilmişdir. Nitroqrup elektroakseptor olub $-J$ və $-M$ effektlərinə malikdir.

Aşağıda 4π elektron sistemində aparılan müxtəlif hesablamaların nəticələrinə əsasən nitroqrupun molekulyar orbiti (MO) Xyukkerə görə verilmişdir.



Şəkil 1

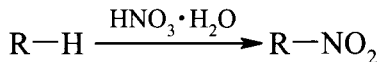
Yuxarı tutulmuş molekulyar orbit (YTMO)- ψ_2 -aşağıda yerləşir (məsələn, etilenə nisbətən), ona görə də elektronun qoparılması çətin olur. Həmçinin aşağı boş MO (ABMO) (ψ_3), kifayət qədər aşağıda yerləşir ki, bu da onun elektroakseptor olduğunu sübut edir.

π elektronlarının qatılığı oksigen atomlarının akseptorluğunu sübut edir. Oksigen atomlarında elektron yığılı 0,016-dır. π rabitəsinin belə paylaşılması, oksigenlər arasında bərabər rabitə yaranmasını sübut edir.

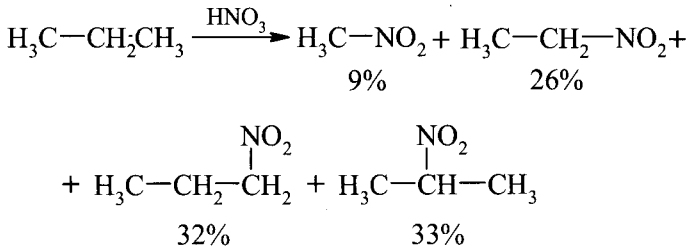
Nitroalkanların alınması

Nitroalkanları bir çox üsullarla almaq mümkündür.

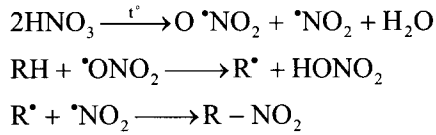
1. M.İ.Konovalov 1899-cu ildə alkanları maye fazada, 10-25%-li azot turşusu ilə, 140-150°C temperaturda, bağlı ampulada almışdır.



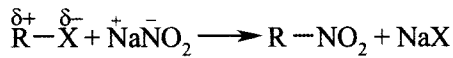
X.Qesson 1930-cu ildə xüsusi reaktorda alkan buxarları və azot turşusunu qısa müddətdə, 420-480°C-də qızdırıb, tez soyutmaqla almışdır. Bu zaman C-C rabitəsi qırılır, nəticədə qarışıq nitrobirləşmələr alınır.



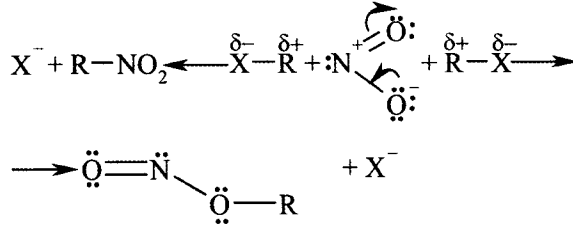
Birbaşa nitrolaşma sərbəst radikal mexanizmi ilə gedir. Bu azot turşusunun termiki parçalanması nəticəsində olur.



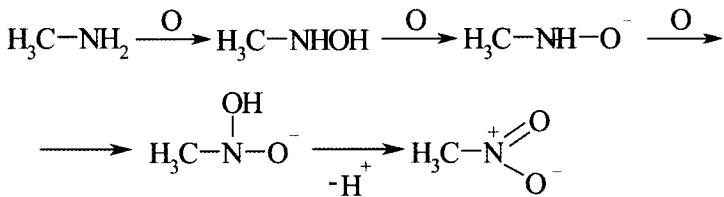
2. V.Mayer 1872-ci ildə alkilbromidə gümüşnitratla təsir etməklə nitroalkan almışdır. Bu reaksiyada NaNO_2 , KNO_2 -dən də istifadə etmək mümkündür ki, burada əsas məsələ münasib həlledicinin seçilməsidir. Seçilmiş həlledici bipolyar olmalıdır ki, nitrat ionunu aktivləşdirə bilsin və kationu duzlaşdırsın. Belə həlledici kimi dimetilsulfoksid, dimetilformamiddən istifadə etmək olar.



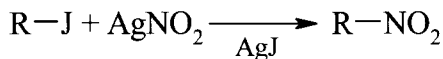
Bu üsulla nitroalkanlarla yanaşı, cüzi miqdarda alkilnitrillər də alınır.



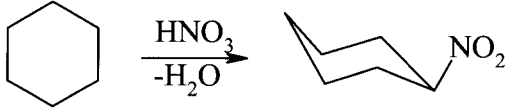
3. Aminlər oksidləşərək müxtəlif oksidləşmə məhsulları əmələ gətirirlər.



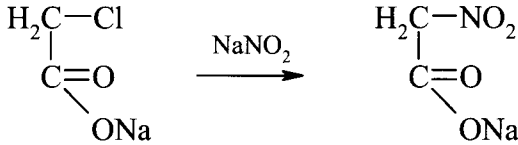
4. Laboratoriyada nitrobirləşmələri almaq üçün bəzən alkilhalogenidlərə AgNO_2 ilə təsir edirlər.



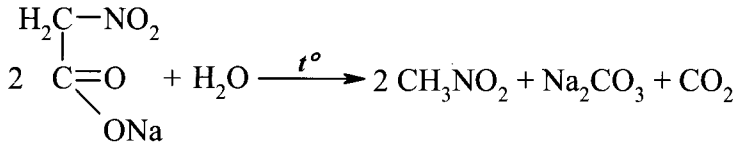
5. Tsikloalkanlardan tsikloheksanın nitrat turşusu ilə reaksiyasından nitrotsikloheksan alınır ki, bu da ancaq kürsü formasında yaşayır, nitroqrup ekvatorial vəziyyətdə olur.



6. Nitrometanı laboratoriya şəraitində xlorosirkə turşusundan almaq olar. Bunun üçün başlanğıc maddə olaraq mütəhərrik xlor atomu olan monoxlorosirkə turşusu və yaxud monoxlorosirkə turşusunun natrium duzundan istifadə olunur. Məsələn, monoxlorosirkə turşusunun natrium duzuna NaNO_2 ilə təsir etdikdə nitrosirkə turşusunun natrium duzu alınır.



Nitrosirkə turşusunun natrium duzunu isə qızdırdıqda asanlıqla dekarboksilləşərək nitrometan alınır.

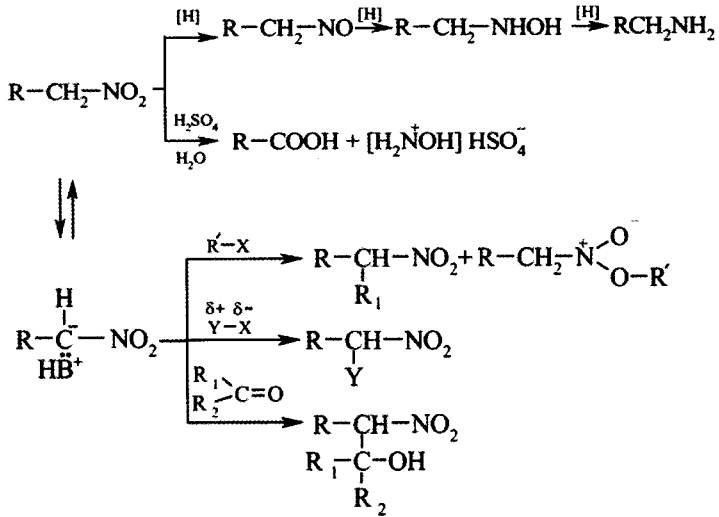


Nitroalkanların kimyəvi xassələri

Nitroalkanların ümumi kimyəvi xassələrinə və reaksiya qabiliyyətinə bir tərəfdən tərkibindəki nitroqrupun müxtəlif çevrilmə reaksiyalarına məruz qalması, digər tərəfdən isə qrupun güclü elektrona hərisliyi, başqa reaksiya mərkəzlərinə təsirini təmin edir. Bu xüsusiyyətlərinə görə də reaksiyaları aşağıdakı qruplara bölmək olar.

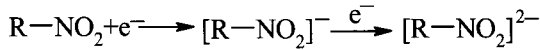
- I. Nitroqrupa görə;
- II. Nitroalkanlarda α -metilenin duz asi-formalara çevrilməsinə görə;
- III. Aromatik nitrobirləşmələrdə benzol nüvəsində əvəzlənməyə görə;
- IV. Molekuldakı nitroqrupun təsiri ilə başqa əvəzləyicilərin reaksiya qabiliyyətinə görə.

1. Nitroalkanlar üçün bu dediyimizi ümumi halda belə ifadə edə bilərik.

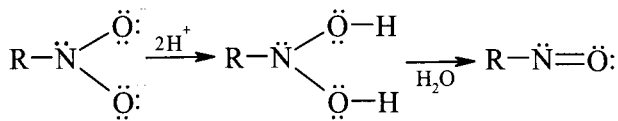


2. Nitroalkanların reduksiyası.

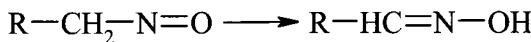
Reduksiyaedicilərin: metallar, turşular, metal duzları, aşağı dərəcədə oksidləşdiricilər, Sn⁺², Ti⁺³ turş mühitdə, Na₂S₂O₄, katalizator iştirakı ilə hidrogen, yaxud katodda elektrolitin təsirindən nitroalkanlar alırlar. Bu proses pilləli gedir. Birinci pillədə elektronun birləşməsi baş verir və dayanıqsız anion-radikal alınır ki, bu da sürətlə ikinci elektronla birləşərək dianion yaradır.



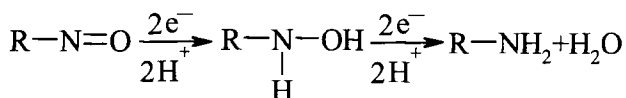
Dianionun protonlaşması nəticəsində nitrozobirləşmə yaranır.



Bir çox hallarda nitrozobirləşmələrdə yenidən qruplaşma baş verir ki, bunun da izomerləşməsindən oksim alınır.

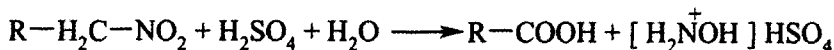


Nitrozoalkanların sonrakı reduksiyalarındakı çevrilmələrindən alkilhidroksilamin, hətta alkilamin alınır.



3. Qüvvətli turşuların iştirakı ilə nitroalkanların çevrilməsi.

Birli nitroalkanlar 80-95%-li sulfat turşusu mühitində karbon turşularına və hidrosilamin duzlarına çevrilirlər.



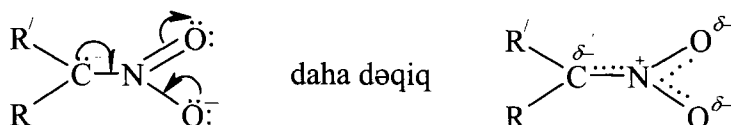
Bu üsulla sənayedə hidrosilamini alırlar. İkili nitroalkanlardan ($\text{RR}'\text{CHNO}_2$) isə oksimlər alınır.

4. Nitroalkanların turşuluğu və tautomer çevrilmələri.

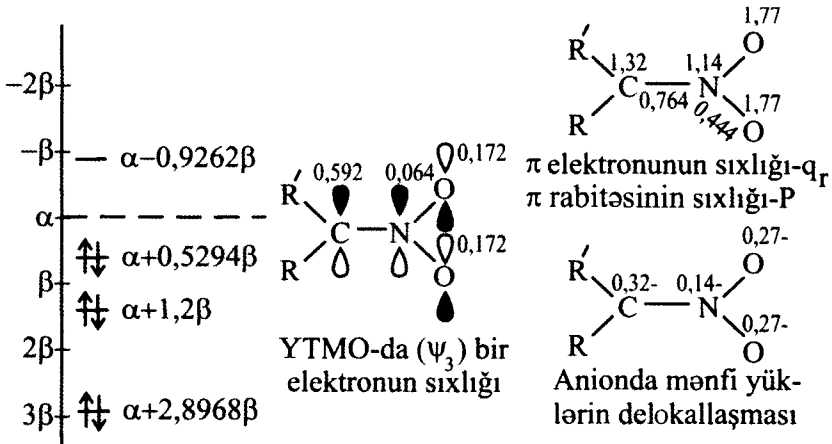
Birli və ikili nitroalkanlar karbohidrogen turşularıdır. Mononitroalkanların sulu məhlullarının turşuluğu, fenolun turşuluğu ilə müqayisə edilir. Bir molekulda iki, yaxud üç nitroqrup olduqda isə turşuluq kəskin artır.

Birləşmələr	$\text{pK}_a (\text{H}_2\text{O})$
$\text{CH}_3 - \text{NO}_2$	10,2
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	8,5
$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	4,0
$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	~ 0

Nitroalkanlarda C – H rabitəsinin ionlaşması bu rabitəni polyarlaşdırır.



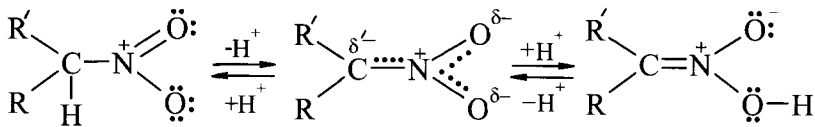
MO hesablamə üsulu ilə nitroalkandakı anion sisteminin 6π elektronunun dəqiq quruluşunu aydınlaşdırmaq olar. MO-nun enerji göstəricisindən görüldüyü kimi, anionun elektrodonor xassəsi artır, akseptor xassəsi azalır. Nitroalkan anionu nukleofil xassəli olur.



Şəkil 2

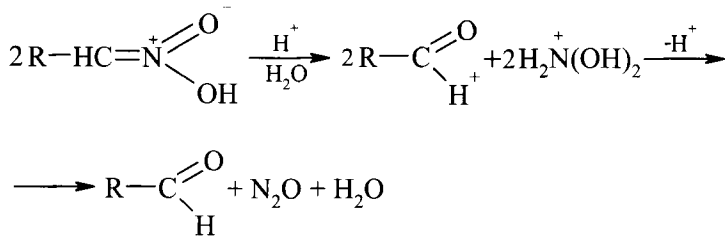
Frontal MO (ψ_3) karbon atomunda elektron daha sıx olur. Bu da elektofil reagentlərin karbon atomlarına həmləsinə təşkil edir, ancaq buna baxmayaraq oksigen atomları da reaksiya mərkəzi ola bilərlər.

Anion nitroalkanın protonlaşdırılması zamanı nitroalkanlardan başqa onun tautomer forması da alınır.



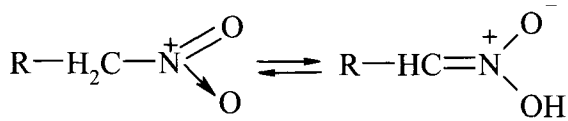
Nitroalkanların duzları kristal halda alınır, nitron turşusu isə güclü qızdırma zamanı əriyir, bəzən də partlayır.

1894-cü ildə Nefa müəyyən etmişdir ki, nitron turşusunun suda turş məhlulundan hidroliz nəticəsində karbonil birləşməsi və N_2O alınır.

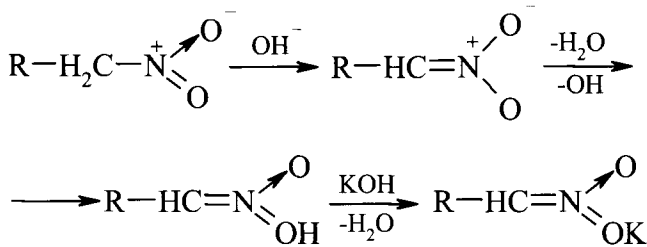


Bu zaman birli nitrobirləşmələr aldehidə, ikili nitrobirləşmələr isə ketona çevrilirlər.

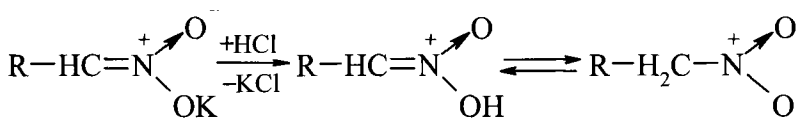
5. Qələvi iştirakı ilə elektrofil reagentlərin nitroalkanlarla reaksiyası: Bu reaksiyada nukleofil hissəciklər anion nitroalkanlar (nitronat-ion) olurlar. Nitrobirləşmələrdə semipolyar rabitənin varlığı, onun psevdoturşuya çevrilə bilməsini təmin edir və bu proses qələvilərin təsirindən sürətlənir.



Qələvilər əvvəlcə katalizator, sonra reagent rolunu oynayır, nəticədə nitrobirləşməni psevdonitrol turşusunun duzuna çevirir.



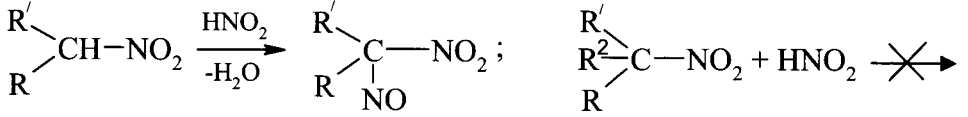
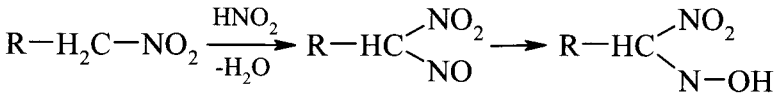
Qeyd etmək lazımdır ki, asi forma adi şəraitdə cüzi miqdarda olur. Alınmış nitrol duzuna hesablanmış miqdarda mineral turşu ilə təsir etməklə nitrol turşusunu təmiz şəkildə almaq olur, çünki alınan asi-forma özü də nitroformaya çevrilir.



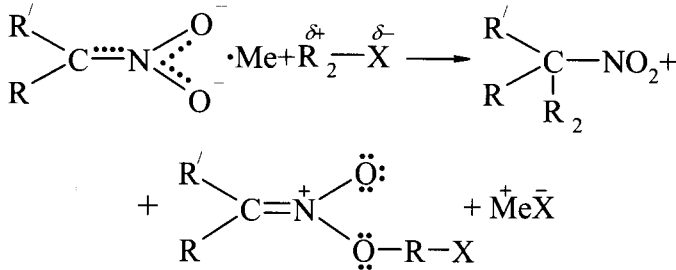
Semipolyar rabitənin təsiri nəticəsində qonşu karbon yanındakı hidrogen atomları turşulaşır və müxtəlif reaksiyalarda iştirak edir. Belə şəraitdə asanlıqla hallogenləşirlər.



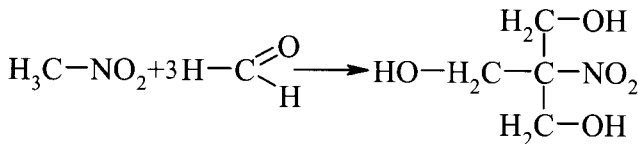
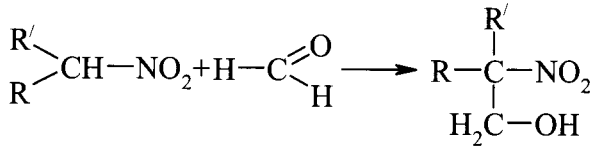
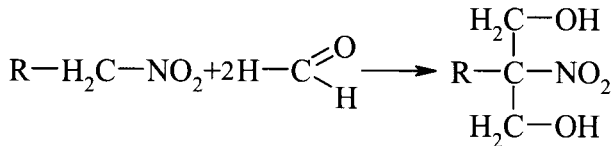
Nitrit turşusunun təsirindən nitrozonitroalkanlar alınır.



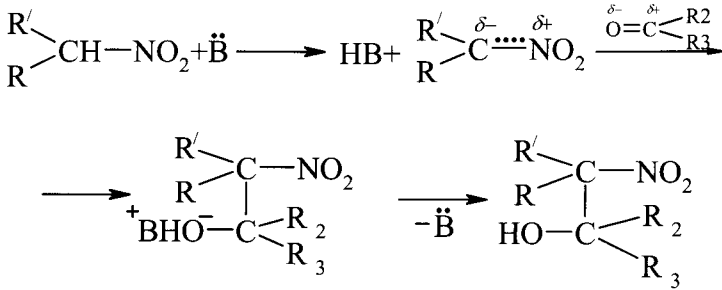
Alkilleşmə isə aşağıdakı kimi gedir.



Nitroalkanlar üçün aldehid və ketonlarla reaksiya xarakterikdir. Bu zaman qarışıqda aldehidinin təsirindən nitroalkanollar və başqa nitrohidroksil törəmələr alınır.



Bəzən reaksiyada iki molekul nitroalkan iştirak edir ki, bu zaman dinitroalkanlar alınır.



Belə reaksiya aldol kondensasiyası reaksiyası kimidir.

Mühüm nümayəndələri

Nitrometan – rəngsiz maye olub suda pis həll olur (9%) və su ilə qarışığı zəhərli azeotrop qarışıq verir. Polimer sənayesində həlledici kimi istifadə edilir. Reaktiv yanacaqlarda əsas maddə kimi, nitroalkanların və partlayıcı maddələrin sintezində istifadə edilir.

Nitrotsikloheksan – Rəngsiz maye olub 206°C temperaturda qaynayır, suda həll olur. Kaprolaktamın sintezində ana maddə kimi istifadə edilir ki, bundan da sintetik kapron alınır.

Tetranitrometan – kəskin iyli, rəngsiz, suda həll olmayan mayedir. Sirkə anhidridinə 100%-li azot turşusunun təsirindən alınır. Partlayıcıdır, xüsusən üzvi maddələrlə qarışığı nitroqliserindən də güclü partlayıcıdır. Partlayıcı qarışıqlarda oksidləşdirici kimi və raket yanacaqlarında istifadə edilir.

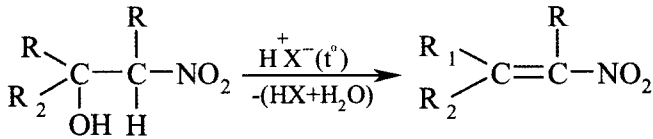
Üçxlornitrometan – Buna xlorpikrin də deyilir. Xüsusi iyli, rəngsiz, suda həll olmayan, 112,3°C-də qaynayan mayedir. Ondan dezinfeksiyaedici və kənd təsərrüfatında ziyanvericilərə qarşı istifadə edilir.



NİTROALKENLƏR

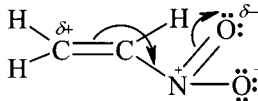
Alınma üsulları

Nitroalkenlər başlıca olaraq halogen nitroalken, yaxud nitroalkanollardan alınır.



Fiziki xassələri və quruluşları

Nitroalkenlər kəskin iyli sarımtıl mayedirlər, izolə olunmuş π -rabitəsi güclü rolyardır.

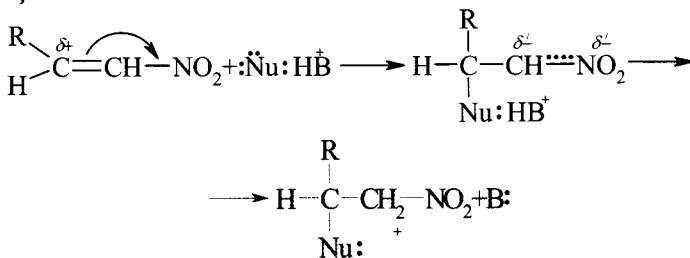


Nitroalken molekulunda eyni zamanda induksiya ($-I$) və mezomer ($-M$) effekti olur, bu isə $C-C$ rabitəsinin güclü polyarlaşmasına səbəb olur. Nitroalkenlərin elektroakseptor xüsusiyyəti, elektrofil mərkəz olan azot və karbon atomunda mərkəzləşir.

Nitroalkenlər izolə olunmuş birləşmələr kimi UB spektrdə xarakterik çıxma ($255 \dots 235 \text{ nm}$, $\epsilon \approx 400 - 10000$) yeri olur.

Kimyəvi xassələri

Nitroalkenlər nukleofil reagentlərin təsirinə asanlıqla məruz qalırlar və bu zaman müəyyən qədər polimerləşmə də gedir. Nitroalkenlər üçün xarakterik xüsusiyyət nitroqrupun çevrilməyə uğramayaraq $C=C$ rabitəsinin polyarlaşmasıdır.

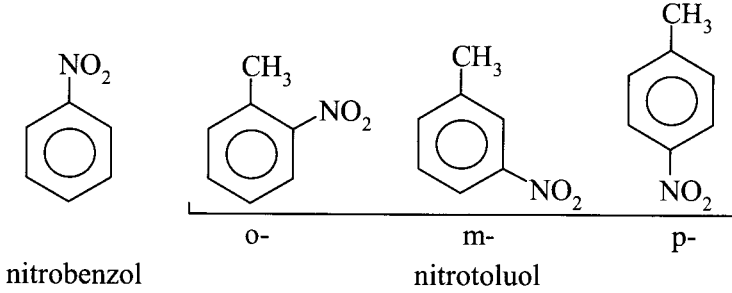


Qeyd etmək lazımdır ki, hallogenli nitroalkenlər daha yüksək reaksiya qabiliyyətinə malikdirlər.

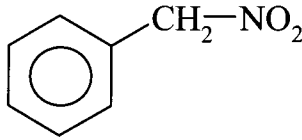
AROMATİK NİTROBİRLƏŞMƏLƏR

Bunları iki qrupa bölürlər:

1. Nitroqrupu nüvədə olan nitrobirləşmələrdir ki, bunları əsl aromatik nitrobirləşmə hesab etmək olar.



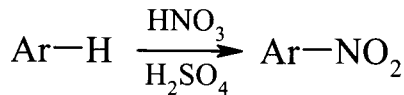
2. Nitroqrupu yan zəncirdə olan nitrobirləşmələr. Bunlara aromatik əvəzli alifatik nitrobirləşmələr kimi baxmaq olar.



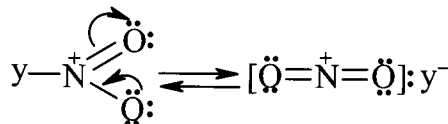
fenilnitrometan

Alınması

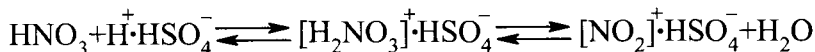
Benzol və törəmələrinin birbaşa nitrolaşdırılması azot turşusu, yaxud nitrolaşdırıcı qarışıq ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) iştirakı ilə aparılır.



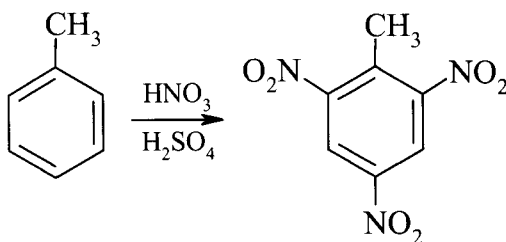
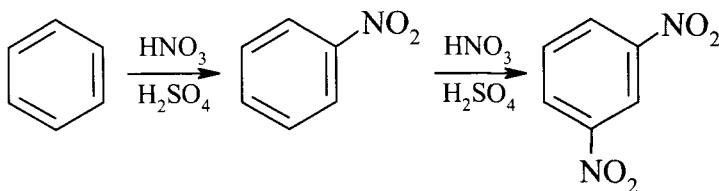
Nitrolaşma aromatik nüvədə elektrofil əvəz olunma reaksiyasıdır. Reaksiyada elektrofil reagent ($\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$) nitron kationudur.



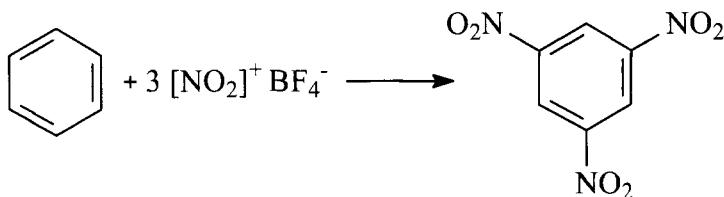
Nitrokation həmişə hansısa anionla (y^-) əlaqədə olur ki, bu zaman anionun təbiətindən asılı olaraq nitrolaşdırıcı reagentin aktivliyi dəyişir.



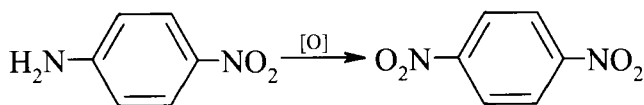
Mühitdə su nə qədər az olarsa reagent o qədər aktiv olar. Ona görə də hər iki turşunun qatışıqından istifadə edilməlidir. Bu zaman birinci növbədə mononitroaromatik birləşmə alınır. Temperaturu artırıqda və nitrolaşdırıcı effekti yüksəltməklə *di-* və *tri*-nitrotörəmə alınır.

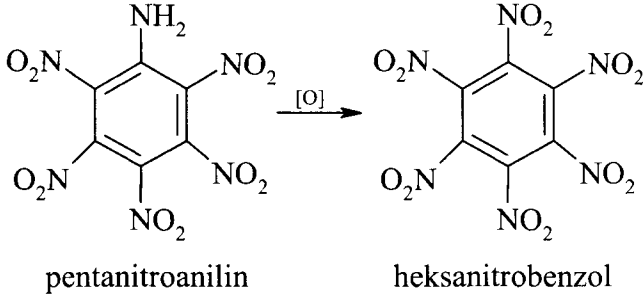


Tetraflüorborat natrium benzolu asanlıqla trinitrobenzola çevirir.

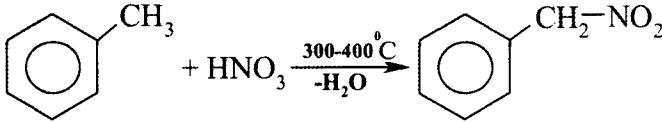


P-dinitrobenzolu nitroanilininin H_2SO_4 və H_2O_2 iştirakı ilə oksidləşməsindən alırlar ki, bu da adi nitrolaşma üsulu ilə mümkün deyildir.

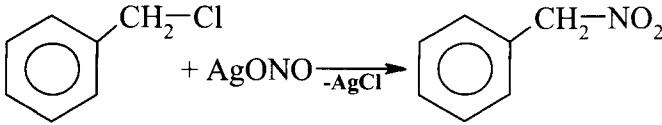




Nitroqrupu yan zəncirdə olan törəmələri almaq üçün benzolun homoloqlarına, doymuş karbohidrogenlərdə olduğu kimi duru nitrat turşusu ilə yüksək temperaturda təsir edirlər. Bu reaksiya radikal əvəzləmə mexanizmi ilə gedir.

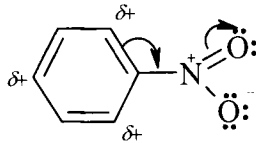


Bu növ nitrobirləşmələri müvafiq halloqenli törəmələrə gümüş nitritlə təsir etməklə də almaq olur.

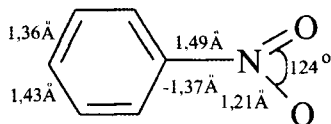


Fiziki xassələri və quruluşları

Nitroaren – xüsusi iyli, sarımtıl maddədir. Di- və polinitroarenlər isə kristallik maddələrdir. Bunlar yüksək polyar olduqları üçün böyük dipol momentinə malikdirlər.



Mononitroaren zəif elektroakseptordur. Molekulda nitroqrupun artması, onun elektroakseptorluğunu artırır. Rentgenostruktur analiz sübut etmişdir ki, nitrobenzolda rabitə uzunluqları benzola nisbətən fərqlidir.



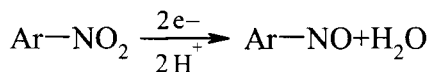
Nitroalkanlarla müqayisədə nitrobenzolun ABMO aşağıda yerləşir. Bu isə onun elektronaqohumluğunun böyüklüyü ilə izah edilir. Orto- və para- vəziyyətlərində π elektron yükü effektivliyinin çatışmaması, elektrofil reagentlərin həmin mərkəzlərə təsirinin qarşısını alır.

UB spektrdə nitrobenzol 252 nm ($\epsilon \approx 10000$), 280 nm ($\epsilon \approx 1000$), 330 nm ($\epsilon \approx 125$) çıxır ki, burada ilk iki maksimum $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidi ilə əlaqədardır. Az intensivlikli maksimum isə nitroqrupun $n \rightarrow \pi^*$ keçidi ilə əlaqədardır.

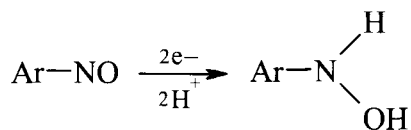
Kimyəvi xassələri

Aromatik nitrobirləşmələr üçün xarakterik çevrilmə reaksiyası, nitroqrupun reduksiyasıdır. Bundan başqa güclü elektrofil reagentlərin təsirindən əvəz olunma reaksiyaları da məlumdur. Həmçinin aromatik nitrobirləşmələr nukleofil reagentlərlə də qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bu reaksiyalar *di-* və *poli-*nitro birləşmələr üçün xarakterikdirlər.

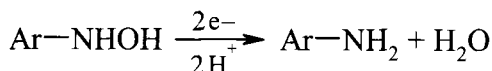
1. Nitroqrupun əvəz olunması: – Nitroarenin reduksiyası nitroalkanlarda olduğu kimi gedir və nitrozoaromatik birləşmə alınır.



Nitrozoaren asanlıqla reduksiya olunub arilhidroksilaminə çevrilir.

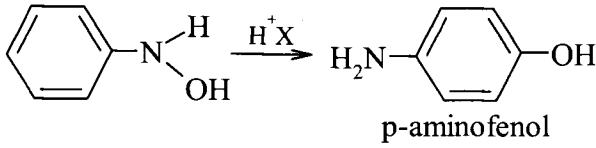


Arilhidroksilamin də öz növbəsində asanlıqla reduksiyaya uğrayır. Reaksiyanın sürəti mühitin turşuluğundan asılıdır. $pH > 6$ olduqda arilhidroksilamin sürətlə arilaminə çevrilir.

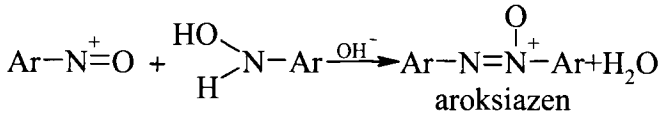


Turş mühidə isə arilhidroksilaminin yenidən qruplaşması nəticəsində

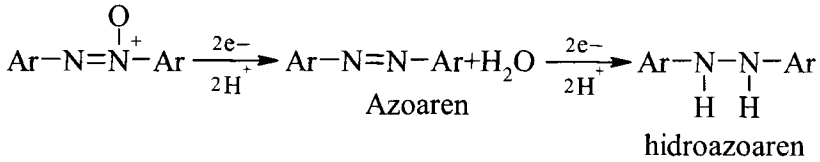
aminofenol alınır.



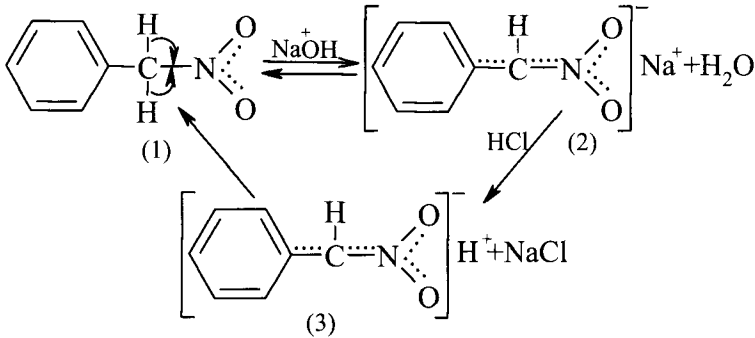
Mühit qələvi olanda ($pH > 8$) isə başqa aralıq maddələr: – azoksi - və azobirləşmələr alınır ki, bunlar da arilhidroksilaminlə nitrozobenzolun kondensləşmə məhsuludur.



2. α -metil aromatik nitrobirləşmələrin reaksiyaları: aroksiazen molekulu xüsusi semipolyar C – N rəbitəsinə malikdir. Bunun reduksiyasından azobirləşmələr, onlardan isə hidroazobirləşmələr alınır.



Fenilnitrometan öz xassələrinə görə alifatik nitrobirləşmələrə bənzərsə də asi-formanın daha sabit olması ilə onlardan kəskin şəkildə fərqlənir.

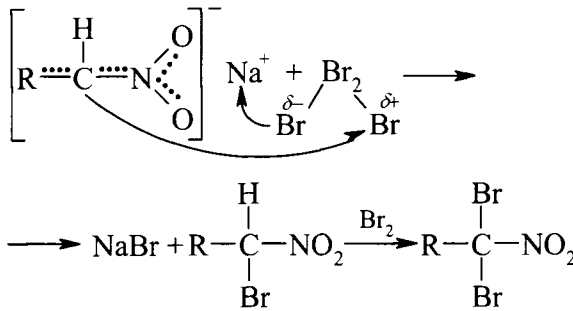


(1)–Fenilnitrometan stabil formalıdır – yağabənzər, neytral maddədir,

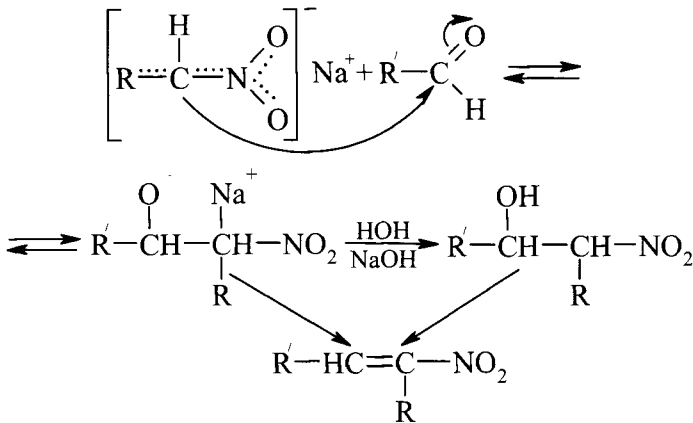
suda həll olmur, qələvi məhlulunda həll olur. (3)- İzo-nitrobirləşmənin labil forması (nitron turşusunun asi-forması) kristallik soda məhlulunda CO₂ ayrılmaqla asan həll olub neytral duza çevrilir. Asi-formanın sabitliyi karbon-azot rabitəsinin benzol nüvəsinin konyuqa sisteminə qoşulması ilə izah edilə bilər. Asi-formalı nitroturşu sarı kristallik maddə olub, saxlandıqda yenidən maye halda olan fenilnitrometana çevrilir.

3. Anion duz izonitrobirləşmələrin reaksiyaları.

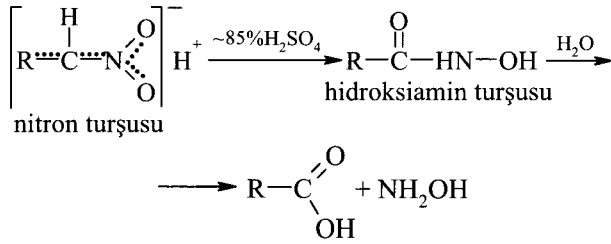
a) Bromla birləşmə reaksiyası zamanı Br α-metilenin hidrogenlərinin birini, yaxud hər ikisini əvəz edə bilər.



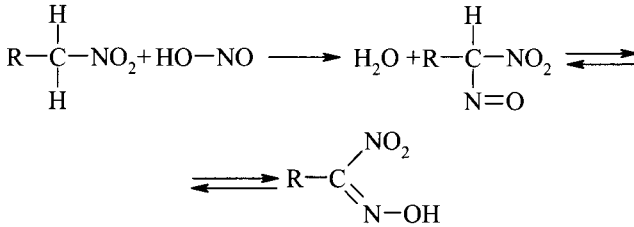
b) Oksobirləşmələrlə kondensləşməsi:



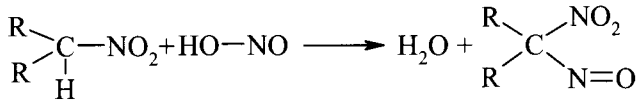
q) Qüvvətli turşuların artıq miqdarının təsirindən isə reaksiya belə gedir:



d) Nitrit turşusunun birli nitroalkanlarla:



və ikili nitroalkanlarla qarşılıqlı təsiri:

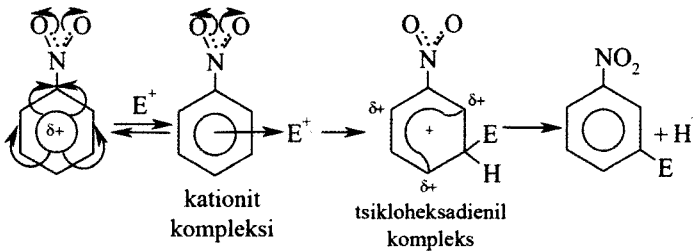


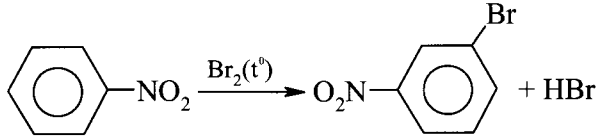
Üçlü nitroalkanlara turşular və qələvilər təsir etmirlər.

4. Nitroarenlərin nüvəsində əvəz olunma qaydaları.

a) Elektrofily əvəz olunma reaksiyaları –S_E.

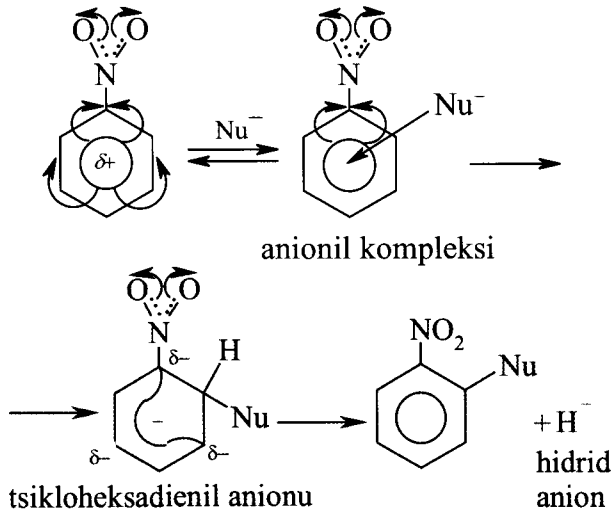
Elektrofil reagentlərə qarşı nitroarenlərin az aktivliyi, elektrodonor xassəsinin azlığı ilə izah edilir. Onlarda elektrofily əvəz olunma reaksiyaları ancaq güclü reagentlərin təsirindən, yüksək temperaturda gedir. Əvəzləyici isə az aktiv olan meta-vəziyyəti alır.



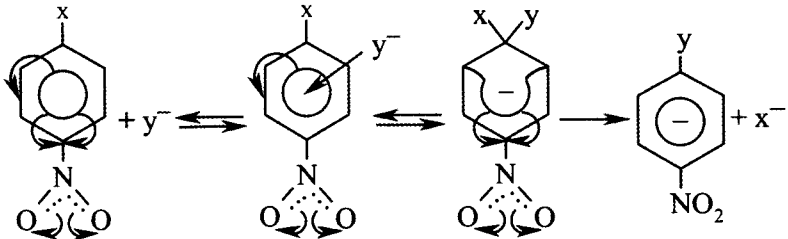


b) nukleofil əvəz olunma reaksiyası – S_N

Qüvvətli nukleofillər və əsaslarla mononitroarenlərə təsir etdikdə reaksiya yavaş gedir. Bu isə onun zəif elektroakseptorluğundan irəli gəlir. Də xüsusən də polinitrobirləşmələrlə isə ən zəif elektrodonorlar asanlıqla reaksiyaya girirlər. Reaksiyanın mexanizmi ümumi halda belə olur:

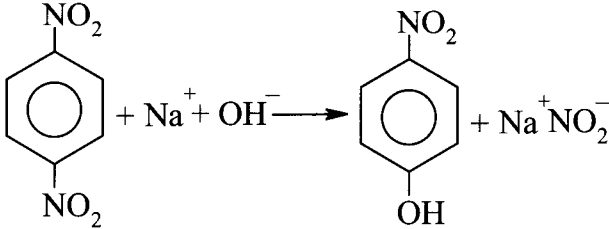


5. İndi isə xarakterik qrupların nukleofil əvəz olunma xüsusiyyətlərinə baxaq. X = (SO₃⁻, Cl⁻, Br⁻, CN⁻)

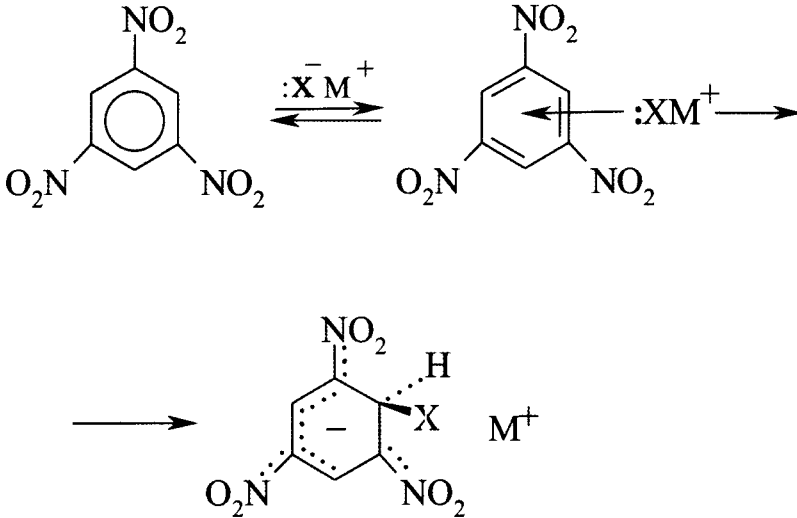


$y^- = \text{NH}_2^-, \text{RO}^-, \text{HO}^-, \text{CN}^-$ (qüvvətli nukleofillər).

Əgər nitroqruplar o-yaxud p-vəziyyətdədirlərsə onlar bir-birlərini aktivləşdirirlər, bu zaman onlara nukleofil əvəzləyicilərlə təsir etdikdə nitroqrupun biri əvəz olunur.



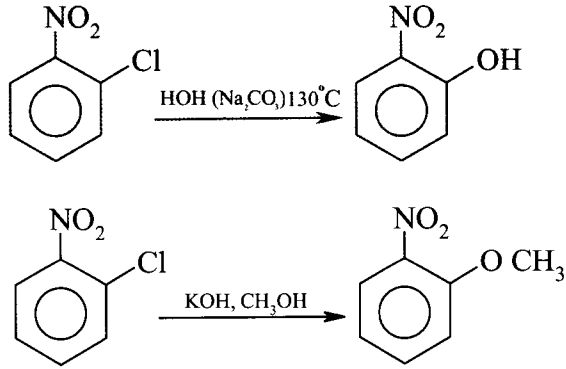
Benzol həlqəsində iki, xüsusən üç m- vəziyyətdə nitroqrup olduqda isə ona nukleofil reagentlərlə təsir etdikdə, həmin reagent həlqənin karbon atomu ilə birləşir. Bu zaman alınan anion, benzol nüvəsinin qoşulmuş sistemini pozur. Ancaq anion maddə nitroqrupların qoşulmuş sistemləri hesabına stabilləşir.



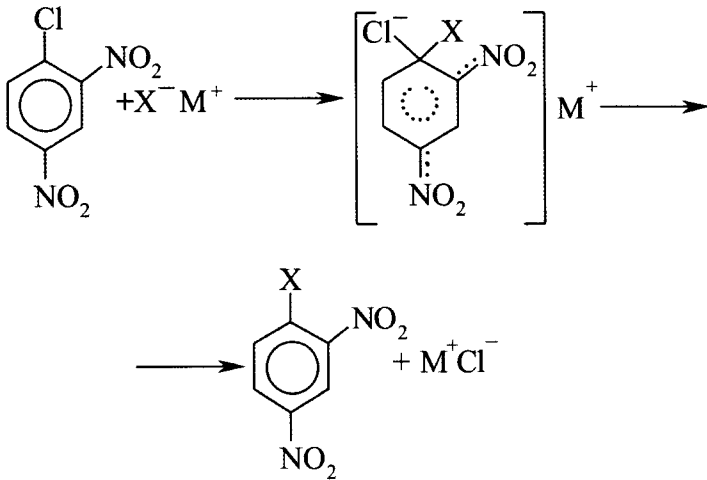
Belə birləşmələrin məhlulları yaxşı boyalardır.

6. Halloqenli nitroarenlərin reaksiyaları.

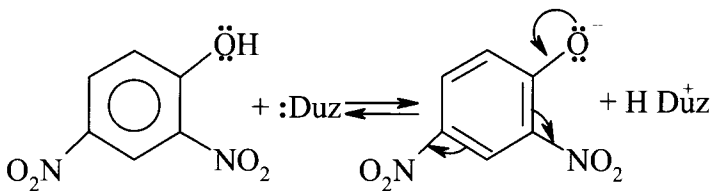
Halloqenli aromatik nüvədə bir yaxud iki nitroqrup olduqda, bu qrup onun xassələrini dəyişdirir. Əgər sadə halloqenarenlər nukleofil reagentlərlə ancaq xüsusi sərt şəraitdə reaksiyaya daxil olurlarsa, halloqenli nitroarenlərdəki xlor çox titrək olur və reaksiya asanlıqla gedir. Bu onunla izah edilir ki, elektroakseptor qrup olan nitroqrup benzol nüvəsinin sıxlığını o dərəcədə azaldır ki, ona nukleofil reagentlərin hücumları mümkün olur.



Nitroqrupun belə reaksiyalara təsiri ancaq xlor o- və p- vəziyyətdə yerləşəndə olur. Bunlardan daha aktivi 2,4-dinitro və 2,4,6-trinitro törəmələridir.



7. Nitrofenolların xüsusiyyətləri. Fenol molekuluna nitroqrupun daxil olması ilə molekulun turşuluğu artır. Trinitrofenol isə artıq qüvvətli turşudur. Turşuluğun artması nitroqrupun elektroakseptorluğunun fenolyat ionundakı delokallaşmış mənfi yüklərdə iştirakı ilə izah edilir.



Əsas nümayəndələri

Nitrobenzol – acı badam iyi verən açıq sarı rəngli maddədir, zəhərli-
dir, suda pis həll olur. Üzvi sintezlərdə, xüsusilə üzvi boyaların istehsalında
istifadə edilir.

Nitrotoluol – o-, m- və p- izomerləri kristallik maddələrdir. Üzvi sin-
tezlərdə istifadə edilirlər. Metil qrupunun oksidləşdirilməsindən nitroben-
zaldehid və nitrobenzoy turşusu alınır.

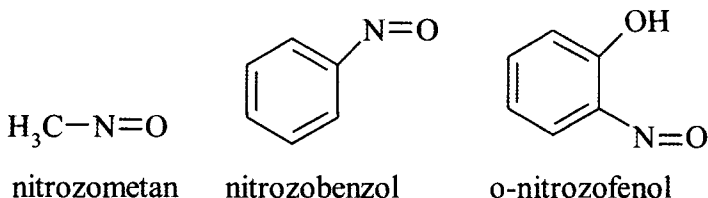
Trinitrotoluol – sarı kristallik maddədir, partlayıcı kimi geniş tətbiq
edilir.

Nitrofenol – fenolun nitrolaşmasından o- və p- izomeri alınır. Sarı kri-
staldır, üzvi sintezdə, xüsusən boya maddələrinin alınmasında tətbiq edilir.

Pikrin turşusu (trinitrofenol) – sarı kristallik maddədir, suda pis həll
olur. Acı dada malikdir. Bundan sarı boyalar alırlar. Pikrin turşularının duz-
ları pikratam adlanır və qızdıranda partlayırlar.

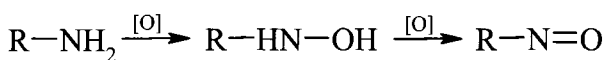
NİTROZOBİRLƏŞMƏLƏR

Karbohidrogenlərin hidrogenlərindən birini N = O qrupu ilə əvəz etdikdə nitrozobirləşmələr alınır. Bunlara belə nomenklatura vermək olar.



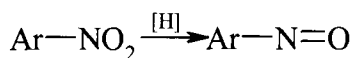
Alınma üsulları

1. Alifatik nitrozobirləşmələri aminlərin və alkilhidroksilaminlərin oksidləşdirilməsindən alırlar.

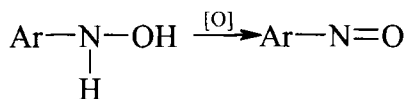


Bu zaman oksidləşdirici kimi əsasən Karo turşusundan (H_2SO_5 , yaxud ammoniumperoxisulfat və qatı sulfat turşusundan) istifadə olunur.

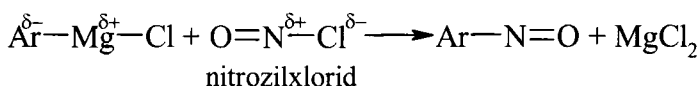
2. Aromatik nitrozobirləşmələri aromatik nitrobirləşmələrin reduksiyasından



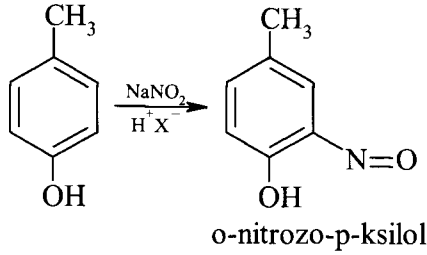
yaxud arilhidroksilaminlərin yumşaq şəraitdə oksidləşdirilməsindən almaq olar.



Həmçinin metalüzvisintez üsulu ilə də almaq olar.

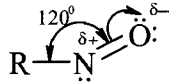


Daha asan alınma yolu fenolların nitrozolaşdırılmasıdır.



Fiziki xassələri və quruluşları

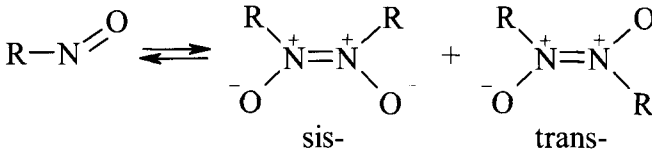
1. Nitrozoalkanlar monomer və dimer formada olurlar. Bu da onların fiziki xassələrinə təsir edir. Monomerlər yaşıl rəngdə, maye və qaz halında olurlar. Dimerlər isə rəngsiz kristal maddələrdir, qızdırdıqda monomərə dissosiasiya edirlər. Nitrozo qrup özündə ikiqat rabitə və bölünməmiş elektron cütü saxlayır.



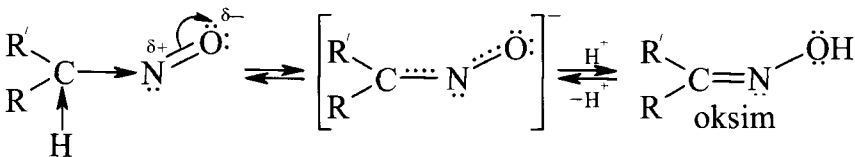
2. Aromatik nitrozobirləşmələr rəngsiz kristal maddələr olub, dimer şəklindədir. Məhlulda yaşıl rəngli monomerlərə çevrilirlər.

Nitrozobirləşmələrin özünəməxsus xüsusiyyətləri vardır:

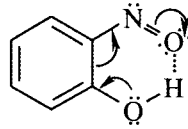
a) Bir çox nitrozobirləşmələr N = N rabitəsinə nəzərən sis- və trans-konfigurasiya formasında bis-nitrozobirləşməyə çevrilirlər.



b) Alifatik nitrozobirləşmələrdə α -karbon yanındakı hidrogenin yer-dəyişməsi ilə uyğun oksimlərə çevrilirlər. Nitrozoalkana və oksimə tautomer forma kimi baxmaq olar, bunlardan daha sabiti oksim formasıdır.

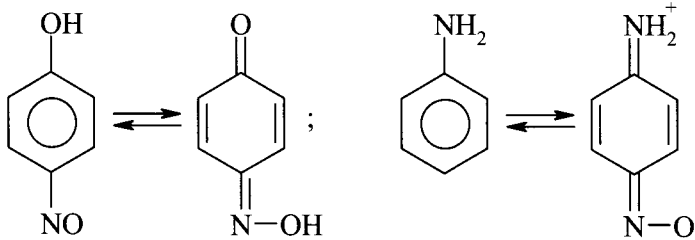


o-nitrozofenolun özünəməxsus quruluşu var, belə ki, birləşmədə molekuldaxili hidrogen rabitəsi yaranır.



p-nitrozofenollar kristallik dimerlərdir.

Nitrozofenolda və nitrozoanilində tautomerlik olur.



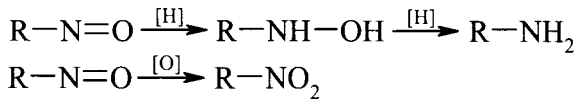
p-nitrozofenol

oksim benzoxinon

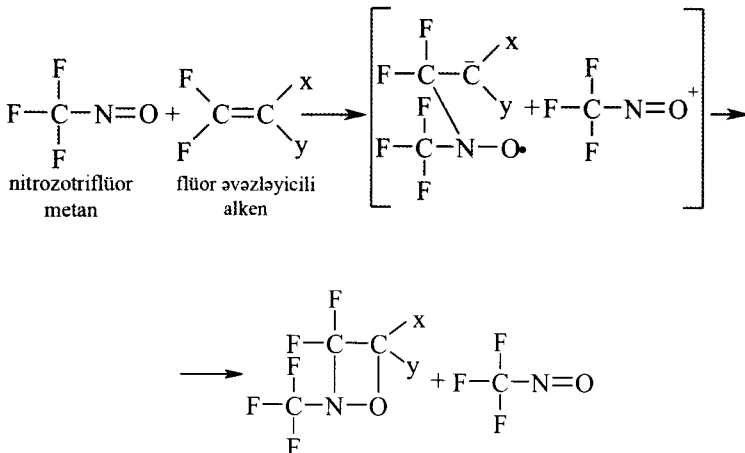
rezonans quruluş

Kimyəvi xassələri

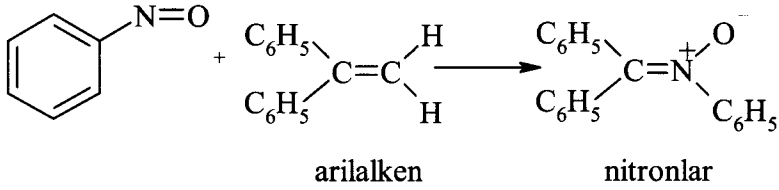
Ümumiyyətlə, nitrozobirləşmələr çox aktiv maddələrdir. Nitrozoalkanlar oksidləşəndə nitroalkanlara, reduksiya olunanda isə alkilaminlərə çevrilirlər.



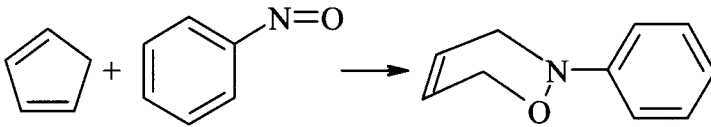
Doymamış sistemlərdə reaksiya aşağıdakı kimi gedir.



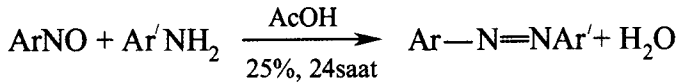
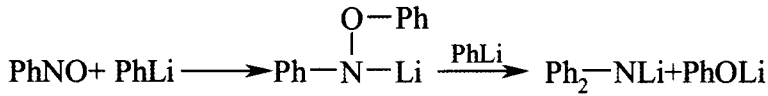
Doymamış aromatik sistemlərdə isə reaksiya belə gedir.



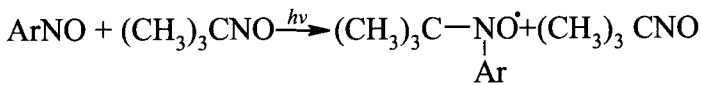
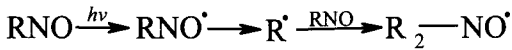
Aromatik hidrozobirləşmələr qoşulmuş tsiklik dienlərlə asanlıqla reaksiyaya girir və dihidro-1,2-oksazin alınır.



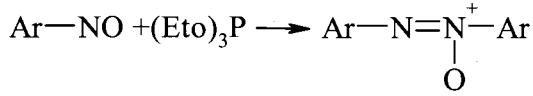
Nitrozobirləşmələr birləşmə və kondensləşmə reaksiyalarına da daxil olurlar.



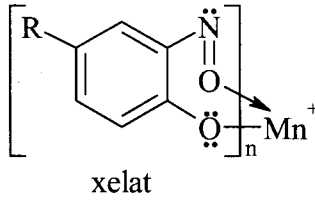
Nitrozobirləşmələr fotokimyəvi reaksiyalara daxil olaraq, adətən nitroksillər əmələ gətirirlər.



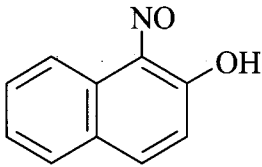
Nitrozobirləşmələr aktiv maddələr olduqlarından nukleofil reagentlərlə asanlıqla reaksiyaya girirlər. Bu reaksiya üçün trifenilfosfin yaxud trietilfosfin götürülür.



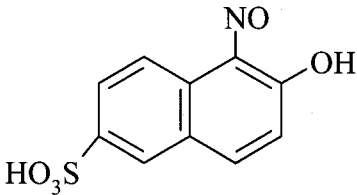
O-nitrozofenolların ionları ağır metallarla daxili komplekslər yaradırlar.



Bu xassədən analitik kimyada bəzi metalların təyini üçün istifadə edilir.



1-nitrozo-2-naftol

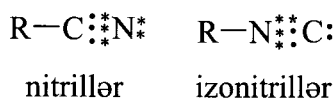


1-nitrozo-2-naftol-6-sulfoturşunun Fe(II) duzları ilə yaşıl boyalar alırlar.

NİTRİL VƏ İZONİTRİLLƏR

(Sianidlər və izosianidlər)

Nitrillərin və izonitrillərin oktet formulu belədir:

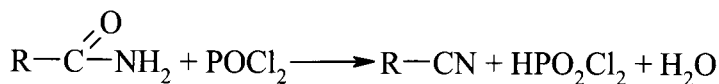


Hər iki birləşmədə azotla karbon arasında 2π və bir σ rabitəsi mövcuddur. Nitrillərdə bu rabitələr hər atomun üç elektronu hesabına, izonitrillərdə isə azotun dörd, karbonun iki elektronu hesabına yaranmışdır. Deməli izonitrillərdə karbonla azot arasındakı rabitələrdən biri semipolyar rabitədir.

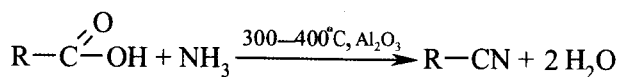
Nəticədə nitrillərdə azot, izonitrillərdə isə karbon atomu bir cüt sərbəst elektrona malik olur. Bu elektron cütü hesabına isə həmin birləşmələrin kimyəvi xassələri müəyyən olunur.

Alınmaları

1. Nitrillərin alınması üçün amidlərə POCl_3 , yaxud P_2O_5 ilə təsir edilir.



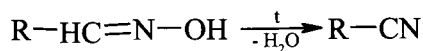
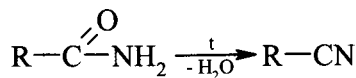
Sənayedə isə Al_2O_3 iştirakı ilə amidlərin katalitik dehidratlaşmasından alınır. Bu zaman katalizator üzərindən karbon turşusunu və ammoniyakı buraxırlar.



Həmçinin sənayedə qələvi metalların sianidlərinə alkilhalogenidlərlə təsir etməklə alınır.



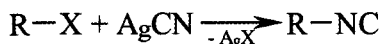
Laboratoriyada isə turşu amidlərdən və oksimlərdən su qoparmaqla alınır.



Dimetilformamid mühitində aromatik hallogenli törəmələrə CuCN -lə təsir etməklə arilsianidlər alınır.



2. İzonitrillərin maraqlı alınma üsullarından biri gümüşnitrilə alkilhalogenidlə təsir etməklə alınmasıdır.

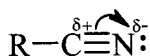


Birli amidlərlə xloroformun qələvi iştirakı ilə reaksiyasından izonitrillər alınır (A.Hofman reaksiyası).

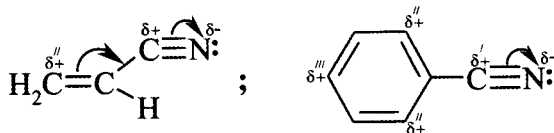


Fiziki xassələri və quruluşları

Nitrillərin birinci nümayəndələri zəif özünəməxsus iyə malikdirlər, rəngsiz maddələr olub, suda həll olurlar. Onlar özlərində elektroakseptor sianid qrupu saxlayır və azot karbon arasındakı rabitə sp-hibridləşmə hesabına yaranır.

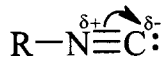


Əgər sian qrupu ikiqat rabitəli karbona birləşmiş olarsa, güclü polyar rabitə yaranır.



Sianidlərdə elektron effekti (-J, -M) nitroqrupda olduğu kimidir, ancaq bir az zəiflik göstərir.

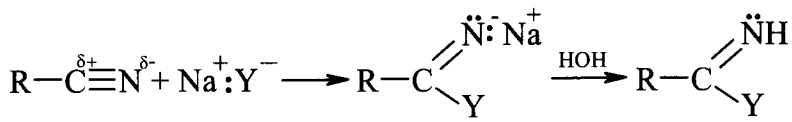
2. İzosianidlər rəngsiz, zəhərli maddələr olub, adətən maye olurlar və çox xoşagəlməz iyliidlirlər. Onlar özlərində polyar üçqat rabitə saxlayırlar, azotda isə polyar dörd rabitə yaranır. Elektron quruluşuna görə izosianidde qruplaşma dəm qazını (CO) xatırladır. İzosianidlər nukleofil reagentlər kimidirlər.



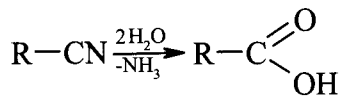
Kimyəvi xassələri

Nitrillər və izonitrillər kəskin fərqlənən elektron quruluşuna malik olduqları üçün, onların kimyəvi xassələri də bir-birindən fərqlənir.

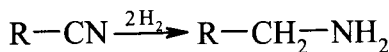
1. Nitrillər nukleofil reagentlərlə birləşmə reaksiyalarına asanlıqla daxil olurlar.



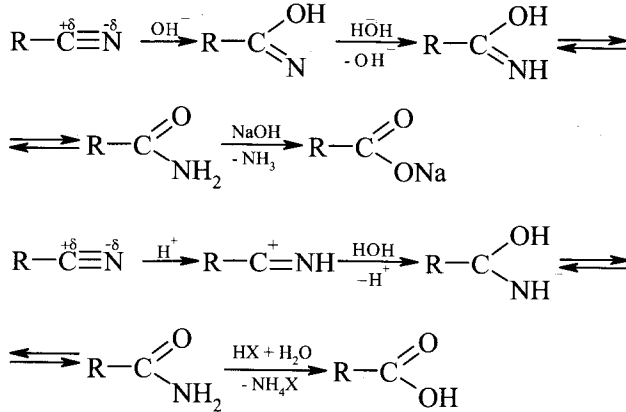
Nitrillər hidroliz nəticəsində turşulara çevrilirlər.



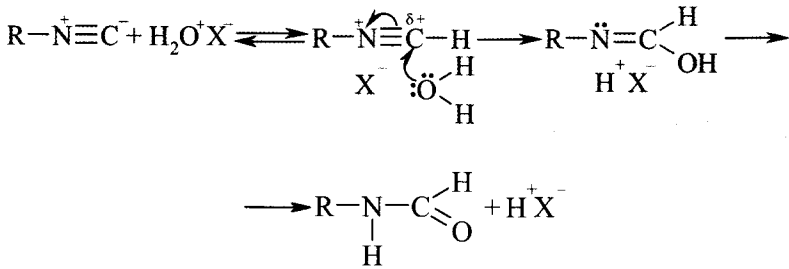
Reduksiya edildikdə nitrillərdən birli aminlər alınır.



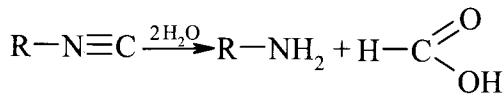
Nitrillər qələvi və turşuların katalizatorluğu ilə hidroliz olunur. Bu isə üzvi kimyada az rast gəlinən universal mexanizimli reaksiyadır.



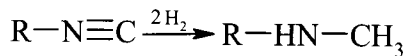
2. İzonitrillər elektrofil hissəciklərlə karbon atomu ilə reaksiyaya girirlər, sonra isə başqa çevrilməyə uğrayırlar.



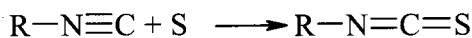
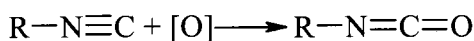
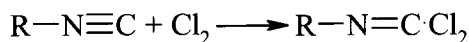
İzosianidlər hidroliz nəticəsində birli aminlərə və qarışqa turşusuna çevrilirlər.



Reduksiya nəticəsində izosianidlər ikili aminlərə çevrilirlər.



İzosianidlərdə karbon atomu doymamış vəziyyətdə olduğundan, sərbəst elektron cütü hesabına birləşmə reaksiyalarına daxil olurlar.



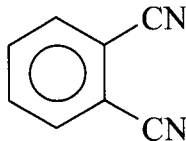
Əsas nümayəndələri

Asetonitril: Sənayedə sirkə turşusuna ammoniyakın təsirindən alınır, həlledici kimi istifadə olunur.

Akrilnitril: $CH_2 = CH - CN$ monomer olub, poliakrilnitrilin alınmasında istifadə edilir ki, ondan da sintetik liflər alınır. Akrilnitrildən üzvi sintezdə istifadə edilir.

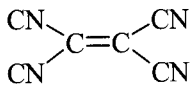
Malondinitril: $CH_2 \begin{matrix} \swarrow CN \\ \searrow CN \end{matrix}$. Ondən tərkibindəki aktiv metil və iki si-an qruplarına görə bir çox üzvi sintezlərdə, o cümlədən heterotsiklik birləşmələrin alınmasında istifadə edilir.

Ftaldinitril:

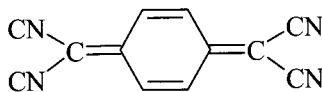


Ondan boyayıcı maddə kimi istifadə edilir.

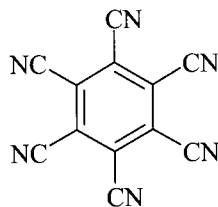
Polisian karbohidrogenləri:



Tetrasianetilen



Tetrasianxinodimetan



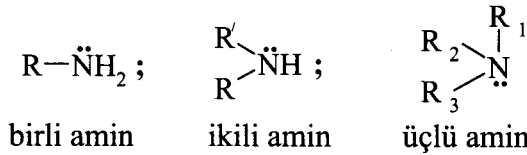
Heksasianobenzol

Tetrasianxinodimetan üzvi metal kimi elektrik naqili rolunu oynayır.

AMİNLƏR

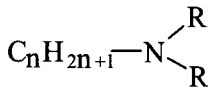
Aminlərə ammonyakın törəmələri kimi baxmaq olar. Karbohidrogenlərin bir, yaxud daha artıq hidrogen atomunun amin qrupu ilə əvəz edilməsindən aminlər alınır.

Amin qrupundakı azot atomunun neçə karbonla birləşməsindən asılı olaraq onlara birli, ikili və üçlü aminlər deyilir.

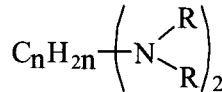


Amin qrupunun karbon atomu ilə olan rabitəsinin hibridləşməsindən asılı olaraq onları üç qrupa bölmək olar.

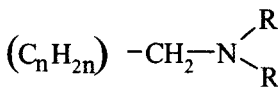
1. $\text{C}^{\text{sp}^3}\text{N}$ rabitəli birləşmələr. Bu qrupa alkilaminlər, tsikloalkilaminlər, həmçinin bəzi alkenilaminlər, alkinilaminlər (onların ikiqat və üçqat rabitələri azot atomundan kənarada yerləşirlər) və arilalkilaminlər.



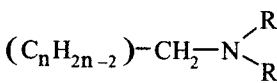
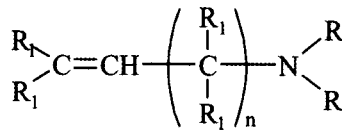
alkilaminlər



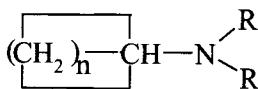
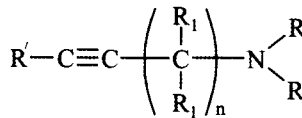
alkildiaminlər



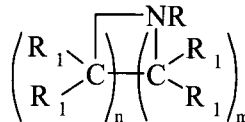
alkenilaminlər



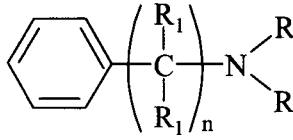
alkinilaminlər



tsiklik aminlər

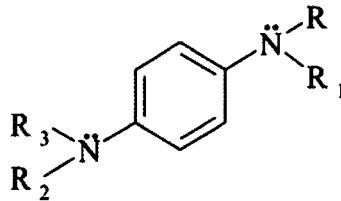
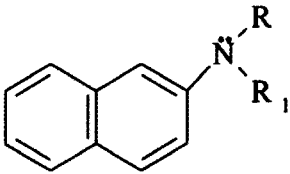
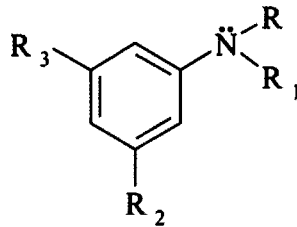
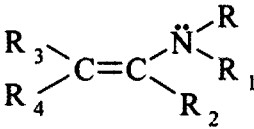


ikili aminlər

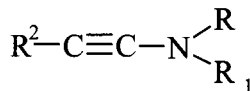


arilalkilaminlər

2. $C^{sp^2}N$ rabitəli birləşmələr. Bu qrup birləşmələrdə azotla rabitədə olan karbon atomu ikiqat rabitə ilə əlaqədə olur (enaminlər yaxud vinilominlər). Bu qrupa həmçinin aromatik nüvədəki karbonla birləşmiş bütün arilaminlər daxildir.



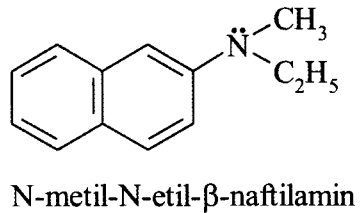
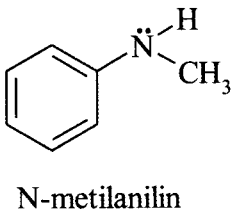
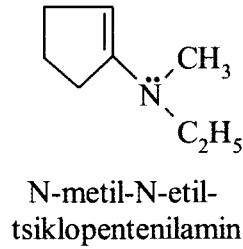
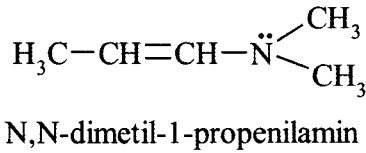
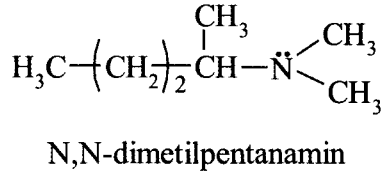
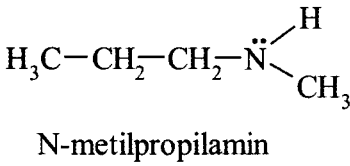
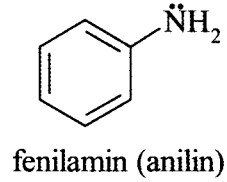
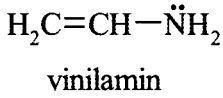
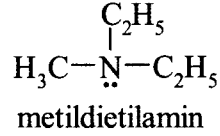
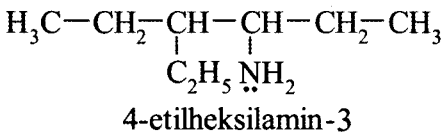
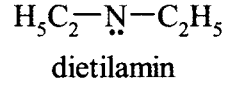
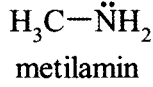
3. $C^{sp}N$ rabitəli birləşmələr. Bu qrupda isə amin qrupunun azot atomu üçqat rabitəli karbonla əlaqədə olur (inaminlər).



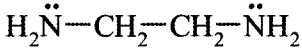
Qeyd edək ki, həmçinin bura məlum funksional qruplu amintөрəmələr – aminalkanollar, aminofenollar, aminosulfon turşuları, aminonitrobirləşmələr də daxildir.

Əgər azot atomu ilə müxtəlif karbohidrogen radikalı birləşmişsə bu zaman azot atomu o zəncirlə əlaqədə olan ən uzun zəncir seçilir, sonra ad-

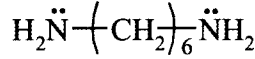
landırılır. $-\text{NH}_2$ aminqrupu, $-\text{NHR}$ alkilamin, $-\text{N}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$ dialkilamin kimi adlandırılırlar.



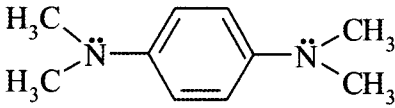
Diaminlərin adlandırılması karbohidrogenlərin ikivalentli törəmələrinin adlandırılması kimidir ki, axırına diamin sözü əlavə edilir.



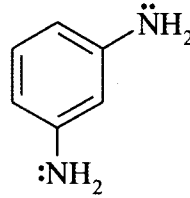
etilendiamin
(etandiamin)



heksametilendiamin
(heksandiamin-1,6)

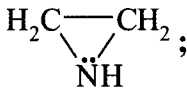


N,N-tetrametil-p-fenilendiamin

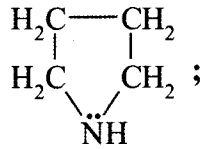


m-fenilendiamin

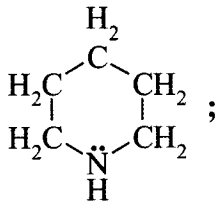
Tsiklik aminlərin adlandırılması – tsiklik birləşmələrin adlarının axırına –imin şəkilçisinin artırılması ilə düzəlidir.



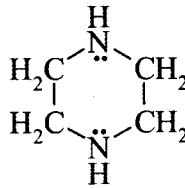
aziridin
(etilenimin)



pirrolidin
(tetrametilenimin)

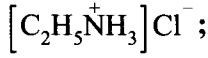


piperidin
(pentametilenimin)

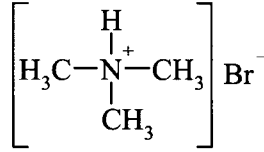


piperazin

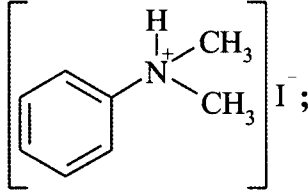
Amin duzlarının adlandırılmaları isə aminlərin adlarının axırına -onium, yaxud -iniu şəkilçisi artırılmaqla alınır.



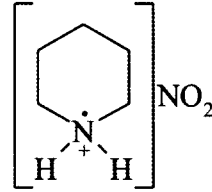
xlorlu etilammonium



bromlutrimetilammonium



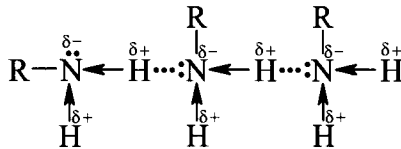
yodlu N,N-dimetilanilin



nitro piperidinil

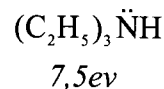
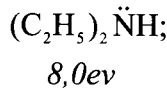
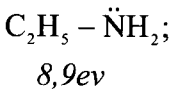
Alkilaminlərin fiziki xassələri

Birli, ikili və üçlü aminlərin ərimə və qaynama temperaturları arasında asılılıq olduğunu (yuxarı molekül kütləli birləşmələri müqayisə etdikdə) görürük. Bu temperaturlar $\text{R}-\text{NH}_2 > \text{R}_2-\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$ kimi azalır. Bu isə molekularası hidrogen rabitəsi ilə izah edilir.



N-H rabitəsi O-H rabitəsinə nisbətən az polyar olduğu üçün aminlərdə yaranan hidrogen rabitəsi, spirtlərdə olan hidrogen rabitələrindən daha zəifdir. Bunların dipol momentlərini müqayisə etsək C-N 0,45 D, N-H 1,3 D.

Birli, ikili, üçlü aminlərin azot atomlarında olan bölünməmiş elektron cütü çox mütəhərrikdir ki, bu da azot atomunun az nüvə yükü və az elektronçatmamazlığı ilə izah edilir. Onların ionlaşma enerjiləri belədir.



Fiziki və spektr xassələri

Metilamin – qazdır, etilamin ammonyak iyi verən mayedir, suda yaxşı həll olurlar. Yuxarı molekullu aminlər balıq iyi verən bərk maddələrdir, suda həll olmur.

Aromatik aminlər – pis iyli, havada tündləşən rəngsiz maye olub, suda həll olmur. Toksik maddələr olub, asanlıqla dəridən daxil olurlar. Bütün aminlər spirtde, efirdə və benzolda həll olurlar, yüksək fizioloji aktivliyə malikdirlər.

Aminlərdə C – N rabitə uzunluğu 1,45 Å, N – H rabitə uzunluğu 1,00 Å -dir.

Birli aminlərdə N – H valent rabitəsinin rəqsi udulma zolağı (məhlulda) 3380–3400 sm⁻¹ (antisimmetrik rəqs) və 3320–1340 sm⁻¹-dir (simmetrik rəqs).

İkili aminlərdə N – H rabitəsinin udulma zolağı 3360–3310 sm⁻¹ sərhəddində olur.

Birli aminlərdə N – H rabitəsinin deformasiya rəqsi udulma zolağı 1560–1650 sm⁻¹ arasında olur.

Aminlərin IQ spektri daha maraqlıdır. Sahənin vəziyyəti və sayı (ν_{N-H} = 3200 – 3500 sm⁻¹) amin sinfindən asılıdır. Birli aminlərdə iki xətt, ikililərdə bir xətt verir, üçlülərdə isə bu zonada çıxmırlar.

Birlilər üçün iki güclü xətt xarakterikdir ν_{N-H} = 650–990 sm⁻¹, ν_{N-H} = 1560–1650 sm⁻¹ və ν_{C-N} = 1030–1230 sm⁻¹.

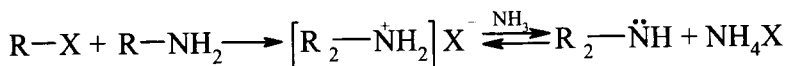
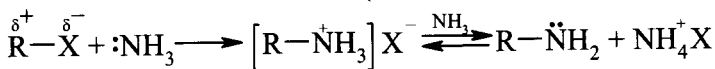
PMR spektrində azotla birləşən metil qrupundakı protonun signalı δ = -2,0–2,5 m.h., metilen və metin qruplarının signalı isə δ = 3,1 m.h. olur.

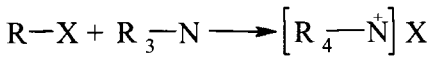
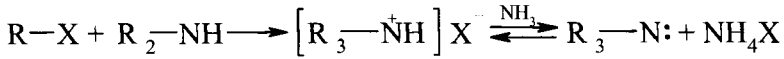
Alınma üsulları

Alınma üsulları başlığı altında biz bütün aminlərin alınmalarını və rəcəyik.

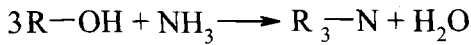
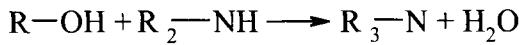
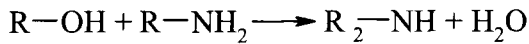
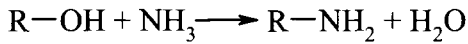
I. Alkilaminlərin alınması.

1. Ammonyakın və aminlərin alkiləşdirilməsindən. Alkiləşdirici reagentlərin və hallogenalkanların ammonyakla reaksiyasından amin və ammonium duzları alınır. Bu A.Hofman (1850 il) reaksiyasıdır.

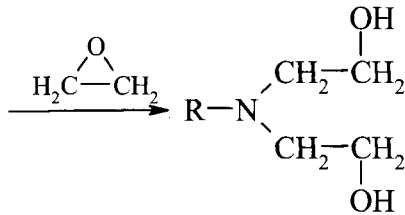
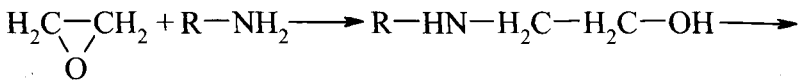
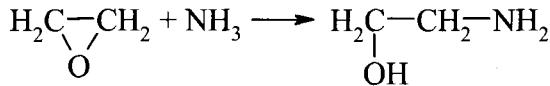




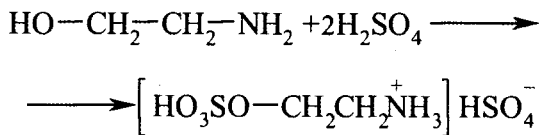
Alkilləşdirici kimi spirtlərdən və dialkil yaxud tsiklik efirlərdən də istifadə etmək olur. Bu zaman Al_2O_3 katalizatorundan və $300^\circ C$ temperaturdan istifadə edirlər.



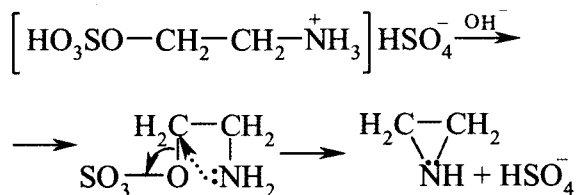
Epoksidlər çox aktiv alkilləşdirici reagentlər hesab edirlər.



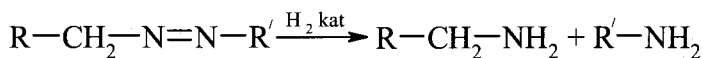
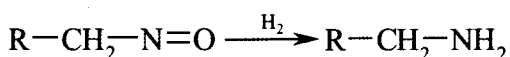
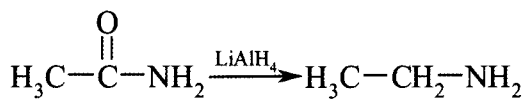
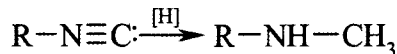
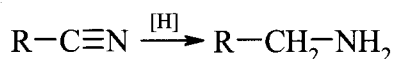
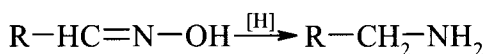
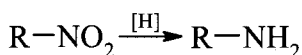
Molekul daxili alkilləşmə üsulu da məlumdur. Bu üsulla etanolamindən etilamin almaq olur. Bu zaman etanolaminə qatı sulfat turşusu ilə təsir etməklə aminoetilsulfat duzu alınır.



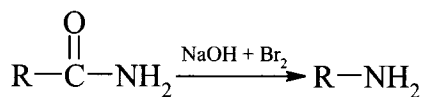
Qələvi təsirindən 2-aminoetilsulfonat tsiklləşir:



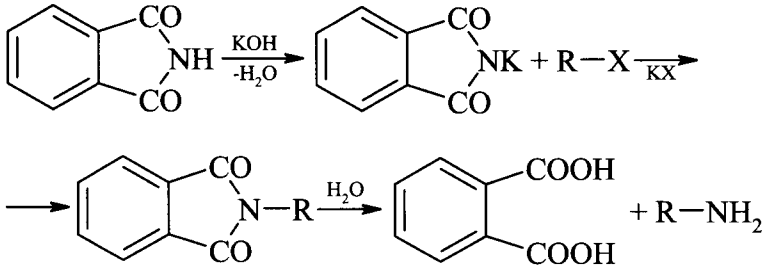
2. *Reduksiya üsulu*: Tərkibində C-N rabitəli azot üzvi birləşmələrdən (N-O, N=O, N-N, N=N, N≡N və C=N, C≡N rabitəli) reduksiya üsulu ilə aminləri almaq olar.



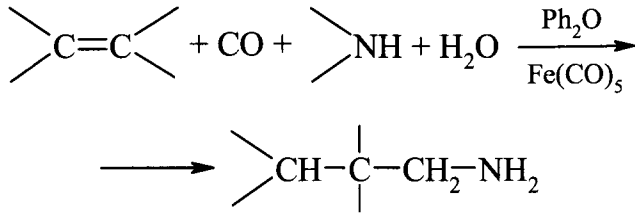
3. *Xüsusi alınma üsulları* daha çoxdur. Təmiz birli aminləri amid karbon turşularına qələvi mühitində hallogenlərlə təsir etməklə almaq olar (A.Hofman).



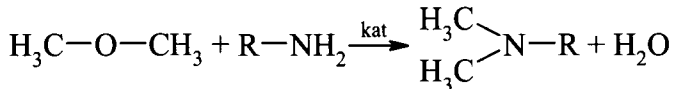
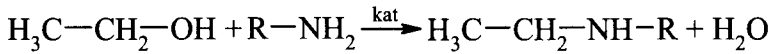
Qabril üsulu ilə ftalimiddən birli aminləri almaq olar.



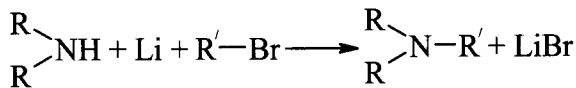
Aminlər keçid metalları ilə π -kompleksi yaradaraq olefinlərə birləşirlər.



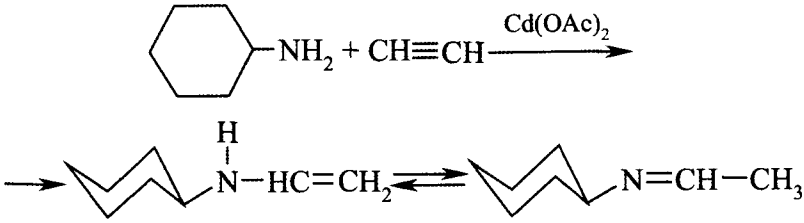
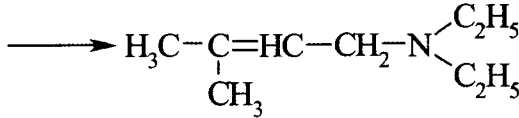
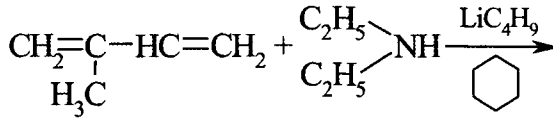
Birli aminləri spirtlər və efirlərlə yüksək temperaturda alkilləşdirmək olar.



Üçlü aminlər ikili aminlərin litium törəmələrinə halogenalkinlərlə təsir etdikdə alınrlar.



Ammonyak və aminlər katalizator iştirakı ilə yüksək temperatur və təzyiq altında olefinlərlə birləşərək alkilləşmə məhsulu əmələ gətirirlər. Asetilenin üçqat rabitəsinə nukleofil birləşmə, olefinlərdən də asan gedir.



Kimyəvi xassələri

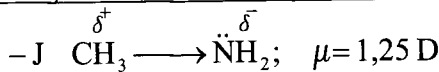
Aminlərin reaksiya qabiliyyətləri, tərkibindəki amin qrupunun əsaslılığı və nukleofilliyinə əsaslanır. Bu isə karbohidrogen radikalının azot atomu ilə rəbitəsinin təbiəti və sayı ilə bağlıdır.

Alifatik və alitsiklik birləşmələrdə radikal azot atomunun elektron qatılığını artırsa da, bu vəziyyəti dəyişmir. Əsaslılıq və nukleofillik birlidən üçlü aminə qədər artır.

Aşağıdakı cədvəldə alifatik aminlərin əsaslılıq sabitləri verilmişdir.

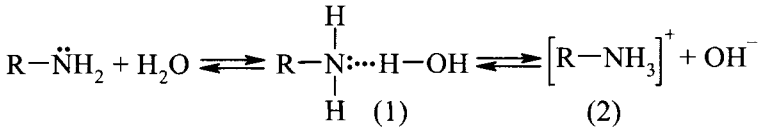
Cədvəl 2

Adlandırılması	Quruluşu	$K_B \cdot 10^5$	$\text{PK}_{\text{BH}} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Ammonyak</i>	NH_3	1,8	9,25
<i>Metilamin</i>	$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$	44,0	10,6
<i>Dimetilamin</i>	$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$	51,0	10,7
<i>Trimetilamin</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{N} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	55,0	9,8



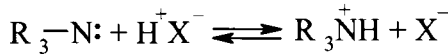
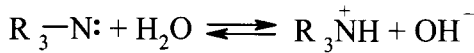
Aminlər azotun bölünməmiş elektronu hesabına hər hansı bir elektrofil reagenti, xüsusən protonu özünə birləşdirir. Bu da birləşmənin əsaslılığını təmin edir.

Alifatik aminlərin sulu məhlulları qələvi reaksiyası verirlər ki, burada əsaslığı hidroksil anionu deyil, amin qrupu özü yaradır.



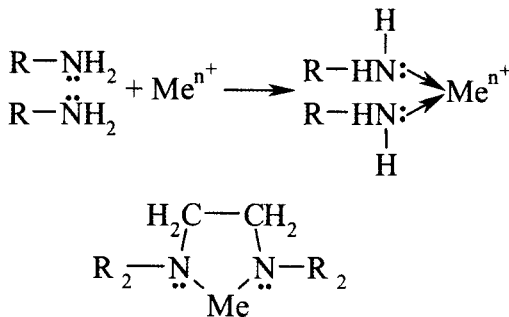
(1) - nikleofilləşmiş kompleks (aminhidratı)

(2) – hidratoksialkilammonium (ionlaşmış kompleks)

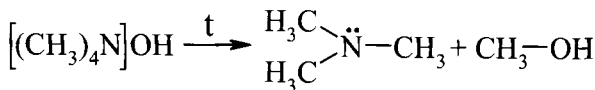


Alifatik aminlər güclü nukleofil olduqları üçün asanlıqla elektrofil reagentlərin təsirinə məruz qalırlar.

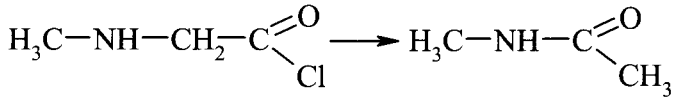
Ammonyak kimi aminlər də müxtəlif metal ionları ilə birləşirlər və donor-akseptor kompleksi yaradırlar.



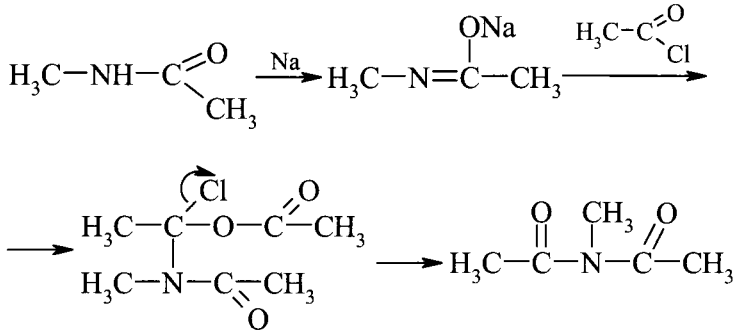
Dördlü aminlərin əsasları və duzları qızdırıldıqda üçlü aminlərə çevrilirlər.



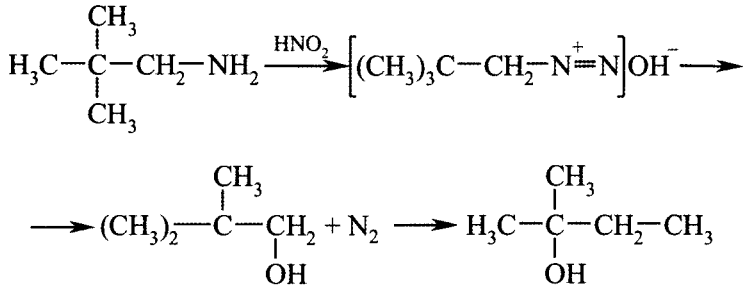
Aminlər halogenalkillərlə alkilləşir, turşu anhidridləri ilə isə asilləşirlər. Birli aminlərin monoasil törəmələri aminin əsasi xassəsini itirir və adi şəraitdə təkrar asilləşmir.



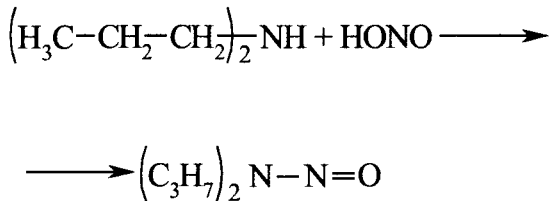
Qələvi metal iştirakı ilə amid asilləşir.



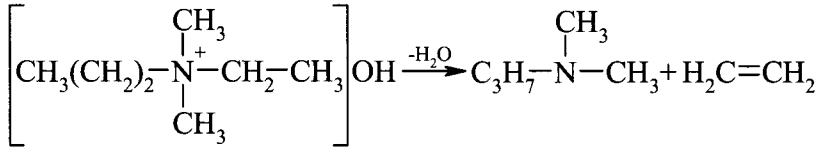
Birli aminlər nitrit turşusu ilə spirtlər əmələ gətirirlər və reaksiya nəticəsində qruplaşma məhsulları alınır.



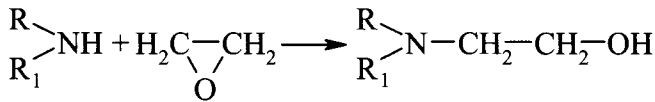
İkili aminlər nitrit turşusu ilə nitrozobirləşmələr verirlər, üçlü aminlər isə reaksiyaya girmirlər.



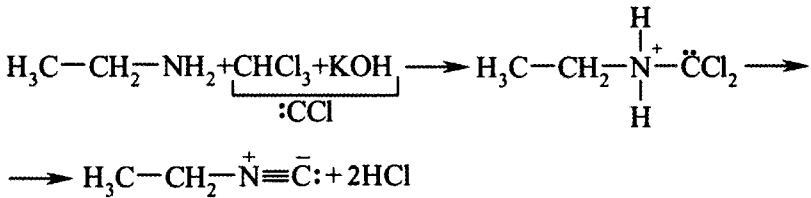
Qarışıq alkil əvəzləyicili dördlü ammonium əsasları qızdırıldıqda β-eliminləşməsi baş verərək, ən az əvəzlənmiş olefin alınır.



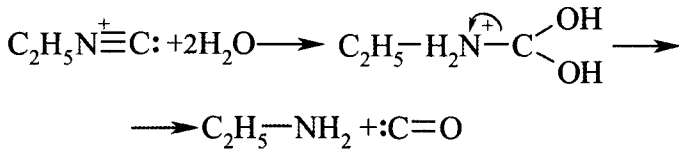
Birli və ikili aminlər epoksi birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olduqda aminospirotlər əmələ gətirirlər.



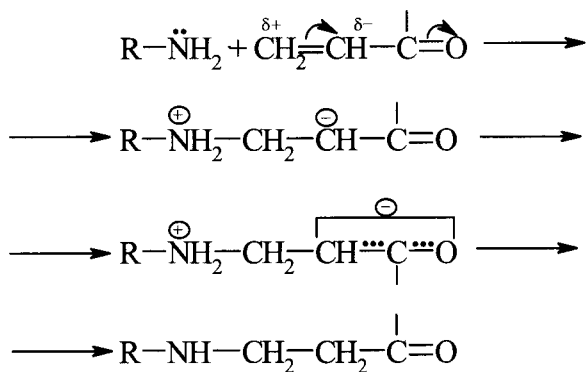
Qələvi mühitində xloroformla birli aminlər çox pis iyli, zəhərli izonitrillər verirlər.



İzonitrillər hətta havadakı nəmişliyin təsirindən parçalanaraq birli aminlər əmələ gətirirlər.

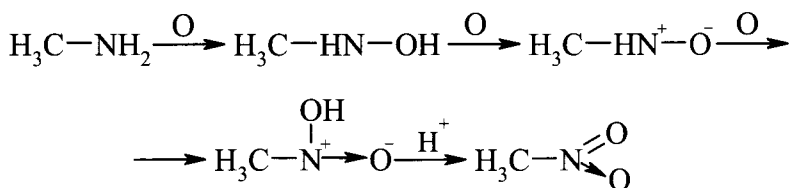


Birli və ikili aminlər, elektronoakseptor əvəzedicilərlə aktivləşmiş doymamış C–C rabitələrini qırmaqla nukleofil olaraq onlara birləşirlər. Bu zaman doymamış α, β elektronoakseptor əvəzləyicili birləşmələrin reaksiya qabiliyyətləri, bu əvəzləyicidən asılı olur: α, β doymamış aldehid > α, β doymamış keton > α, β doymamış nitril > α, β doymamış efir > α, β doymamış turşu:

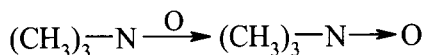


Aralıq hissəcik kimi rezonans nəticəsində stabilləşən anion yaranıldığından, aminlərin onlara nukleofil birləşməsi asanlaşır.

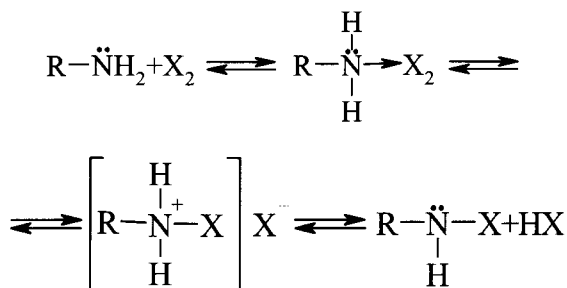
Aminlər oksidləşərək müxtəlif oksidləşmə məhsulları əmələ gətirir:



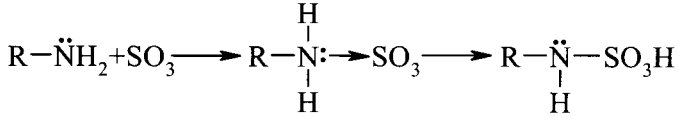
Üçlü aminlər də oksidləşərək amin oksidi əmələ gətirir.



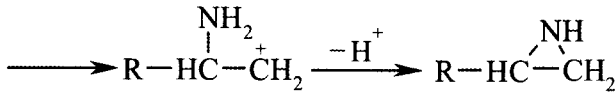
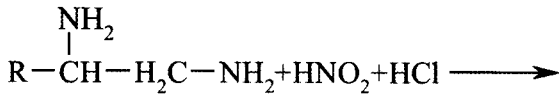
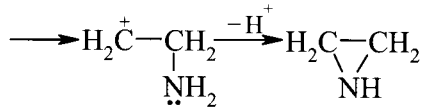
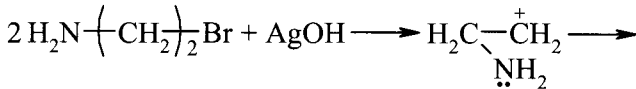
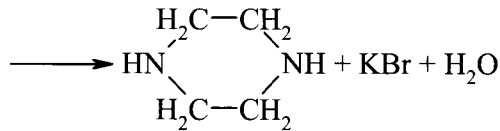
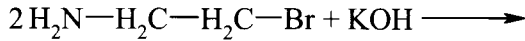
Aminlər hallogenlərlə donor-akseptor kompleksləri yaradırlar ki, onlar da N-hallogenaminlərə çevrilir.



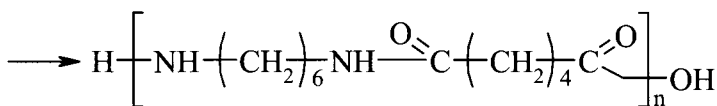
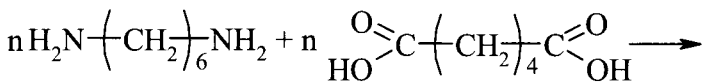
Elektrofil S-lərlə N-S rabitəsi, SO₃-ün təsirindən isə sulfonil turşular yaranır.



Qeyd edək ki, di-, tri-, poliaminlər də monoaminlərə xas olan reaksiyalara daxil olurlar. Bu birləşmələrdəki amin qrupları molekul daxili və molekularası reaksiyalarda birgə iştirak edirlər.



Diaminlər bifunksional birləşmə kimi, müxtəlif polikondensləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Heksametilendiamin adipin turşusu ilə ekvimolekulyar qarışığı qızdırıldıqda polikondensləşməsi nəticəsində neylon-66 adlı polimer alınır.



AROMATİK AMİNLƏR

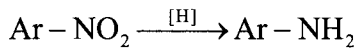
Fiziki xassələri

Aromatik aminlər pis iyli, havanın təsirindən rəngi tündlənən rəngsiz maye olub, suda həll olurlar. Asanlıqla dəridən daxil olan toksik maddələrdir, spirtdə, efirdə və benzolda həll olurlar.

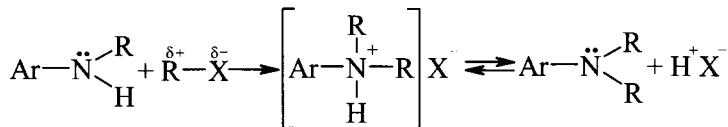
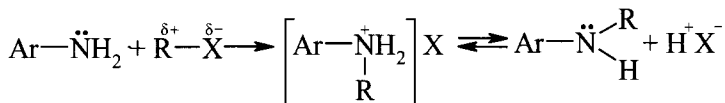
Alınma üsulları

Aromatik aminləri əsasən nitroarenlərin reduksiyasından, arilaminlərin alkilləşməsindən, ammoniyakın və arilaminlərin arilləşdirilməsi yolu ilə alırlar.

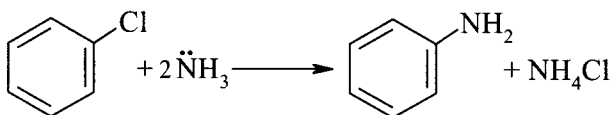
Aromatik aminləri laboratoriya şəraitində reduksiya üsulu ilə, turş mühitdə Fe, Zn, Sn katalizatorlarının iştirakı ilə alırlar (N.N.Zinin, 1842-ci il; A Hofman 1880-ci il).



Sənayedə qaz fazada katalitik hidrogenləşmə ilə alırlar. Alkilləşmə reaksiyası ilə N-aril və N,N-dialkilarilaminlərin alınmasında istifadə edilir.

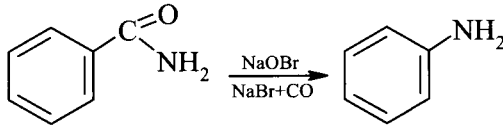


Aromatik hallogenidlərə Cu katalizatoru ilə 200-300 atm. təzyiqlə altında ammoniyakla təsir etməklə aromatik aminləri almaq olar.

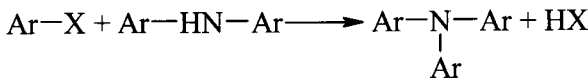
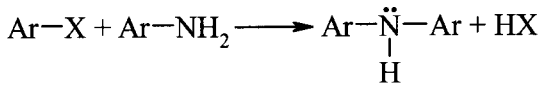


Əgər halogenid benzolda o-, yaxud p-vəziyyətdə NO_2 , CN , COR qrupları olarsa reaksiya daha asan gedir.

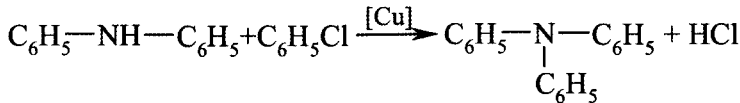
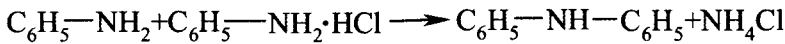
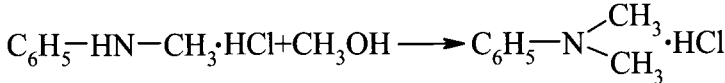
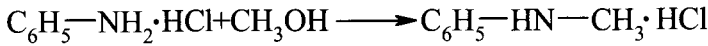
Turşu amidlərindən Hofman reaksiyası ilə də aromatik aminləri almaq olur.



Arilhalogenidlərlə arilaminlərin mis katalizatoru iştirakı ilə reaksiyasından di- və triarilaminləri almaq olur.

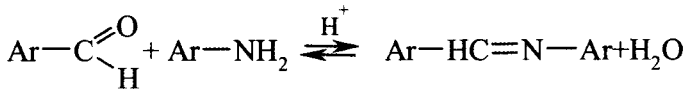


İkili və üçlü aminləri alkiləşdirmə yolu ilə də almaq olur.

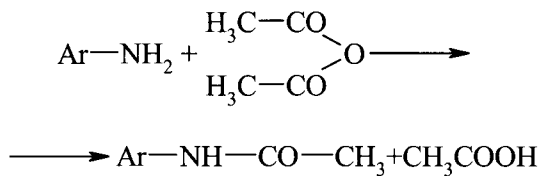


Yağlı aromatik aminləri belə də almaq olur:

Anilinə Şaff üsulu ilə aromatik aldehidlərlə təsir etməklə.

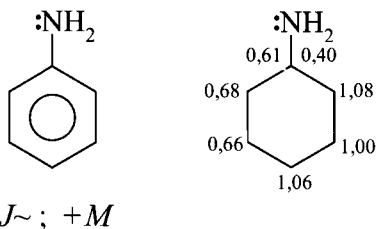


Aromatik aminlərin asilləşdirilməsi reaksiyası ilə



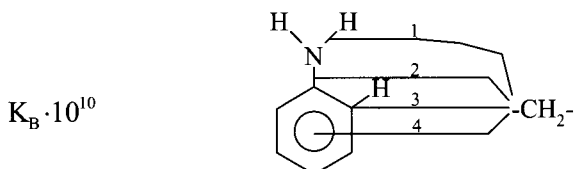
Kimyəvi xassələri

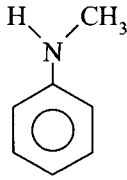
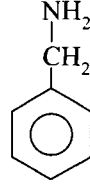
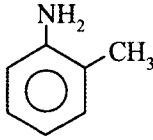
Ammonyakın hidrogen atomunun, aromatik radikalla əvəz olunması zamanı sp^3 valentlik vəziyyəti sp^2 vəziyyətinə keçir. Bu onun doymamış delokallaşmış elektron cütləri hesabına nukleofilliyinin və əsaslılığının azalmasına təsir edir. Nəticədə N – H rabitəsinin turşuluğu artır. Bu zaman dipol momenti azot atomundan aromatik nüvəyə yönəlir. Amin qrupu güclü elektrodonor rolunu oynayır və +M effekti əmələ gətirir. π -elektron sıxlığının anilin molekulunda paylanması aşağıdakı kimidir.



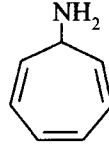
Amin qrupu S_E mexanizmlı reaksiyalarda benzol nüvəsini aktivləşdirir və əvəzləyiciləri o-, p- vəziyyətlərə yönəldir.

Anilində $-\text{CH}_2-$ qrupunun hansı hissə ilə birləşməsindən asılı olaraq alınan aminli birləşmələr bir-birindən fərqlənirlər.



5,0
ikili yağlı aromatik amin240 000,0
benzilamin

toluidin



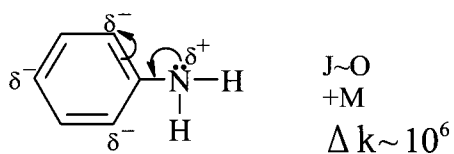
aminotsikloheptadien

Yalnız hidratlaşma və oksidləşmə (S_E) reaksiyalarında amin qrupu aromatik nüvəni güclü aktivləşdirir.

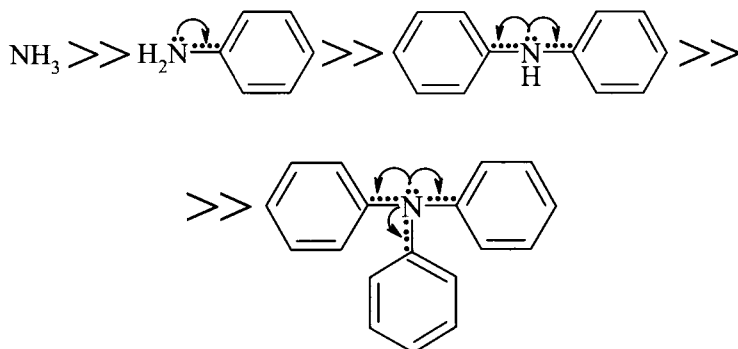
Aromatik aminlərin əsaslılıq sabitləri.

Cədvəl 3

Nö	Adlandırılması	Quruluşu	$K_B \cdot 10^{10}$
1	<i>Ammonyak</i>	NH_3	180 000,0
2	<i>Anilin</i>		3,8
3	<i>Toluidin</i>	 o - 2,5 m - 4,9 p - 12,5	
4	<i>Difenilamin</i>		0,00076
5	<i>Dimetilanilidin</i>		12,0



Aromatik aminlərdə əsaslılıq kəskin aşağı düşür.



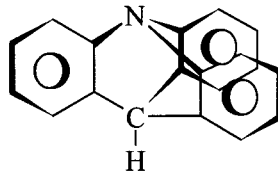
Aromatik aminlərin əsaslılığına əvəzləyicilərin təsiri cədvəli.

Cədvəl 4

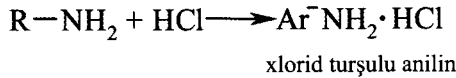
$K_B \cdot 10^6$	Quruluşu	Əvəzləyicilərin elektron effekti	K_B dəyişiklik
14,70		$-J \sim O; +M$	3,8
3,80			(1,0)
1,04		$-J; M \sim O$	3,7

0,01		-J; -M	380
0,0001			38,000

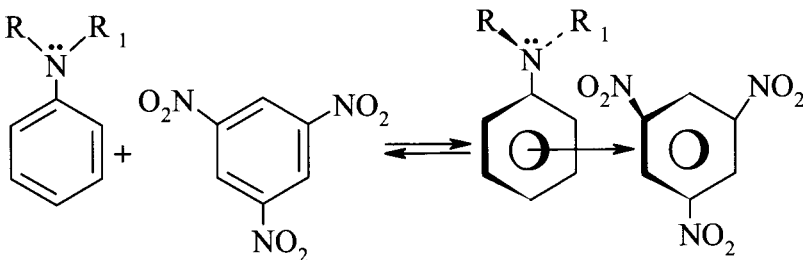
Elektrodonor qruplar amin qrupun əsaslılığını artırır, elektroakseptor qruplar isə əksinə. Azatriptisen güclü əsasdır.



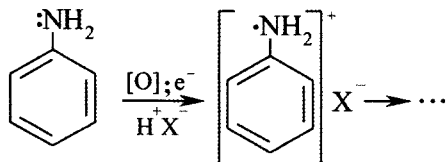
Aromatik aminlər turşularla duzlar verir (trifenilamindən başqa).



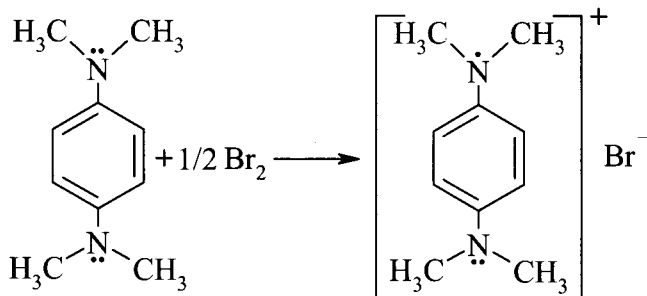
Aromatik aminlər elektrodonor birləşmə olduqları üçün, güclü elektroakseptor birləşmələrlə donor-akseptor kompleksi yaradırlar (bunlar yük daşıyıcı komplekslərdir). Bu komponentlərin qarışdırılması zamanı rəng dəyişməsi müşahidə olunur. Rəng dəyişməsinə maddəni kristal hala keçirməklə aradan qaldırmaq olur. Məs., dinitro və ya trinitroarenlərlə:



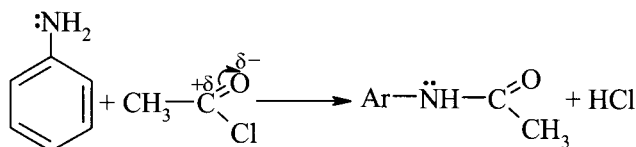
Arilaminlərə güclü oksidləşdiricilərlə (NaOCl, CrO₃ və s.) təsir etdikdə elektronun ayrılması baş verir və nəticədə kation-radikal alınır ki, bunlardan da boyalar alınır.



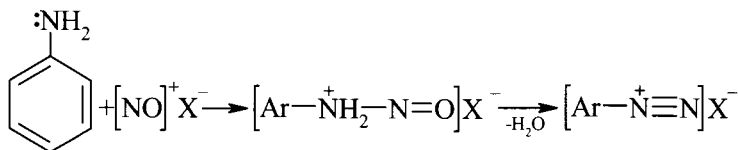
Aromatik amin molekullarına elektrodonor qruplar daxil etməklə sabit kation-radikallı duzlara çevrilirlər. Belə reaksiyalar p-fenilendiamin, fenilentriaminlər üçün xarakterdirlər.



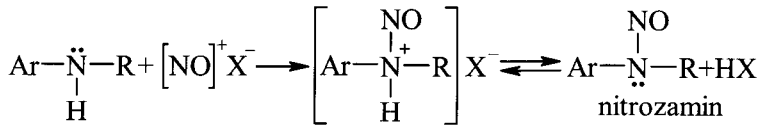
Aromatik aminlərin müxtəlif elektrofil reagentlərlə reaksiyaları reagentlərin növündən, reaksiyanın şəraitindən (temperatur, həlledicidən), ionlaşma enerjisindən asılı olaraq azot, yaxud karbon atomunda oksidləşmə ilə gedir.



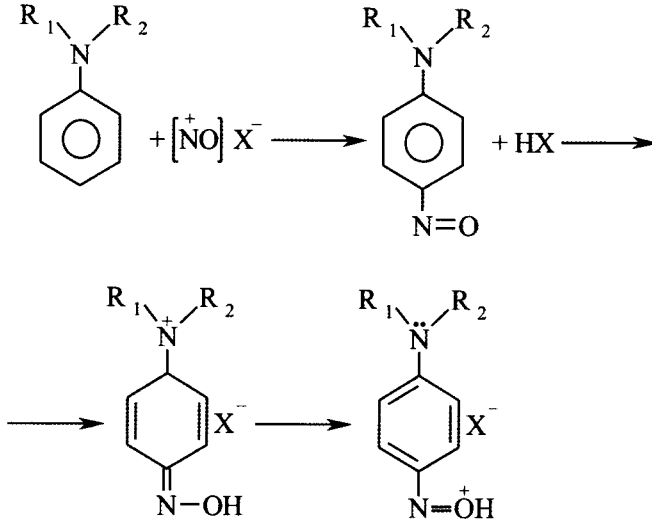
Aromatik aminlərin nitrilləşməsi reaksiyaları aşağıdakı kimi gedir.



İkili aminlərlə reaksiya belə gedir.

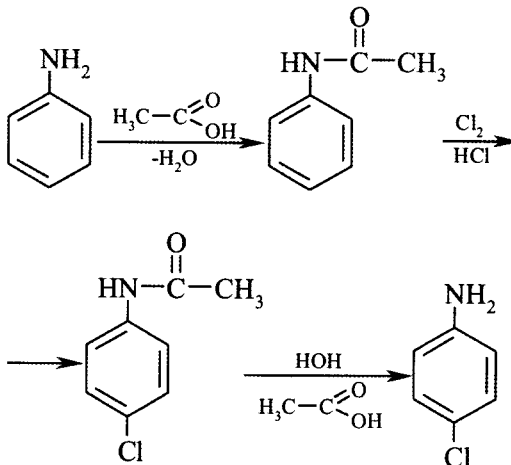


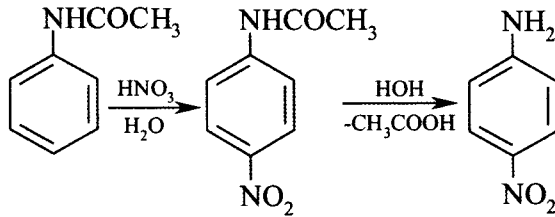
Üçlü aminlə isə reaksiya:



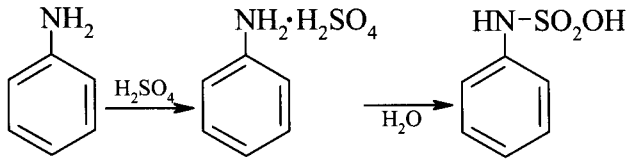
olur.

Aromatik aminlər benzol nüvəsi üçün xarakterik olan elektrofil əvəzləmə reaksiyalarına qabildirlər, lakin çox zaman əvvəlcə amin qrupu mühafizə olunmalıdır.

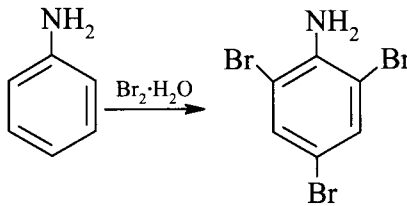




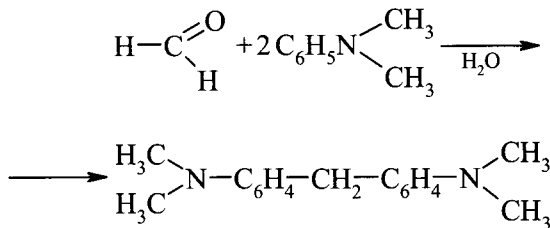
Sulfat turşusu ilə sulfonil turşusu əmələ gətirir.



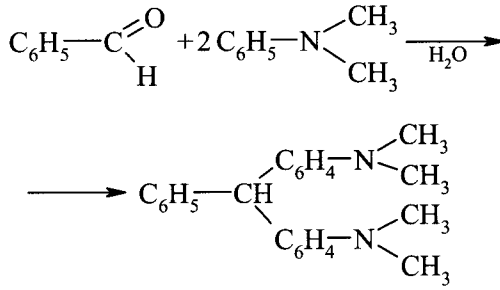
Arilamin qələvi mühitində aşağı temperaturda halogenləşir.



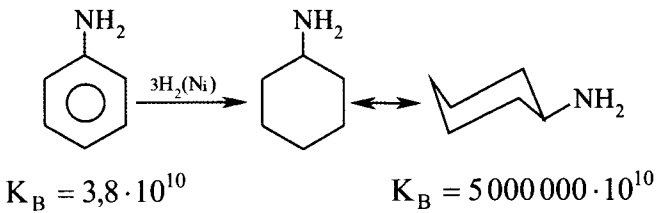
Alifatik və aromatik aldehidlər üçlü aminlərlə müvafiq di- və trifenildiaminlər verirlər.



p,p' (N,N' - tetrametil) difenildiamin



Anilin reduksiyasından tsikloheksilamin alınır.



Əsas nümayəndələri

Anilin – rəngsiz maye olub, xüsusi iyə malikdir, suda pis həll olur. Antioksidantların, lakların, boyaaların, dərman maddələrinin istehsalında istifadə edilir.

o-fenildiamin – rəngsiz kristal maddədir, heterotsiklik birləşmələrin sintezində istifadə edilir.

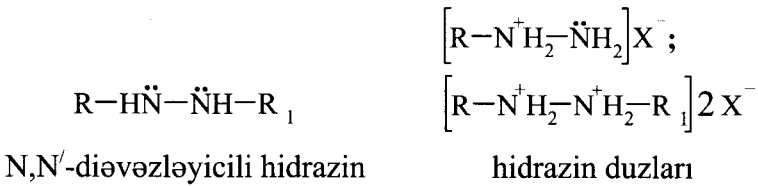
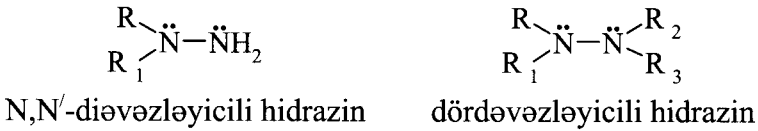
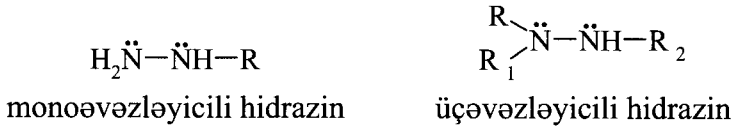
Benzidin – rəngsiz kristal maddədir, havanın təsirindən rəngi tündləşir. Azoboyaların – analitik rəngləyici reagentlərin istehsalında istifadə edilir.

p-fenilendiamin – rəngsiz kristal maddədir. Azin boyalarının sintezində istifadə edilir.

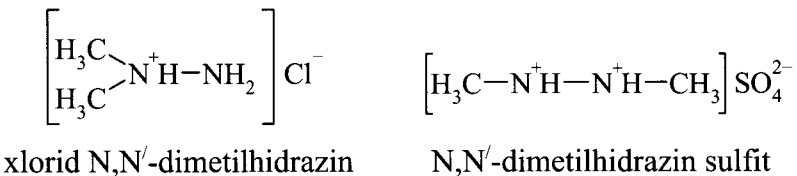
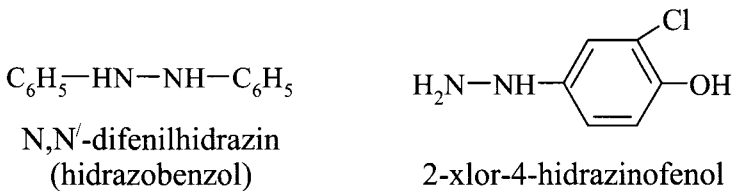
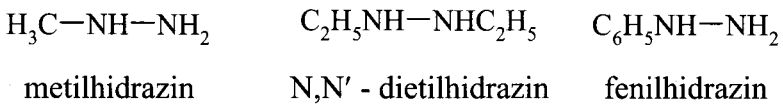
DİAZOBİRLƏŞMƏLƏR

I. Hidrazinin törəmələri.

Hidrazin $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ molekulunda bir və ya bir neçə hidrogenin karbohidrogenlə əvəz edilməsindən alınır.



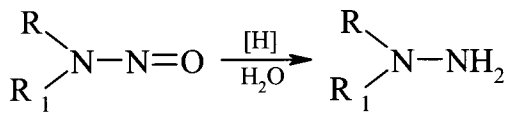
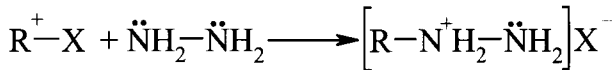
Hidrazinin törəmələrinin nomenklaturası aminlərin nomenklaturası kimidir – karbohidrogen sözünün sonuna hidrazin sözü əlavə edilir.



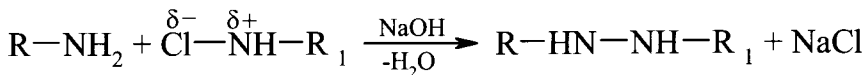
I. Alkilhidrazinlər

Alınma üsulları

Hidrazinin alkilləşməsi, yaxud hidrazin törəmələrinin reduksiyası ilə alınır.

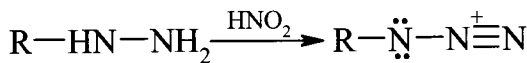


Dialkilhidrazinlərin sintezində alkilaminlərdən və N-xloraminlərdən istifadə edilir.

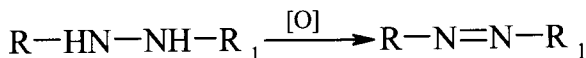


Xassələri və tətbiqi

Birli aminlərin bütün kimyəvi xassələri N-alkil və N₁N¹-dialkilhidrazinlərin xassələrində özünü göstərir. Ancaq nitrolaşma reaksiyasında N-alkilhidrazinlərdən azidlər alınır.



Oksidləşdiricilərin təsirindən N₁N¹-dialkilhidrazinlər azobirləşmələr verirlər.

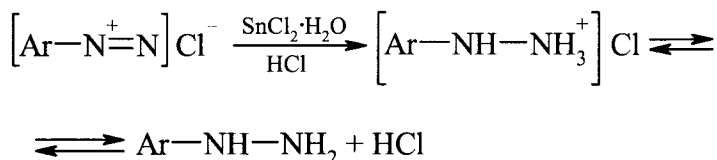


Alkilhidrazinlər – adətən maye halda olub, rəngsiz maddələrdir, xüsusi əlamətləri və duz əmələ gətirmə xüsusiyyətləri var. Əsaslıqları alkilaminlərdən azdır.

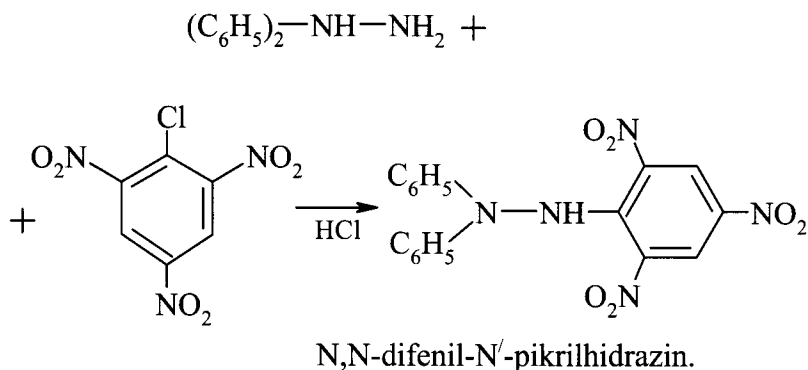
II. Aromatik hidrazinlər

Alınma üsulları

Monoarilhidrazinlər aromatik diazonin duzlarının yumşaq şəraitdə (məs. SnCl_2 -nin suda məhlulunda) reduksiyasından alınır.



Nitroarilhidrazinlər hidrazinarillərin xlornitrobenzolla reaksiyasından alınır.

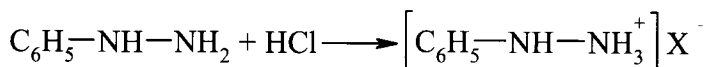


Fiziki və kimyəvi xassələri

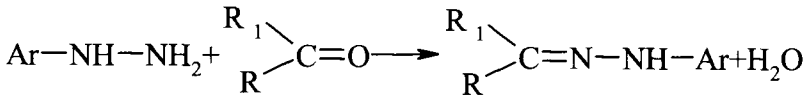
Arilhidrazin – xüsusi spesifik iyli mayedir.

Nitroarilhidrazin – kristal maddədir.

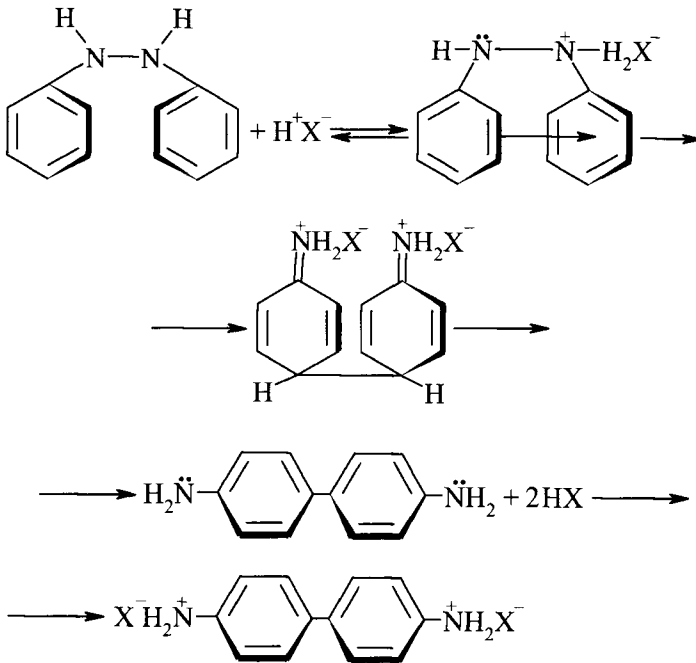
Arilhidrazinlər zəif əsasi xassəlidirlər və turşularla kompleks duzlar əmələ gətirirlər.



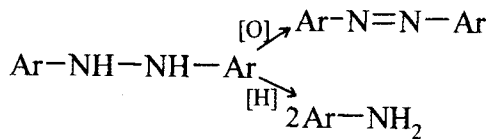
Arilhidrazinlər heterotsiklik birləşmələrin sintezində istifadə edilirlər. Həmçinin analitik reagent kimi aldehid və ketonların təyininə tətbiq edilirlər.



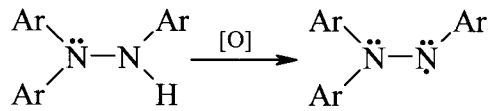
N,N'-diarilhidrazin rəngsiz kristal maddədir, qaldıqda havanın oksigeni ilə oksidləşib narıncı rəng alır. Zəif əsasi xassəlidir, turş mühitdə özünəməxsus yenidən qruplaşma verir, buna benzidin yenidən qruplaşması deyilir (1845-ci il, N.N.Zinin).



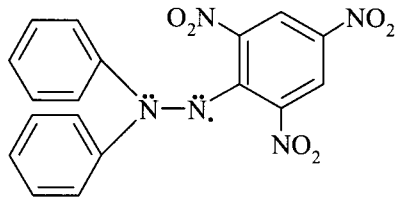
Hidrazoarenlər oksidləşəndə azoarenlərə, reduksiya olunanda arilaminlərə çevrilirlər.



Triarilhidrazinlərin müsbət cəhətləri odur ki, oksidləşəndə stabil sərbəst radikal-triarilhidrazinə çevrilir.



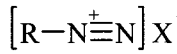
Difenilpikrilhidrazilin qeyri-adi xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, nə məhlulda, nə də bərk vəziyyətdə onlar dimerləşirlər.



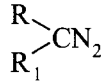
DİAZOBİRLƏŞMƏLƏR

Quruluşları və adlandırılması

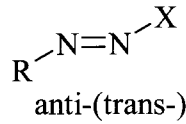
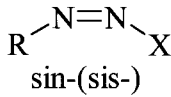
Diazobirləşmələrə aşağıdakılar daxildir:



diazonium duzları

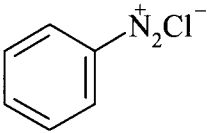


diazoalkanlar

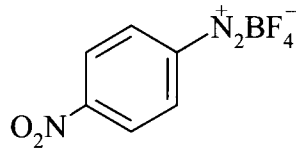


diazot törəmələri

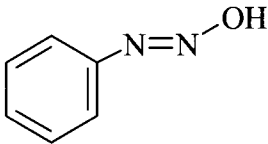
Misallar:



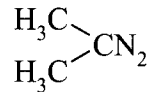
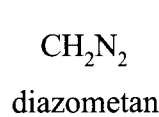
diazotlu xlorid benzol



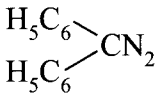
Tetroflüorborat N-nitrobenzoldiazoniya



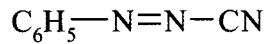
benzol antidiyazohidroksid



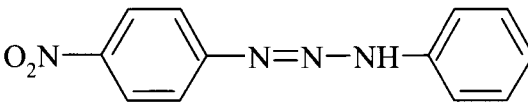
2-diazopropan



difenildiazometan



fenildiazosianid

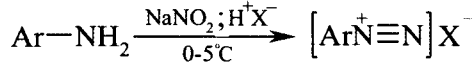


p-nitrofenildiazoaminobenzol

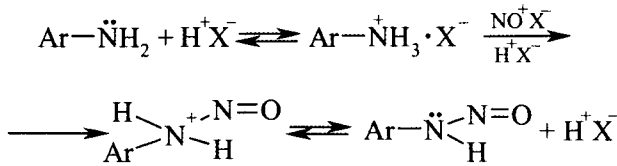
Alınma reaksiyaları

I. Diazonium duzlarının alınması.

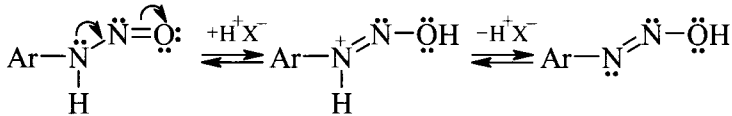
Əsas alınma üsulu birli arilaminlərin nitrolaşdırıcı reagentlə reaksiyasıdır ($\text{HNO}_2 + \text{H}^+\text{X}^-$; NOX ; $[\text{NO}]^+\text{BF}_4^-$; $\text{NO} + \text{NO}_2$; $\text{RONO} + \text{H}^+\text{X}^-$). Aşağı temperaturda aparılan bu reaksiya (1858-ci il, P.Qris) diazotirləşmə adlanır.



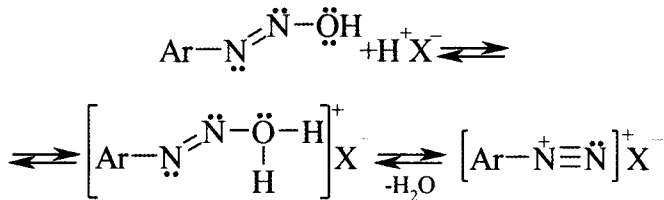
Bu reaksiyanın mexanizmi mürəkkəbdir və təxmini belə hesab edilir.



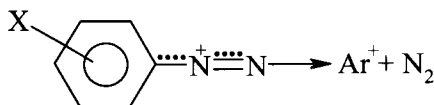
Natrium nitritə H^+X^- təsirindən nitrit turşusu alınır ki, o da nitrozil törəməsinə çevrilir. N-nitrozoamin isə asanlıqla turş mühitdə özünün tautomer formasına – diazohidroksidə çevrilir.



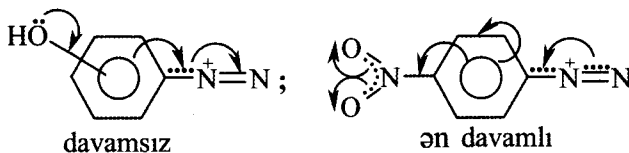
Bu isə mühütün turşuluğunun təsirindən diazonium kationuna çevrilir.



Diazonium duzunun davamlılığı nüvədəki əvəzləyicidən və anionun təbiətindən asılıdır. Ən davamlı duzları BF_4^- ; SbCl_4^- ; FeCl_4^- ; ZnCl_3^- kompleks anionlardan yaranır. Diazoniumda kationun azalmasını elektronoakseptorla dayandırırırlar, elektronodonorla artırırırlar.



X =	p-NO ₂ ;	m-Cl;	[H];	m-CH ₃ ;	m-OH
nisbi sürət	0,04	0,4	1,0	4,5	1,2

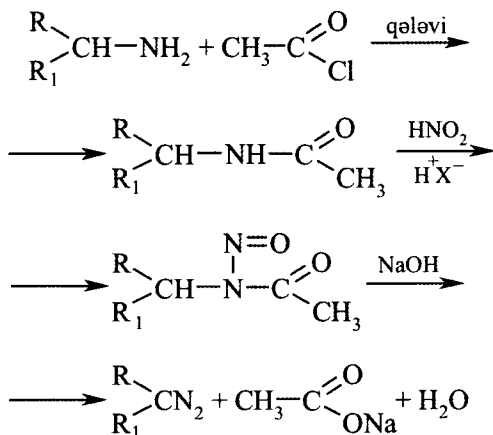


Diazonium duzlarının bəziləri suda pis həll olurlar.

II. Diazoalkanların alınması.

Birli alkilaminlərdən birbaşa deyil, ancaq onların akseptor qrup əvəzləyicili törəmələrinin xüsusi şəraitdə diazotirləşməsindən alınır.

Alkilaminləri diazoalkanlara çevirmək üçün onları asilləşdirirlər, sonra isə nitrozlaşdırırlar.

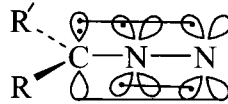


Fiziki xassələri və quruluşları

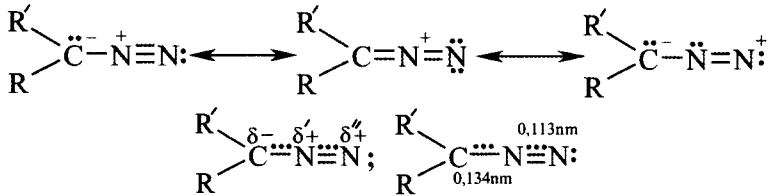
Diazoalkanlar qaz və maye maddələrdirlər, sarı rəngli olub, partlayıcı və zəhərli olurlar.

Diazometan – 23°C-də qaynayan qazdır, təmiz şəkildə partlayıcıdır, ondan ancaq efirdə məhlulu kimi istifadə edilir.

Diazoalkanlar xətti quruluşdadır, π orbitlərinin örtülməsi belədir.

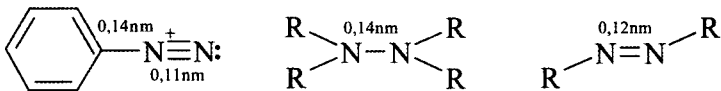


Diazoalkanların struktur quruluşu:

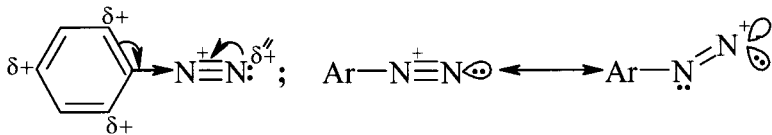


Elektronoqrafik tədqiqat diazometanın üçqat rabitəyə qohumluğunu göstərir.

Aromatik diazonium - suda həll olan, rəngsiz kristal maddədir. Rentgenstruktur analizi molekulun xətti quruluşunu təsdiq edir.



Benzol nüvəsinin π rabitəsi ilə diazonium qrupunun üçqat rabitəsi arasında güclü qarşılıqlı təsir var.



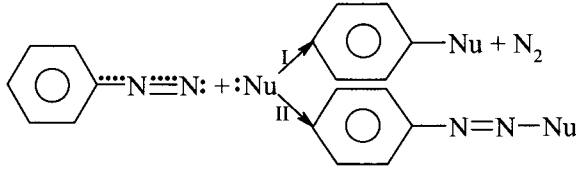
Arendiazonium ionları güclü elektronoakseptordurlar.

Kimyəvi xassələri

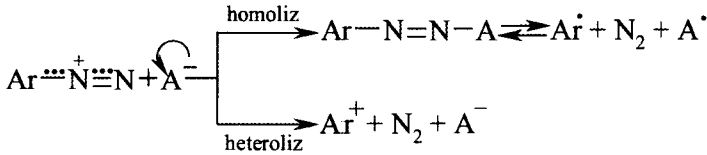
I. Diazonium duzlarının kimyəvi xassələri.

Aromatik diazoniumlar yüksək reaksiya qabiliyyətli olub, müxtəlif sintezlərin əsasını təşkil edirlər. Şəraitdən asılı olaraq arildiazonium kation nukleofillərlə müxtəlif reaksiyalara girirlər.

- Azotun ayrılması ilə gedən reaksiya
- Nukleofil reagentin axırıncı azota birləşməsi ilə gedən reaksiya

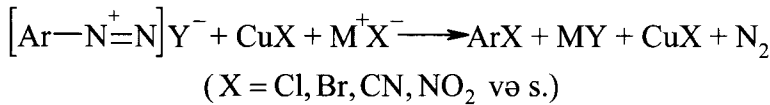


I. Birinci növ reaksiyalar homolitik və heterolitik mexanizm ilə gedirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, diazonium duzları davamsız olduqlarından, onları alan kimi istifadə etmək lazımdır.

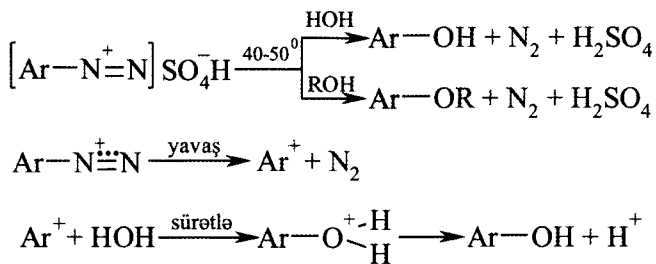


Katalizatorun və həlledicinin təbiətindən asılı olaraq reaksiya belə iki mexanizm ilə gedir.

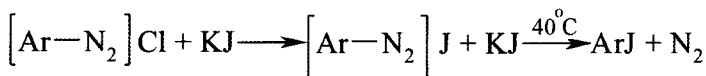
Homoliz reaksiyası sərbəst radikal mexanizmi ilə gedir. Bunu ilk olaraq 1884-cü ildə T.Zandmeyer aparmışdır.



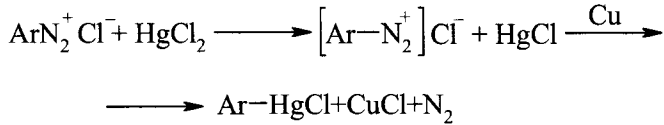
Heteroliz mexanizmi ilə reaksiya aşağıdakı kimi gedir.



Diazonium duzlarından yodbenzolun sintezi

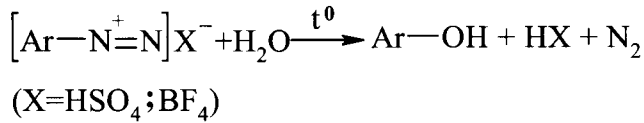


A.N.Nesmeyanov üsulu ilə (1929) metal üzvi birləşmələrin sintezi:

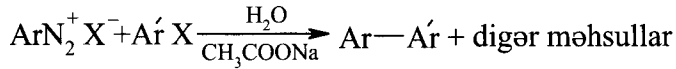


Termiki parçalanma reaksiyaları:

Su mühitində termiki parçalanma:

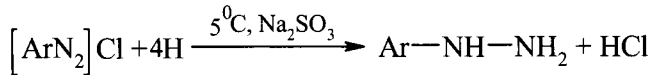


Zəif qələvi mühitində aromatik birləşmələrlə parçalanma nəticəsində reaksiya belə gedir.

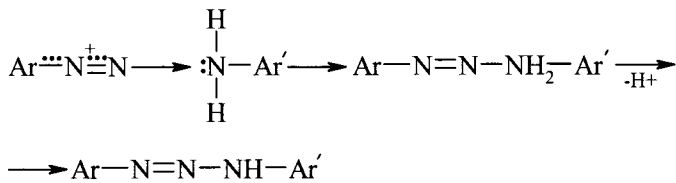


II. İkinci növ reaksiyalarda C – N₂ rabitəsi saxlanılmaqla reaksiya gedir.

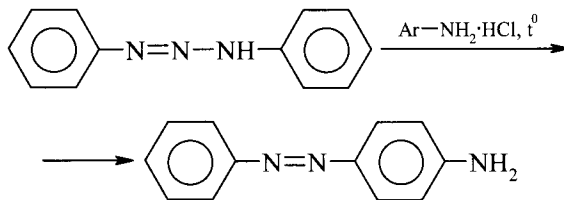
Diazonium birləşmələrinin reduksiyası



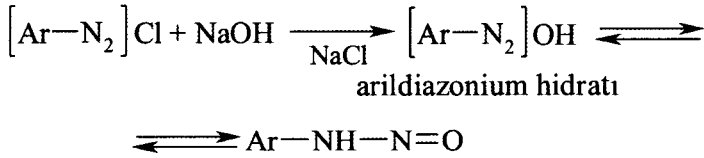
Diazoniumun sonuncu azotuna nuklofil həmlə:



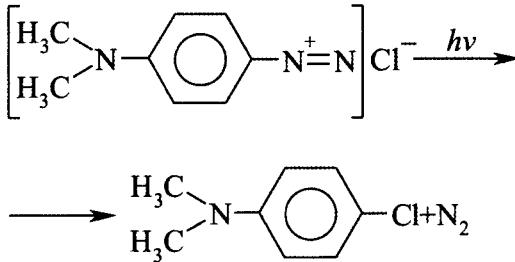
Anilin duzunu diazoaminbirləşmələrlə qızdırdıqda aminoazobirləşmə alınır.



Qələvilərin arildiazonium duzlarına təsiri



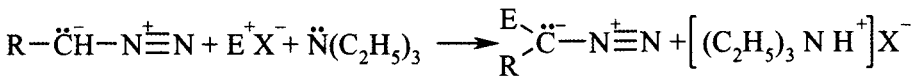
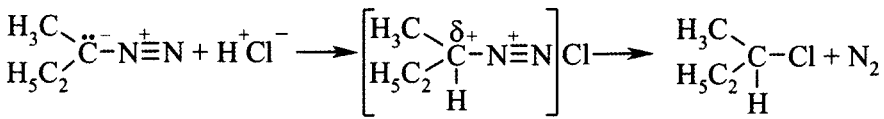
Fotokimyəvi parçalanma reaksiyası aşağıdakı kimi gedir.



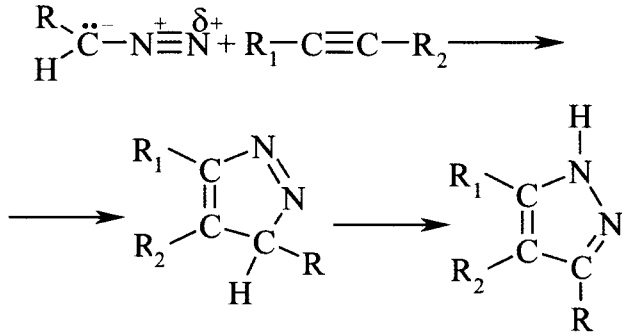
II. Diazoalkanların kimyəvi xassələri.

Diazoalkanlar təbiətlərinə görə nukleofil reagentlərdir (Karbonionlu hissənin təsirindən diazogrupun elektronokseptor xüsusiyyəti zəifləyir).

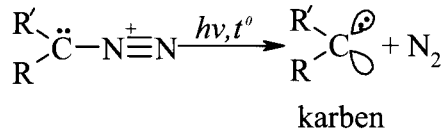
Turşularla və başqa elektrofil reagentlərlə reaksiyaları



Bu reaksiya vasitəsilə başqa diazoalkanlar alınır. Həmçinin diazoalkanlar ikiqat, üçqat birləşmələrlə reaksiyaya girirlər ki, bu zaman heterotsiklik birləşmələr alınır.



Diazoalkanlar fotokimyəvi və termiki reaksiyalara da daxil olurlar.



Karben çox aktiv hissəcikdir, sürətlə başqa reaksiyalara daxil olur.

AZOTLU HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏR

Nomenklaturaları və tərkibləri

Halqanın qapanmasında karbon atomları ilə yanaşı azot atomları da iştirak edərsə, alınan birləşmələr azotlu heterotsiklik birləşmələrdir. Onların təsnifatını aparanda azot atomunun sayı, halqanın üzvlərinin sayı, sistemin doymuş və doymamışlığı əsas götürülür.

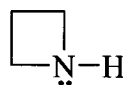
Təbiətdə yayıldığı, üzvi sintezdə geniş yer tutduğu, praktiki əhəmiyyətə malik olduğu üçün aromatik təbiətli azot tərkibli heterotsiklik birləşmələrə xüsusi fikir verilməlidir.



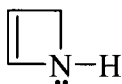
azirin (azatsiklopropen)



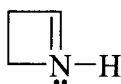
arizidin (etilenimin)



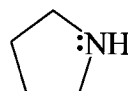
azetidın



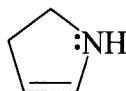
1,2-dihidro-azet



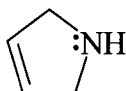
3,4-dihidro-azet



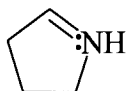
pirrolidin



2, 3-

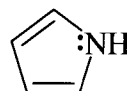
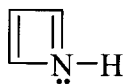


2, 5-

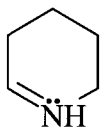


3, 4-

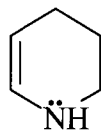
dihidropirrol (pirrolin)

pirrol
(azatsiklopentadien)azet
(azatsiklobutadien)

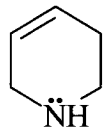
piperidin



2,3,4,5-

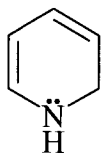


1,2,3,4-

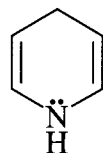


1,2,3,6-

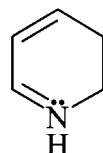
tetrahidropiridin



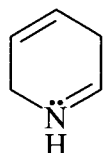
1,2-



1,4-

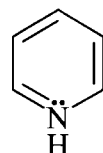


2,3-

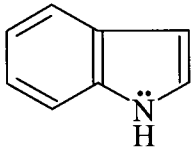


3,4-

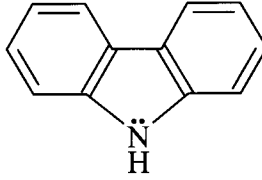
dihidropiridin



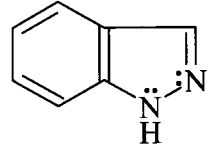
Piridin



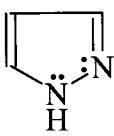
indol
(azatsiklopentadien)



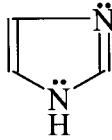
karbazol
(dibenzopirrol)



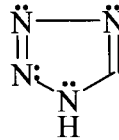
indazol



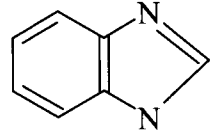
pirazol
(1,2-diazol)



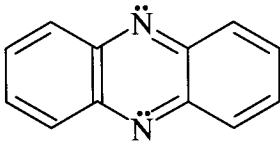
imidazol
(1,3-diazol)



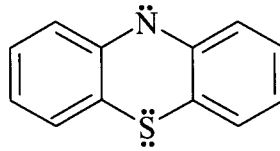
tetrazol



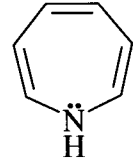
benzimidazol



fenazin,
dibenzopirazin



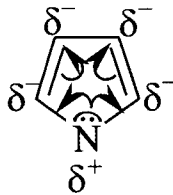
fentiazin
dibenzo-4H-1,4-tiazin



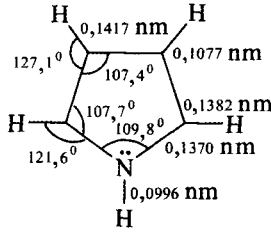
Azenin

Pirrol

Pirrol - iyli, rəngsiz, suda həll olmayan, spirtdə, efiərdə yaxşı həll olan, işıqın təsiri ilə rəngi tündləşən, 130°C-də qaynayan mayedir. Azotun bölünməmiş elektron cütü hesabına elektrodonor molekul olub, nukleofildir ($\mu=1,75$ D). Daş kömür qətranından və sintetik yolla alınır. Aromatiklik şərtini ödəyən ($4n+2$), beşüzlü tsiklik birləşmədir. Pirrolun ionlaşma enerjisi (8,2 e.v.) benzolunkundan (9,24 e.v.) azdır. Pirrolun quruluşunu belə göstərmək olar.



Pirrolun delokallaşma enerjisi ($\sim 110\text{kC/mol}$), benzolun delokallaşma enerjisindən ($\sim 150\text{kC/mol}$) azdır. Pirrolun rabitə uzunluğu və rabitə bucaqları aşağıdakı kimidir.

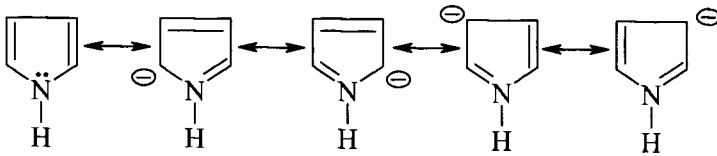


Pirrolun bu göstəriciləri elektronların difraksiyası üsulu ilə müəyyən edilmiş, sonralar mikrodalğa spektri üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

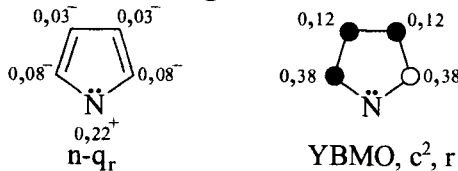
MO nəzəriyyəsinə əsasən molekulun tsiklində olan bütün atomlar sp^2 hibrid halındadırlar. Tsikldəki C–N və C–C arasındakı σ rabitələri sp^2 hibrid orbitlərinin atom nüvələrini birləşdirən düz xətt boyunca örtülməsi hesabına yaranır. Nəticədə hər bir karbon atomunun hibridləşmədə iştirak etməyən P elektronu, azotun P orbitalında yerləşən elektron cutlərinə qoşulması nəticəsində 6π elektronlu sistem əmələ gətirir. Bu pirrolun aromatiklik şərtini bir daha ödəyir. Qoşulma nəticəsində təkqat rabitələr qısalır, həmçinin həlqəni stabilləşdirir və bu da yanma enerjisini azaldır. Nəticədə pirrol həlqənin saxlanması ilə gedən reaksiyalara girir.

Azotun bölünməmiş P elektronları qoşulmaya daxil olduğundan, pirrol əsaslıq xassəsi göstərir, yəni protonlarla asanlıqla rabitə əmələ gətirə bilər. Buna görə də aminlərin əksinə pirrol zəif əsasdır.

Pirrolun quruluşunu aşağıdakı rezonans hibridi kimi göstərmək olar.



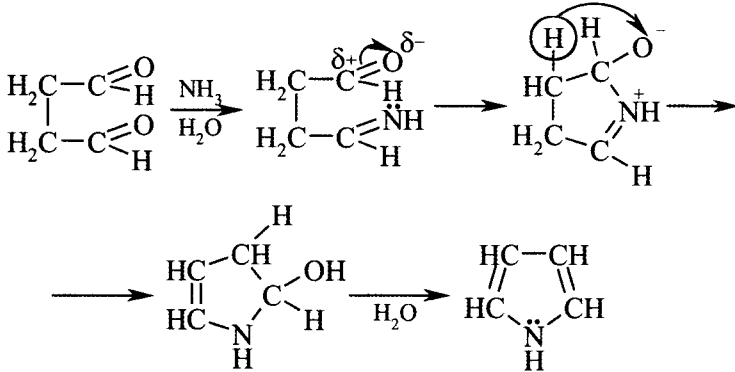
MO nəzəriyyəsinə görə çox halda α -vəziyyətində elektronların sıxlığı β -vəziyyətinə nisbətən daha sıxdır. Yuxarı bağlı molekulyar orbitin elektron sıxlığının paylanması belə göstərilir.



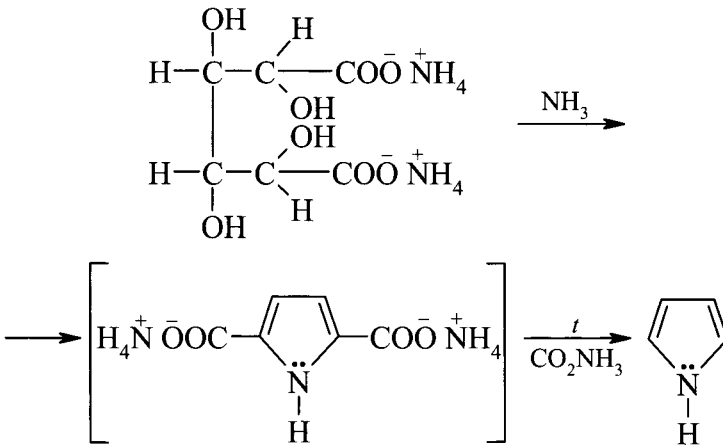
Aılınma üsulları

Təbii olaraq daş kömür qətranından və sümüyün quru distilləsindən alınır.

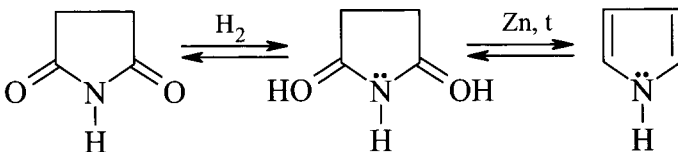
Sintetik yolla kəhraba dialdehidinin NH_3 -lə kondensləşməsindən almaq olar.



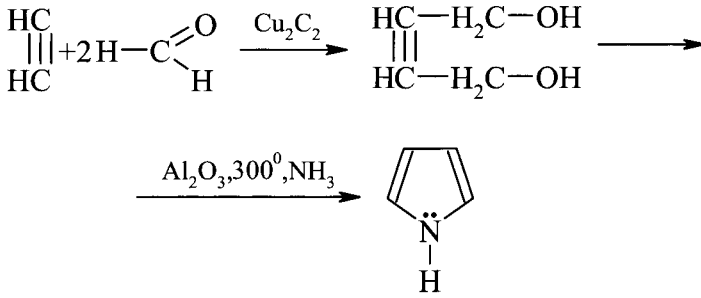
Şəkər turşusunun ammonium duzlarının qızdırılmasından:



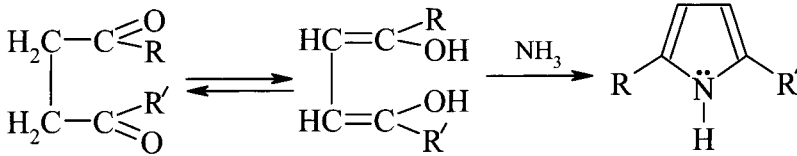
Suksinimidin reduksiyasından:



Asetilendən aşağıdakı yolla almaq olar:

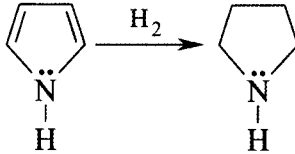


Homoloqlarını almaq üçün 1,4-dikarbonildən istifadə edirlər.

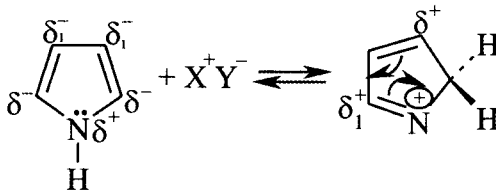


Kimyəvi xassələri

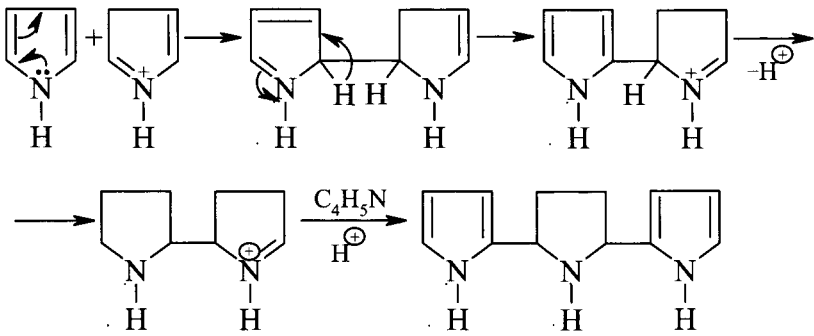
1. Ni, Pd, Pt katalizatorlarının iştirakı ilə, təzyiq altında qızdırılmaqla hidrogenləşir.



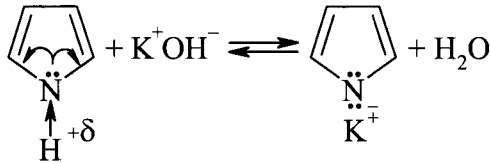
2. Pirrol və törəmələri turşularla asanlıqla reaksiyaya girirlər. Bu zaman proton α -karbon atomuna təsir edir ki, bu da molekulun aromatik xassəsini itirir.



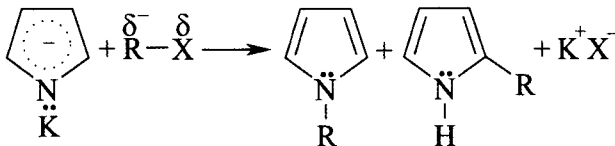
Pirrolda mineral turşuların təsirindən trimer olan «qırmızı pirrol» alınır. Bu pirrolun alkiləvəzli törəmələri ilə daha asan gedir.



Pirrol və törəmələri polyar N–H rabitəsi saxladığından və zəif turşuluğa ($P_k \approx 16,5$) malik olduğundan qələvilərlə reaksiyaya girir.

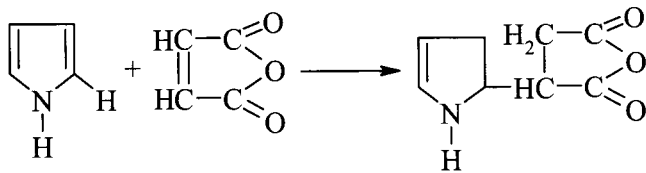


Pirrolun turşuluğu etanolunkuna uyğundur. Onun duzlarını pirrola qələvilərin, yaxud metalüzvi birləşmələrin təsiri ilə almaq olar. Pirrol anionu (ionu) tsiklopentadien ionu kimi qoşulmuş iondur və bir neçə reaksiya mərkəzinə malikdir.



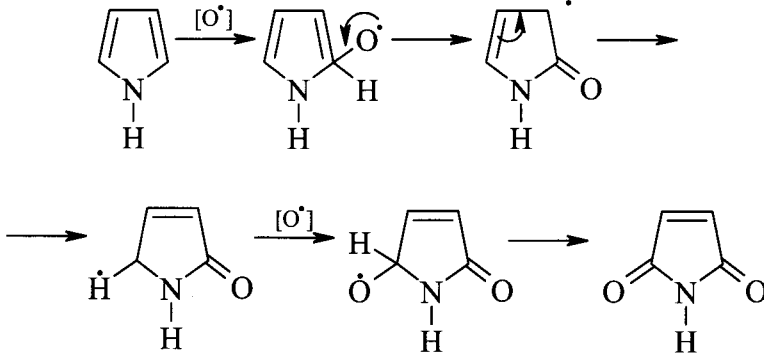
(R = alkil, asil, X = halogen).

3. Bəzi dienofillərlə dien sintezinə girir.

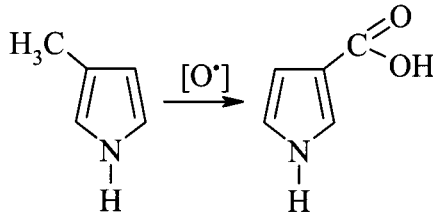


2-piantor turşusu

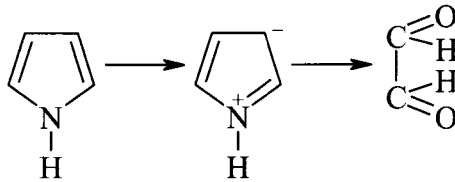
4. Neytral və zəif əsasi mühitdə tsiklin dağılma ehtimalı olmadığından, malein turşusunun imidinə çevrilir.



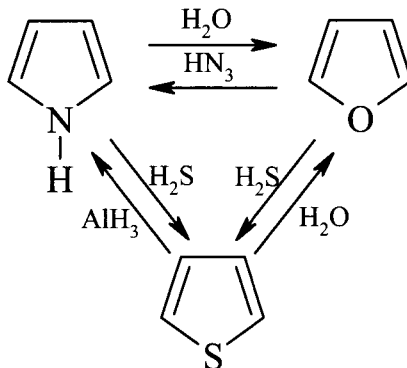
5. Yumşaq şəraitdə əsasi mühitdə alkilpirroldan pirrol karbon turşusu alınır.



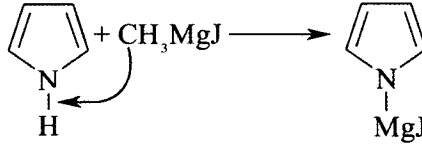
6. Asanlıqla ozonlaşır və qliksala çevrilir.



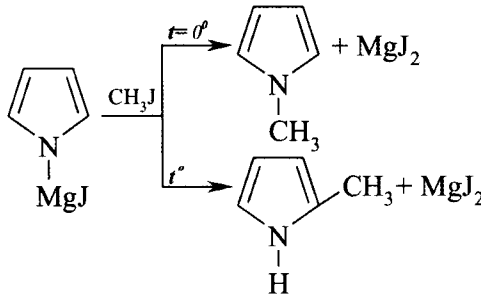
7. Yuryev tərəfindən $450^{\circ}C$ temperaturda, Al_2O_3 iştirakı ilə heterotsiklik birləşmələrin bir-birinə çevrilmə reaksiyaları öyrənilmişdir.



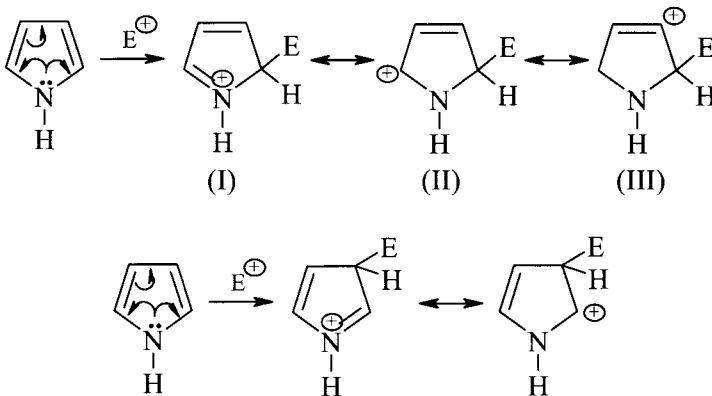
8. Pirrol maqnezium üzvi birləşmələrlə reaksiyaya daxil olur.



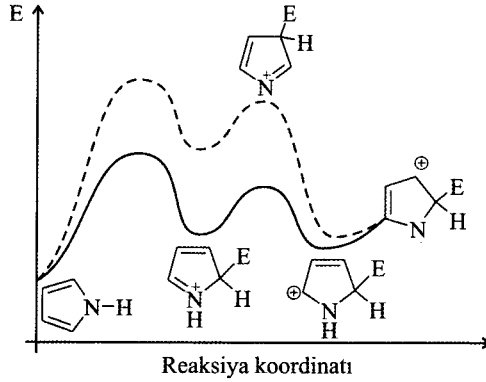
Pirrolun metal üzvi birləşməsi hallogenidlərlə, metal yodidlər və aseptil xloridlə, temperaturdan asılı olaraq müxtəlif birləşmələrə çevrilir.



9. Elektrofily əvəzlənmə reaksiyaları pirrol və törəmələri üçün xarakterikdir, belə ki, o özünü aromatik aminlər və fenol kimi aparır. Bu zaman reagent əsasən α -karbon atomuna birləşir. Əgər α -karbon atomu tutulubsa, onda əvəzlənmə β -vəziyyətində gedir. α -vəziyyətinə hücum zamanı yaranan σ kompleksi daha davamlı olur.

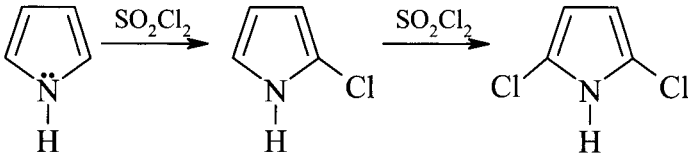


Sxemdən görüldüyü kimi α -vəziyyətə həmlə daha sürətlə olur və üç rezonans forma əmələ gəlir ki, bu zaman "+" yük həlqənin üç atomu arasında paylaşılır. β -vəziyyətə həmlə zamanı isə σ kompleksi iki rezonans formada olur. Bu əvəzlənmələrin enerji dəyişməsini qrafiki olaraq belə göstərmək olar.



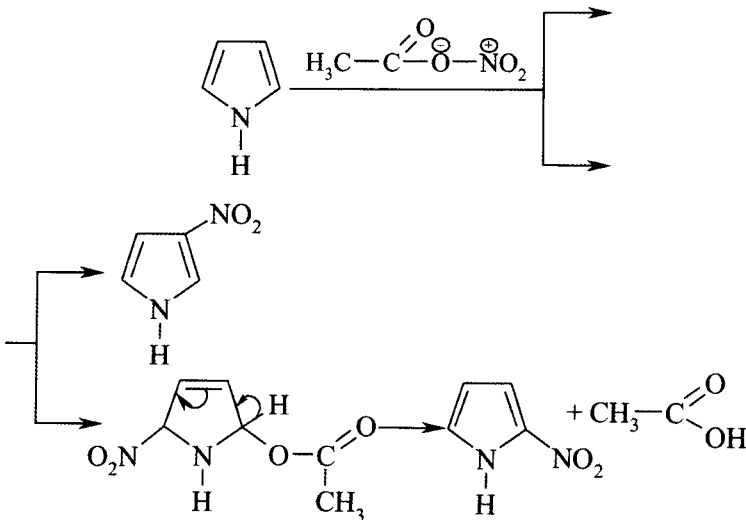
Şəkil 3

10. Pirrolun monohalogenli törəmələrini almaq çətindir, ancaq lap duru məhlullarda hidrogen atomunun dördü, beşi hallogenlə əvəz olunur.

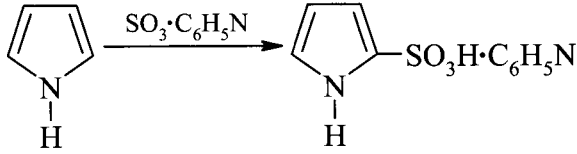


Pirrolun hallogenli birləşmələri davamsız olub havada və işıqda parçalanırlar.

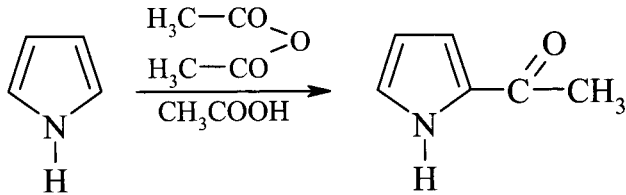
11. Pirrol birbaşa nitrolaşmır. Aşağı temperaturda asetilnitrat iştirakı ilə reaksiya aparanda yüksək çıxımlı α -, aşağı çıxımlı β -nitropirrol alınır.



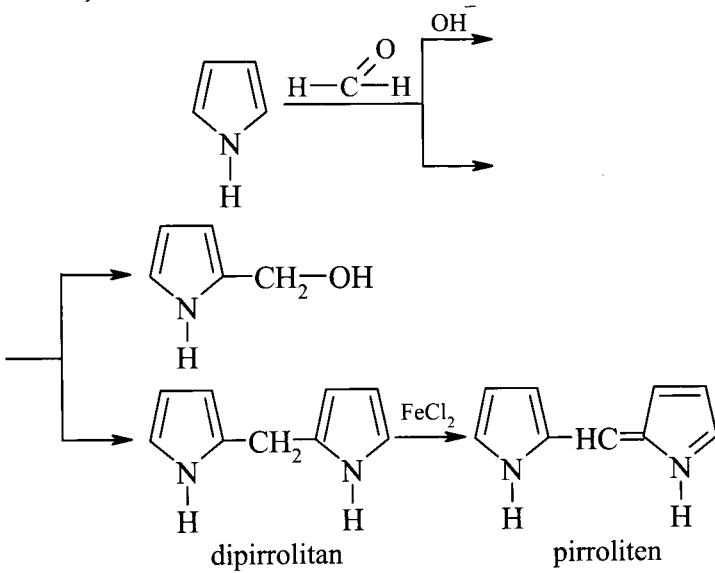
12. Yumşaq sulfolaşdırıcı reagentin iştirakı ilə, 100°C istilikdə α -sulfopirrol almaq olur.



13. Asilləşmə reaksiyaları yumşaq katalizatorların ($\text{ZnCl}_2, \text{SnCl}_4$) iştirakı ilə turşu anhidridi ilə aparılır.

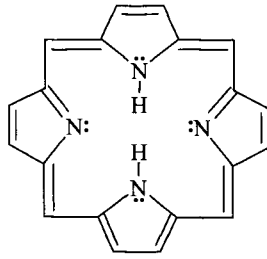


14. Pirrolun maraqlı reaksiyalarından biri də aldehidlərlə reaksiyasıdır ki, əsasi mühitdə oksimetilləşir, turş mühitdə isə iki mol pirrol metilen körpüsü ilə birləşir.

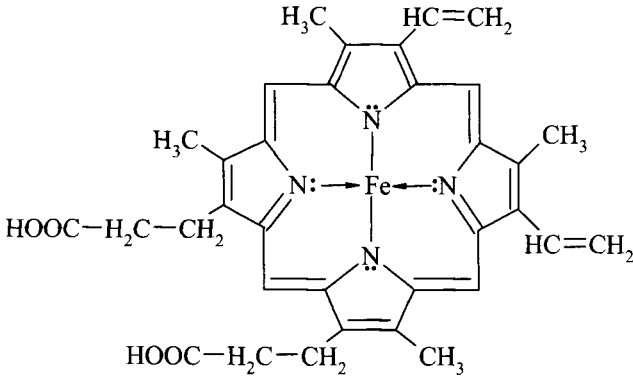


Tətbiqi: Pirroldan üzvi sintezdə geniş istifadə edilir, həmçinin törəmələrinin tətbiq sahələri genişdir.

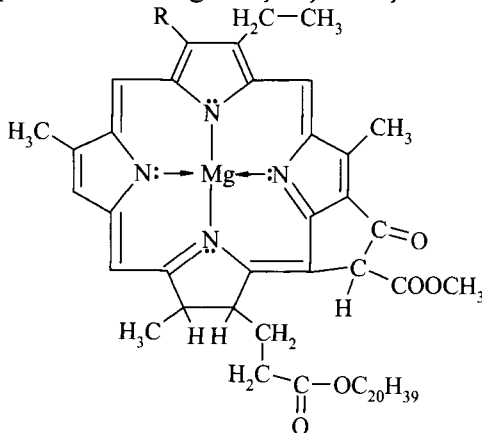
Porfin - qırmızı kristallik maddə olub, dörd pirrol həlqəsindən təşkil olunmuş qapalı sistemdir.



Əvəz olunmuş porfinlərə porfirinlər deyilir ki, bunlar da bir çox təbii birləşmələrin əsasını təşkil edirlər. Qırmızı qan cisimciyi olan hemoqlobinin əsasını təşkil edən xromoproteid qırmızı rəngə boyanmış zülalsız hissəcik olan hem və zülallı hissəcik olan qlobindən təşkil olunmuşdur. Hem tərkibində iki valentli dəmir olan porfirindir. Hemin oksidləşmə məhsulunun tərkibində dəmir üç valentlidir. Bunların quruluşunu 1927-ci ildə Q.Fişer vermişdir.



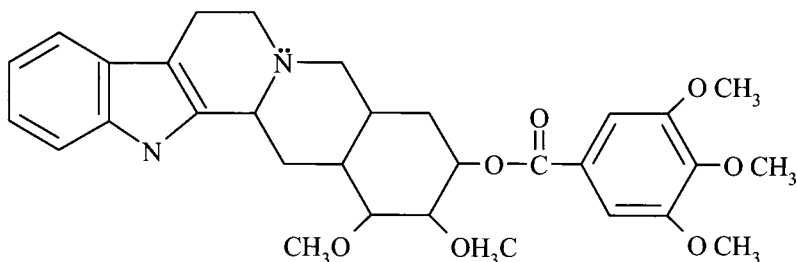
Bitkilərin yaşıl pigmentini təşkil edən xlorofil dənəcikləri porfirinin maqneziumlu kompleksinin hidrogenləşmiş birləşməsidir.



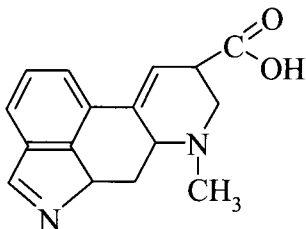
Bitkilər iki cür xlorofil sintez edirlər ki, bunlar da optiki aktiv maddə olub fotosintez prosesində xüsusi rol oynayaraq işıq enerjisini kimyevi enerjiyə çevirirlər.

Siankobalamin (Vitamin-B₁₂) – tünd qırmızı, suda həll olan kristallik maddədir. Quruluşu rentgenoqrafik yolla öyrənilmiş, mikrotsikldə yerləşən dörd hissə hidrogenləşmiş pirroldan ibarətdir. Siankobalaminin tam sintezini 1960-cı ildə R.Vudvord əməkdaşları ilə öyrənmişdir.

Rezertin – tibbdə qan təzyiqini salmaq üçün istifadə edilir.

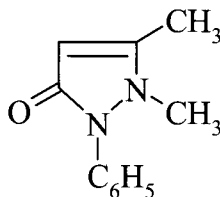


Lizarin turşusu – qiymətli dərman preparatı olub, aşağıdakı quruluşdadır.

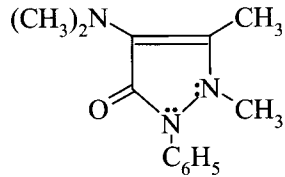


Tərkibində iki azot atomu olan heterotsiklik beşüzlü birləşmələrdən də geniş istifadə edilir.

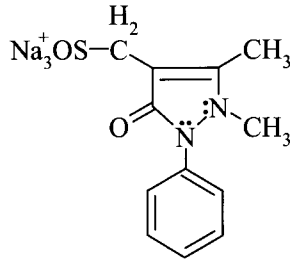
Antipirin (fenil-2,3-dimetil pirazolon-5) - dərman maddələrinin alınması üçün əsas maddədir, temperaturu aşağı salmaq üçün istifadə edilir. Bəzi metal ionları suda həll olmayan komplekslər əmələ gətirirlər ki, onlardan da analitik kimyada istifadə edilir.



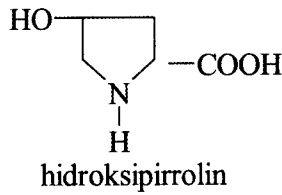
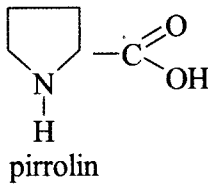
Amidopirin – kristal rəngsiz maddədir, tibbdə ağrıkəsici maddə kimi istifadə edilir.



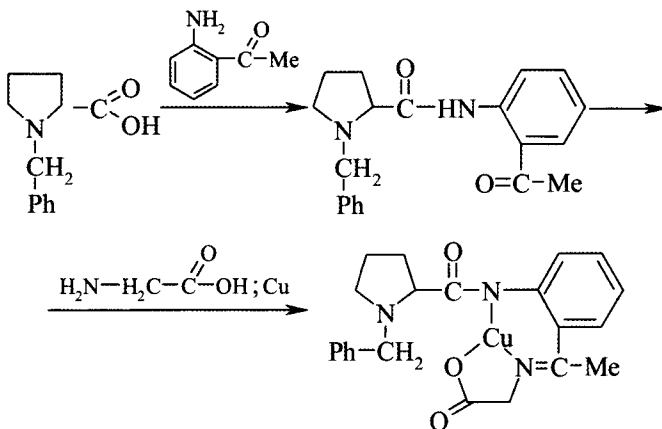
Analgin – rəngsiz, suda həll olan, kristal maddədir. Ondan ağrıkəsici kimi və soyuqdəyməyə qarşı istifadə edilir.



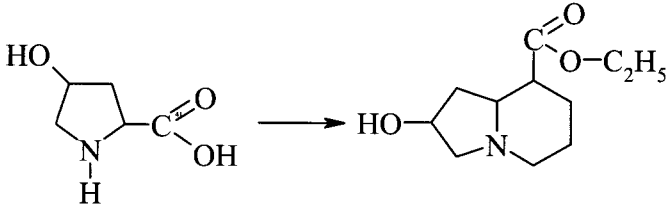
Pirrolidin – həlqəsinin iki mühüm aminturşusu var. Bu aminturşular zülalın tərkibinə daxildir.



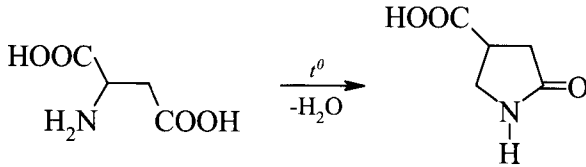
Bunlar təbiətdə asan əldə edilən optiki aktiv maddələr olmaqla yanaşı, müxtəlif sintezlərdə ilkin məhsul kimi istifadə edirlər. Məsələn, pirrolidin əsasında asimmetrik sintez üçün xiral reagentlər alırlar.



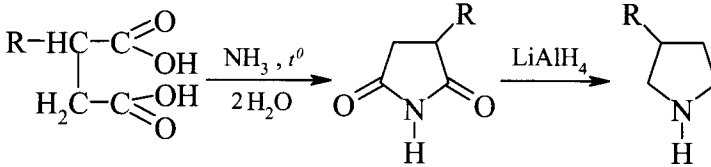
Hidroksipirrolin optiki aktiv pirolizinlərin alınmasında istifadə edilir.



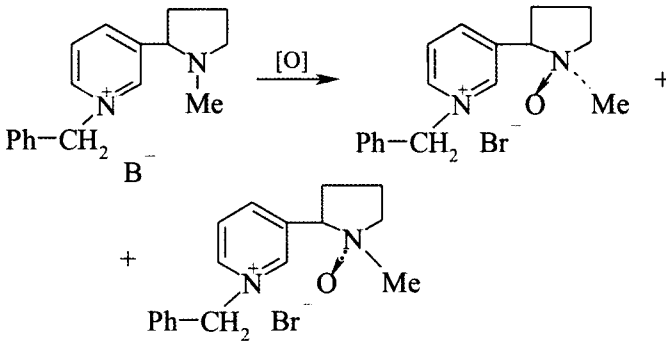
Təbii maddə olan L-qlutamin turşusundan optiki aktiv maddə olan pirrolidin sırası birləşmələri sintez edirlər. Qızdırdıqda o, asanlıqla piroqlutamin turşusuna çevrilir ki, ondan da pirrolidin həlqəsi saxlayan bir çox maddələrin sintezində istifadə edilir.



İlkin maddə kimi optiki aktiv yantar turşusundan istifadə edilir.

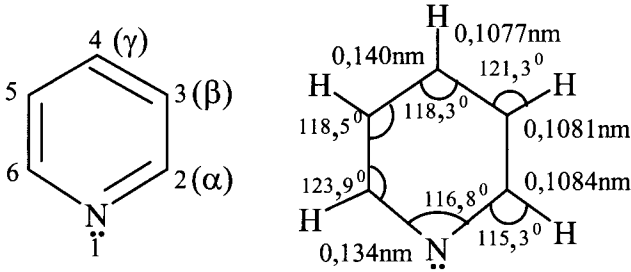


Nikotin və onun törəmələrinin oksidləşməsinin stereoselektivliyi öyrənilib. Bu reaksiya zamanı pirrolidin həlqəsindəki azot oksidləşir. Bu birləşmələr H₂O₂-in 1:3 nisbətində təsirindən *cis*- və *trans*- oksid əmələ gətirir. Mo və W duzlarının 1:15 nisbəti təsirindən reaksiya stereoselektiv gədir.



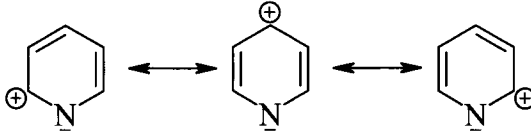
Piridin

Piridin – rəngsiz, xoşagəlməz iyi olan, suda həll olan, zəhərli maddədir, 115°C -də qaynayır. Tsikldə olan azot atomunun elektroakseptorluğuna görə polyarlaşır və karbon atomları "+" yüklənir. Piridin benzola nisbətən az delokallaşmış 6π elektronu saxlayır.

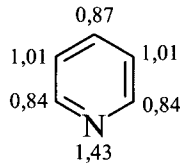


Piridinin C–H, C–C rabitə uzunluqları və IQ, UB spektrləri benzolunkuna çox yaxındır. Dipol momenti isə (2,26 D) böyükdür.

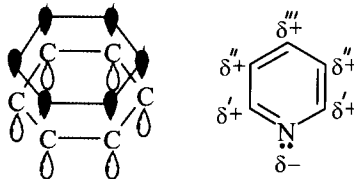
Molekulun polyarlaşması aşağıdakı kimi olur ki, bu fərqi də NMR, C^{13} və H^1 ilə ölçmək olur.



π elektron qarışığının fərqi aşağıdakı kimidir.



Pirroldan fərqli olaraq piridində azot atomları karbon atomları kimidir. Piridində azot atomu da sp^2 hibrid orbitalı vasitəsilə, həlqənin karbon atomları ilə birləşib.

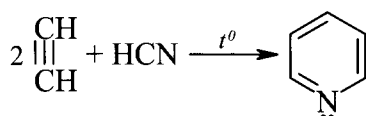


Molekulda hər bir karbon atomunun üçüncü sp^2 orbitalı hidrogenlə rabitə əmələ gətirməyə sərf olunur. Azotun sp^2 orbitalında isə bölünməmiş bir cüt elektron yerləşir ki, bu da molekula əsasi xassə verir. Bu elektron cütləri nüvə ilə qoşulmada iştirak etmirlər. $25^{\circ}C$ temperaturda sulu məhlulda $pK_a=5,20$ -dir.

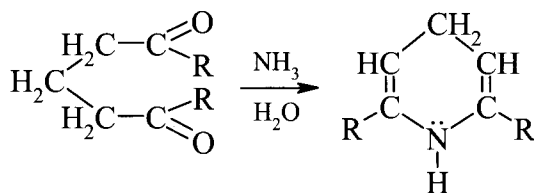
Alınması

1. Daş kömürün və sümüyün quru distilləsindən, qətranlı sulardan almaq olur, həmçinin vitaminlərin tərkibində onun törəmələri olur.

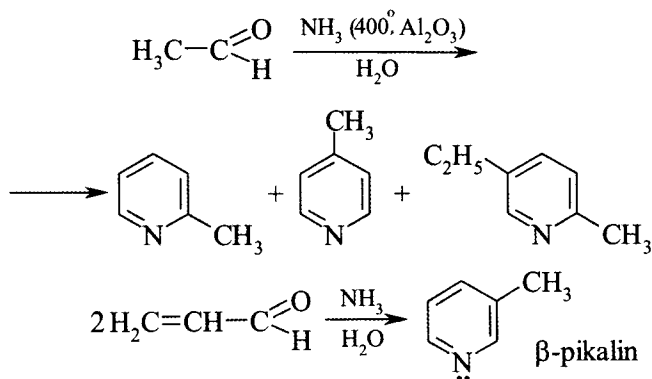
2. Sintetik yolla hidrogensianidi və asetileni közərdilmiş borudan keçirməklə:



Törəmələrini də müvafiq üsulla almaq olur, məs, δ -dikarbonil birləşmələr asanlıqla 1, 4-dihidropiridinə çevrilir.



Aldehidlərə ammoniyakın təsirindən:



Bu prosesdə əvvəlcə indol kondensləşməsi baş verir, sonra isə iminlər əmələ gəlir və dehidratlaşma, dehidrogenləşmə gedir.

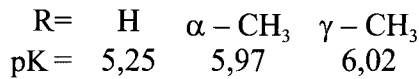
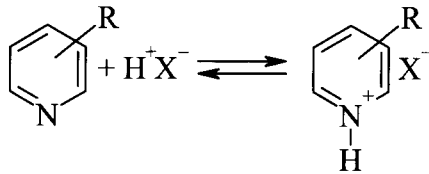
Kimyəvi xassələri

Piridin və törəmələri üçün xarakterik reaksiyalar:

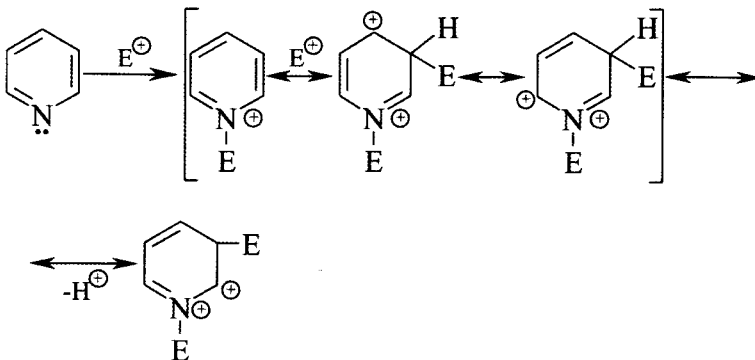
- elektrofil reagentlərlə β -karbon atomu yanında,
- nukleofil reagentlərlə isə α - və γ -karbon atomu yanında əvəz olunma tsikldə elektron qatılığının paylandığını göstərir.

N-oksidli, N-əvəzləyicili və α -metil piridin törəmələri xüsusi reaksiyalara malikdirlər.

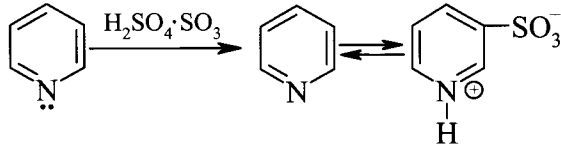
1. Piridin və törəmələri əsasi xassəli olub, turşularla piridin duzları əmələ gətirirlər.



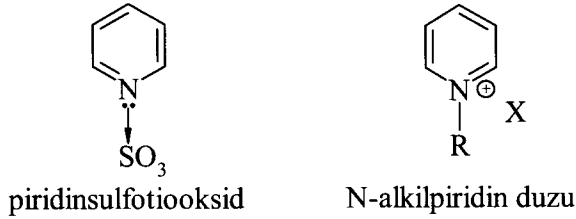
2. Elektrofil əvəz olunma reaksiyalarına piridin az meyllidir. Azot atomu karbona nisbətən daha elektromənfi olduğundan tsikldə elektron sıxlığı azalır. Tsiklin nisbətən müsbət yüklənməsi, elektrofil reagentin tsiklə həmləsinə zəiflədir, ona görə də birinci növbədə hücum azot atomuna olur ki, bunun nəticəsində müsbət mərkəz yaranır.



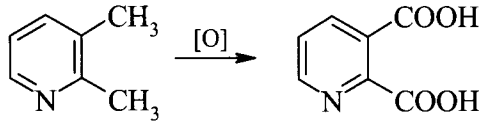
Sonradan elektrofil reagent β vəziyyətinə həmlə edir ki, bu da β vəziyyətinə keçid enerjisinin daha az olması ilə izah olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrofil əvəz olunma reaksiyaları sərt (230-300°C) şəraitdə gedirlər.



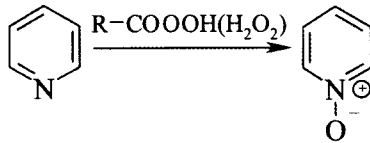
Azot atomundakı bölünməmiş elektron cütü hesabına yaranan elektrofil birləşmə nəticəsində alınan maddə əsasən kristallik halda izolə olunmuş olur və asanlıqla alkilləşir.



3. Oksidləşmə reaksiyasına qarşı piridin davamlıdır. Alkil piridin isə asanlıqla oksidləşərək, müvafiq turşulara çevrilir.

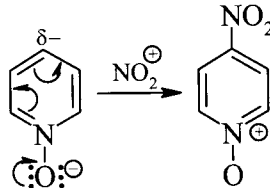


Nadurşuların və hidrogenperoksidin təsiri ilə oksidləşmə nəticəsində yalnız piridin N-oksidi əmələ gəlir.

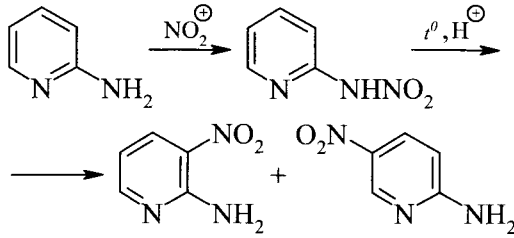


4. Piridin N-oksidlərin reaksiyaları.

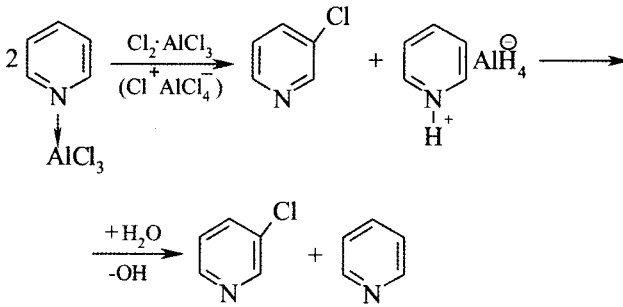
Piridin nüvəsində α və γ elektrofil əvəzlənmə ancaq piridin N-oksiddə mümkündür. Bu onunla izah edilir ki, bir neçə elektrodonor effekt, oksigenin bölünməmiş elektronları hesabına yaranır.



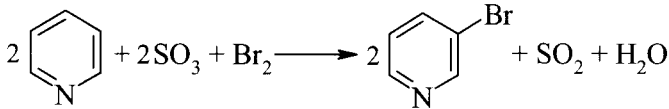
2-aminopiridinin nitrolaşmasında isə anomallıq müşahidə edilir.



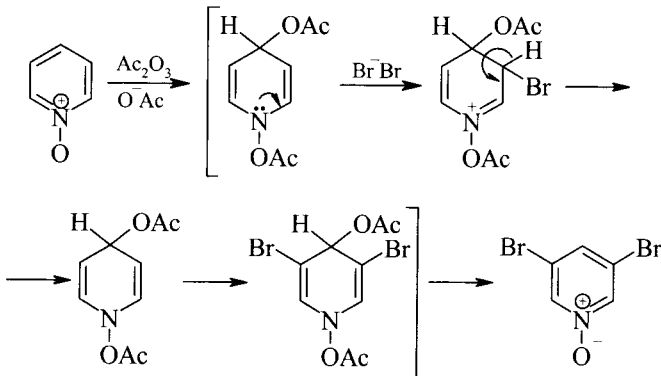
5. Piridinə elektrofil hallogenlərin birləşməsi sərt şəraitdə gedir. 3-xlorlu birləşmələr 30-35% çıxımla alınır.



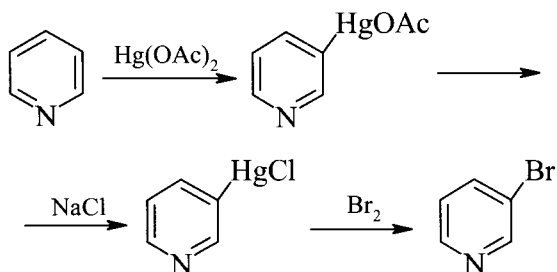
3-bromlu piridin oleum iştirakı ilə 90% çıxımla, yodlusu isə 18% çıxımla alınır.



N-oksipiridində isə bromlaşma nisbətən asan gedir.

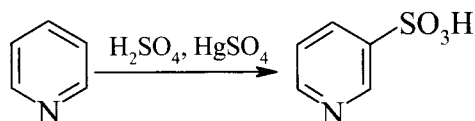


Hallogenləşməni həmçinin civəasetatın təsirindən 170°C istilikdə də aparmaq olar.

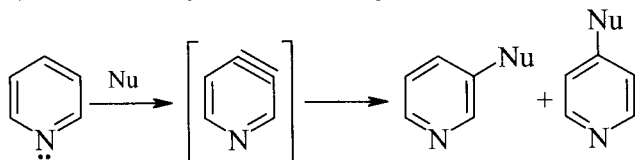


Piridinin flüorlu törəmələrini onun xlorlu birləşməsinə KF-lə təsir etməklə almaq olar.

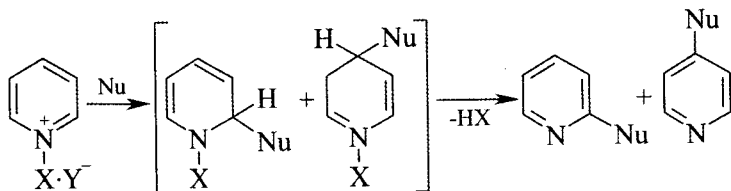
6. Piridinın sulfolaşması isə $220\text{-}270^{\circ}\text{C}$ -də civəsulfatın iştirakı ilə, yüksək çıxımla gedir. Daha yüksək temperaturda desulfolaşma və yenidən qruplaşma baş verir ki, bu zaman 3-sulfoturşu 4-sulfoturşuya çevrilir.



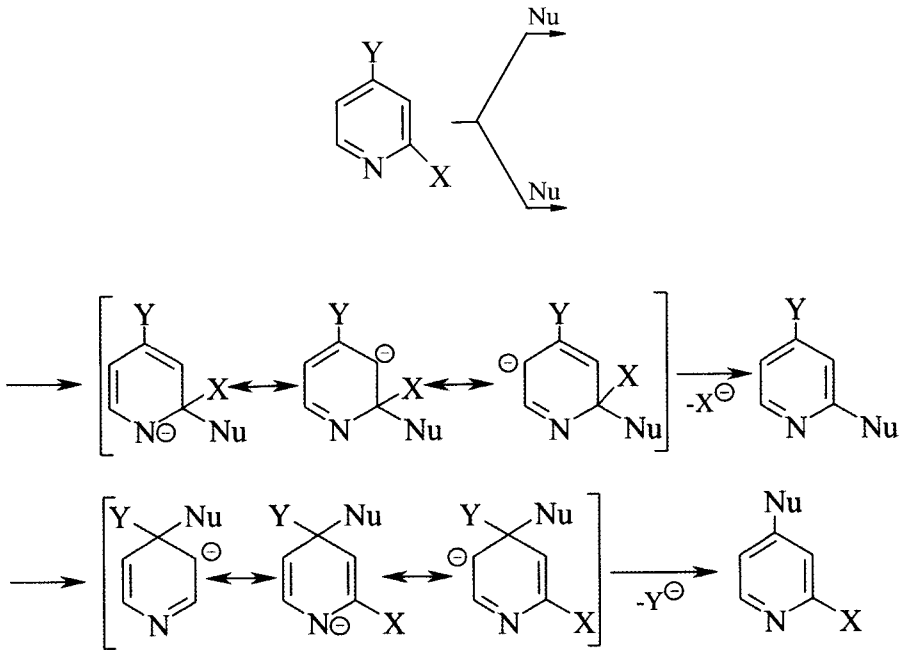
7. Nukleofil əvəzlənmə, elektrophil əvəzlənmə reaksiyasının çətinliyinin əksinə olaraq asan gedir. Hətta benzolla müqayisədə piridin nukleofil əvəzlənmə reaksiyasına asan daxil olur və nəticədə α -, γ -əvəzləyicili törəmələr alınır. Bu onunla izah olunur ki, β -həmlə zamanı yaranan σ kompleksində azot atomu ilə qonşu olan karbon atomunda mənfilik yaranır. Bu da müvafiq σ kompleksinin daha çox enerjiyə malik olmasına səbəb olur. α - və γ - vəziyyətinə həmlə zamanı isə mənfilik azot atomunda olur, nəticədə keçid halı az enerjili olur.



Piridin duzlarında α - və γ -nukleofil birləşmədən sonra N-əvəzləyiciləri qopurlar.

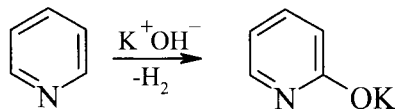


Piridin həlqəsində nukleofilin həmlə istiqaməti anion rabitəsinin sadə valent nəzəriyyəsinə dəqiq izah edir. Nukleofil birləşmə nəticəsində yaranan artıq elektronlu heteroatomun mənfi yükünü nisbətən saxlaması nəticəsində tsikl daha da stabilləşir.

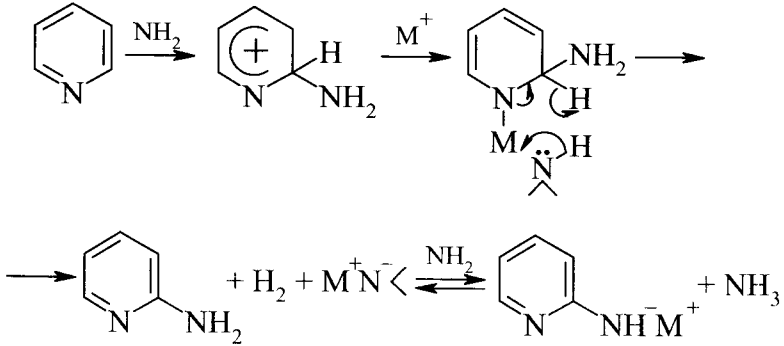


MO üsulla hesablamalar α -, γ -birləşmələrdə anion enerjisinin, β -birləşmədəki anion enerjisindən az olduğunu göstərir.

Piridin və törəmələri güclü nukleofillərlə reaksiyaya girirlər. Qələvilərlə isə 400°C -də reaksiyaya girərək, α -hidroksipiridin duzuna çevrilir.



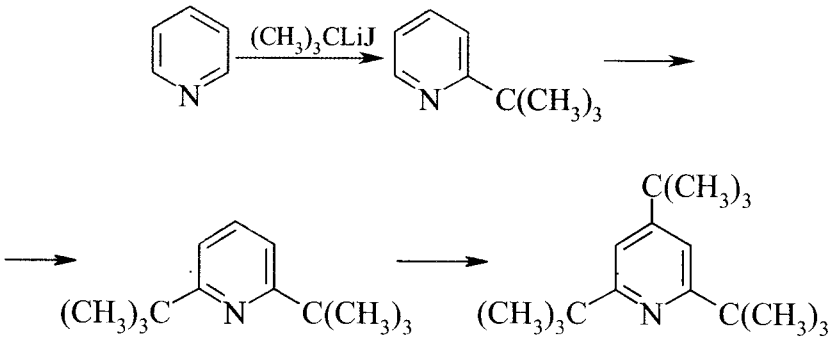
8. A.E.Çiçibabin 1914-cü ildə 130°C -də piridin natriumamidlə reaksiyasını apararaq, əsasən α -aminopiridin və cüzi miqdarda β -amidopiridin almışdır. Reaksiyanın mexanizmi belə izah edilir.



Amidopiridin amid formasında (tautomerlik nəticəsində) və imid formada olur.

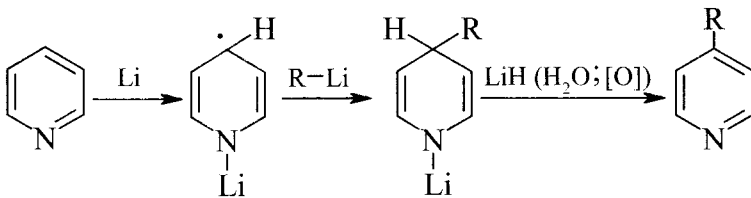


9. Piridinin alkil törəmələrini Qrinyar reaktivinin təsiri ilə alırlar.

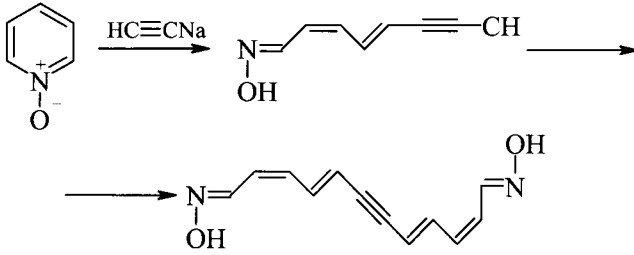


Yüksək çıxımlı 3-alkil piridin LiAlH_4 iştirakı ilə alınır.

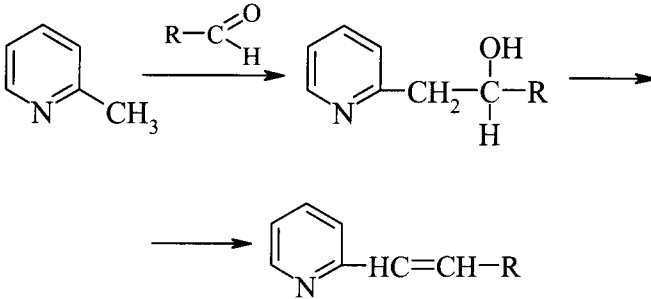
Piridinin aromatik törəmələrini isə belə alırlar:



10. Piridin N-oksidə natriumasetilenlə təsir etdikdə tsikl açılır.



α -metil piridinin əsas və turşu katalizatorları iştirakında (ZnCl_2), aldehid və ketonlarla kondensləşməsi baş verir.

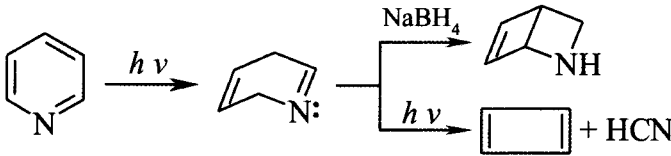


11. Radikal əvəzlənmə reaksiyaları.

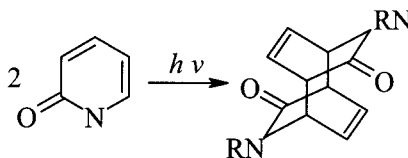
Benzol və başqa aromatiklər kimi piridin müxtəlif radikallarla reaksiyaya girir ki, bu zaman α -əvəzli birləşmələr əmələ gəlir. β -əvəzli birləşmələr isə ancaq turş mühitdə alınirlar.

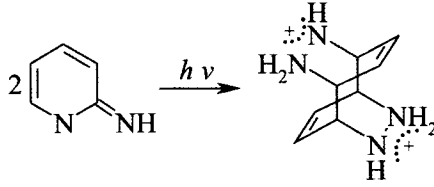
12. Fotokimyəvi reaksiyalar.

Piridin və törəmələrinin bu tip reaksiyalarına maraq son illərdə artmışdır və onlar geniş öyrənilir.



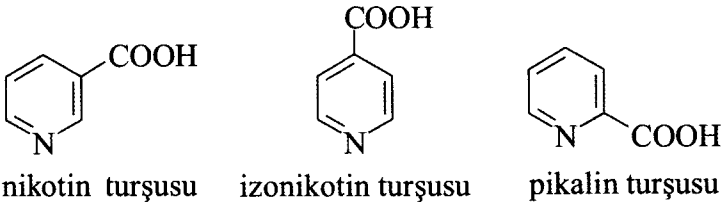
Piridin törəmələrinin işıq şüası təsirindən dimerləşməsindən alınan maddələr xüsusilə maraqlıdır.





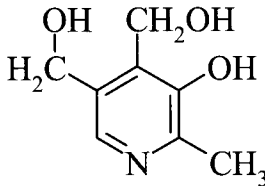
Piridinın tətbiqi

Piridin yaxşı həlledici olub, ən çətin həll olan üzvi maddələrin həll olunmasında tətbiq edilir. Həmçinin ondan bir çox dərman maddələri alınır.

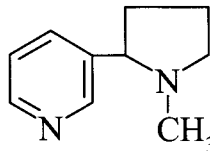


Nikotin turşusu provitamindir, onun amidi isə PP-dir. Bu vitamin çatışmamazlığı və dəri xəstəliyində istifadə edilir. İzonikotin turşusunun törəmələrindən vərəmin müalicəsində istifadə edilir.

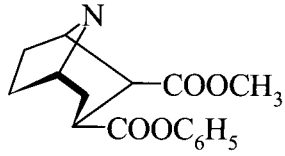
Piridoksin – vitamin B₆-nın sintezində istifadə edilir.



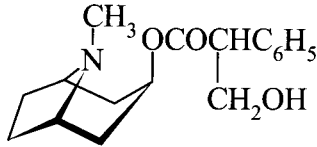
Nikotin – tütün sənayesi tullantılarından alınır, zəhərlidir, insan orqanizmi üçün təhlükəlidir. Qan təzyiqini artırır, yüksək dozası sinir sistemini iflic edir.



Kokain – koka bitkisinin yarpaqlarından alınır, sinir sistemini oyadır, sonra tormozlayır, yerli keyidici təsir göstərir.

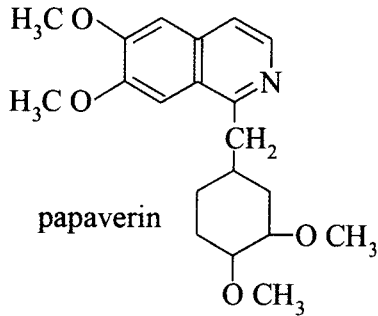


Atropin – molekulunda kondensləşmiş tsikldə pirrolidin və piperidin saxlayır. Tibbdə istifadə edilir.



Xinin – xin ağacının alkaloididir. Onunla malyariyanı müalicə edirlər.

Papaverin – damar genişlənməsi və spazmatik preparatların alınmasında istifadə edilir.



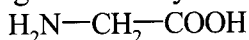
AMİNTURŞULAR

Karbohidrogen molekulu tərkibindəki bir, yaxud bir neçə hidrogen atomlarının amin və karboksil qrupu ilə əvəz olunmasından alınan qarışıq funksiyalı birləşmələrə aminturşular deyilir. Tərkibindəki funksional qrupların sayından asılı olaraq aminturşuları birəsaslı monoamin, birəsaslı di- və poliamin turşuları, iki və çoxəsaslı monoamin və poliamin kimi qruplara bölünə bilər.

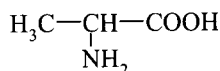
Funksional qrupların yerləşmələrinə görə monoamin turşular $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ və s. bölünürlər. α -aminturşular zülal molekullarının tərkibində olur. Aminturşuların tərkibində turş xassəli karboksil və əsasi xassəli amin qrupu olduğundan, onların molekulları duz (neytral) xarakterli olub, suda yaxşı həll olurlar. Ən əhəmiyyətli α -aminturşulardırlar.

α -aminturşularının su məhlullarında $pH > 7$ olduqda həmin aminturşu özünü anion, $pH < 7$ olduqda kation, $pH = 7$ olduqda isə elektroneytral hissəcik kimi aparır.

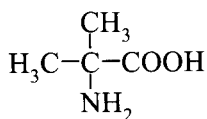
α -aminturşularının aşağıdakı nümayəndələrini göstərək:



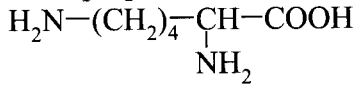
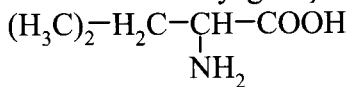
aminsirkə turşusu, qlikol, qlisin, aminoetan turşusu



α -alanin, α -aminpropion turşusu, 2-aminpropion turşusu

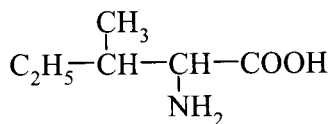
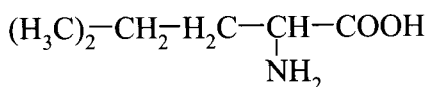


α -aminoizoyağ turşusu, 2-metil-2-aminopropan turşusu



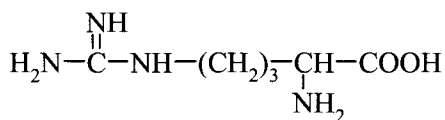
Valin

Lizin

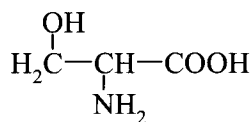


Leysin

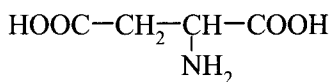
İzoleysin



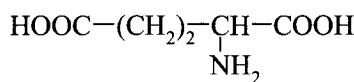
Arginin



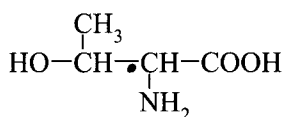
Serin



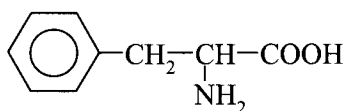
Asparaqan turşusu



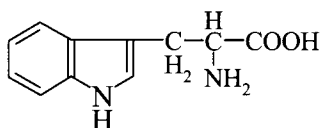
Qlutamin turşusu



Treorin



Fenilalanin



Triptofan

β -, γ -, δ -, ϵ - və ω -aminturşuları α -aminturşulara nisbətən az yayılmışdır.

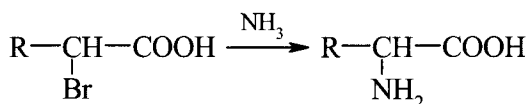
Alınma üsulları

I. α -aminturşuların alınması.

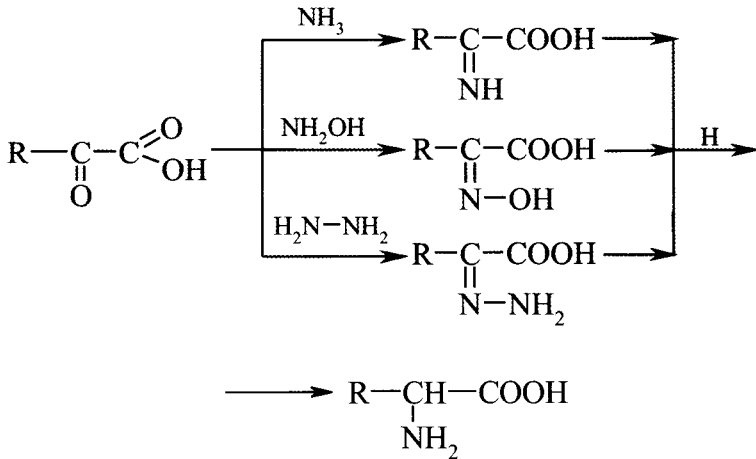
α -aminturşuları təbii birləşmələrdən, həmçinin sintetik üsulla alınır. Zülalların sulu məhlulunun turş mühitdə hidrolizindən qarışıq α -aminturşuları alınır ki, bu qarışıq müxtəlif üsullarla işləyərək ondan saf α -aminturşuları ayırırlar. Zülallardan alınan bütün α -aminturşular (aminsirkə turşusundan başqa) optiki aktiv maddələrdir.

Sintetik yolla molekulda turşu qrupu olduqda ora amin qrupu daxil etməklə, amin qrupu olduqda isə turşu qrupu daxil etməklə, heç bir qrup olmadıqda isə növbə ilə bu qrupları daxil etməklə alınır.

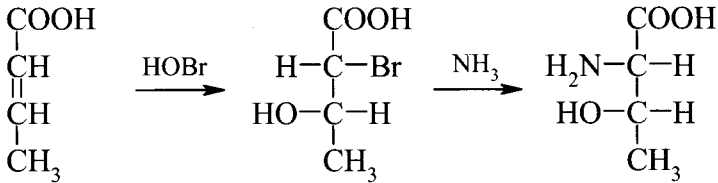
a) turşu qrupu olduqda amin qrupunun daxil edilməsi.



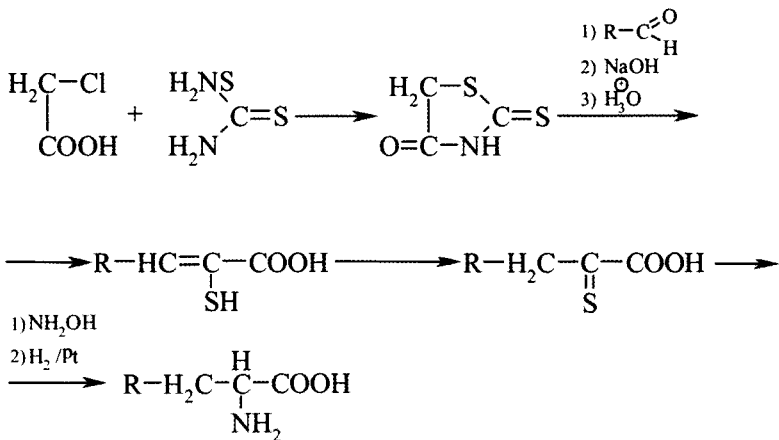
α – ketoturşuların iminləri, oksimləri, hidrazonları hidrogenləşərək 2-aminturşular əmələ gətirirlər.



Kroton turşusuna hipobromidin birləşmə məhsulu ammoniyakla qarşılıqlı təsirdə olduqda D, L-allotreoninə çevrilir.

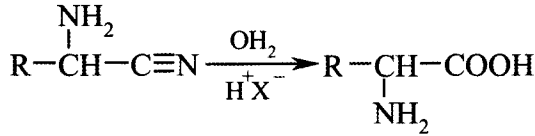


α – aminturşularının əlverişli alınma üsulu rodaninlə aldehid və ke-tonların kondensləşməsidir.

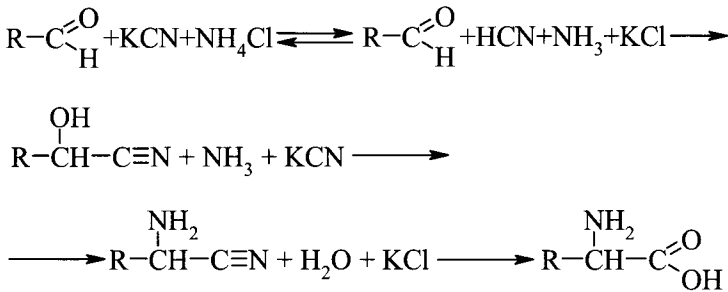


b) Amin qrupu olanda molekula turşu qrupunun daxil edilməsi ilə aminturşuların alınması.

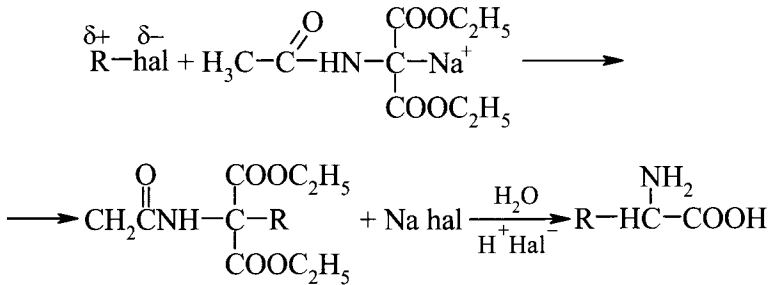
Nitrillərin hidrolizindən alınmaları.



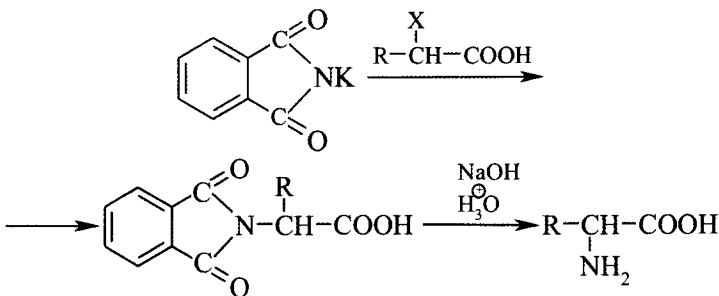
v) başqa yollarla aminturşuların alınması. Ştrokker-Zelinski (1906) üsulu ilə α - aminturşuların alınması.



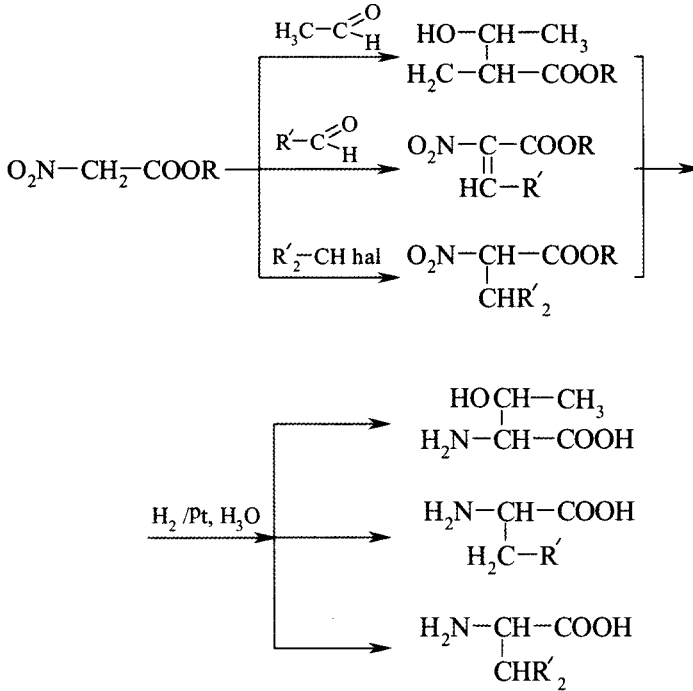
Hallogenkarbohidrogenlərin asetilaminmalon efiri ilə alkiləşməsindən



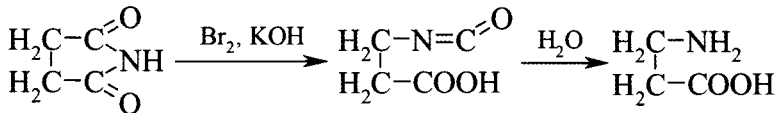
Bu üsulla alınan aminturşular rasemik qeyri-optiki aktiv olurlar. Bir çox aminturşuları ftalimid üsulunu tətbiq etməklə alırlar.



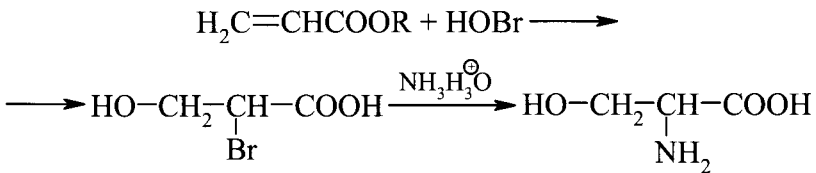
Nitrosirkə efirindən istifadə etməklə α – aminturşuların sintezi daha əlverişlidir.



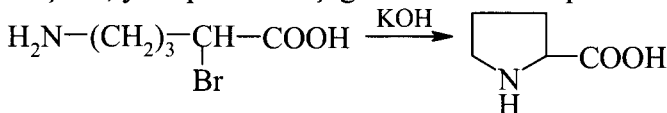
Suksinimidin Hofman qruplaşması ilə β – aminturşuya çevrilməsi belədir.



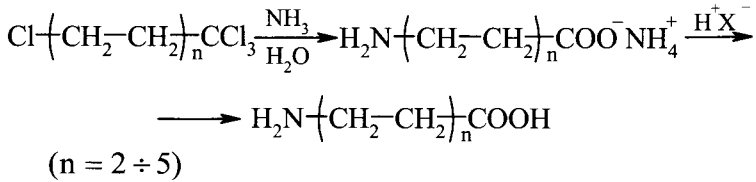
Serini akril turşusu efirindən almaq mümkündür.



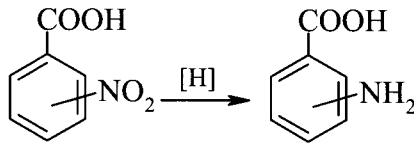
Tsiklik aminturşunu, yəni pirrolini aşağıdakı kimi almaq olar.



δ - və ω -aminturşular etilen və CCl_4 telomerləşməsindən alınan əsas maddədən sintez edilə bilər.



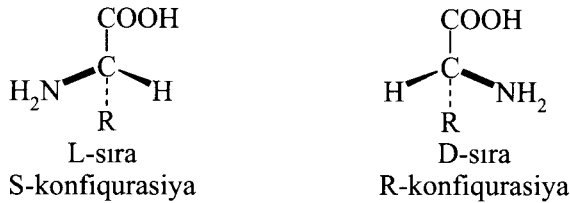
Aromatik aminturşuları almaq üçün nitroarenkarbon turşusunu reduksiya edirlər.



Amin turşularının fiziki xassələri

Aminturşular rəngsiz, kristallik, suda həll olan, üzvi həlledicilərdə çətin həll olan maddələrdir. Yüksək temperaturda əriyirlər.

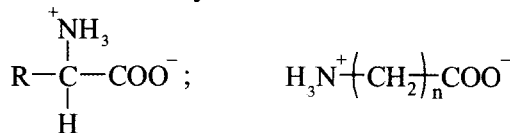
Aminsirkə turşusundan başqa bütün nümayəndələri asimmetrik karbon atomlarına malikdirlər və molekulları xiraldırlar. Hər α -aminturşusu iki optiki aktiv enantiomərə malik olur və onlar rasemik sistem də yarada bilərlər.



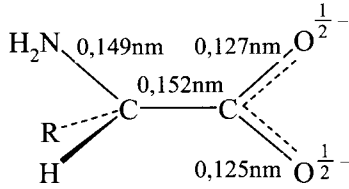
Əvəzləyicilərin böyüklüyü sırasının kiçilməsi belədir:



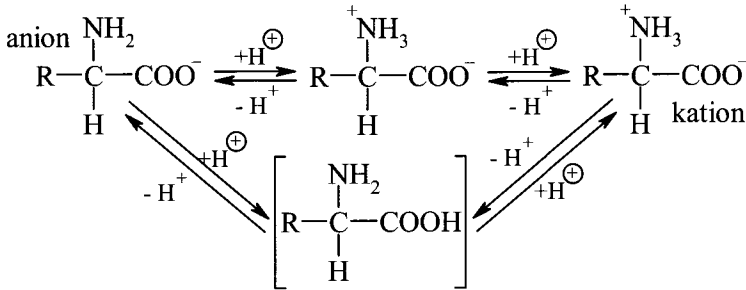
Aminturşuların molekulunda əks xassəli iki funksional qrup var ki, bu da molekul daxili duz-betaionlar yaradır.



α – aminturşuların kristallarının rentgenstruktur analizi karboksil qrupunun ion vəziyyətində olduğunu göstərir.



Aminturşuların suda məhlullarının pH-ından asılı olaraq betaionun, anionun və kationun arasında mütənəsiblik yaranır.

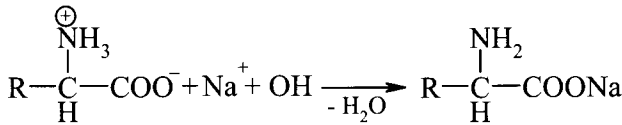


Bu mütənəsibliyi ionlaşma əmsalı müəyyən edir. Kation betaionların yaranmasında $PK \approx 2,34 \div 2,35$, aminturşunun yaranmasında $PK_{NH_3} \approx 7 \div 8$, anion aminturşusunun yaranmasında $PK \approx 9,7 \div 9,9$ olur.

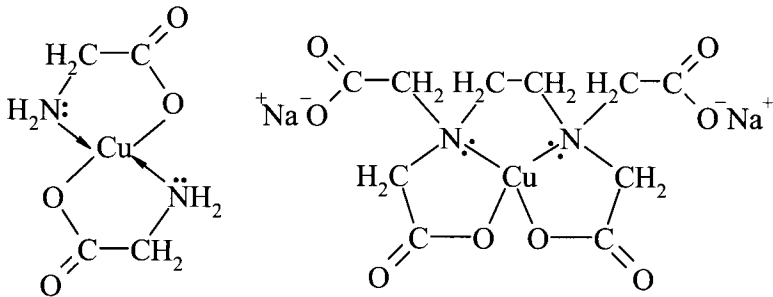
Kimyəvi xassələri

Aminturşular tərkibində olan iki funksional qrupun hər ikisinin kimyəvi xassələrini özlərində saxlamaqla yanaşı, xüsusi kimyəvi xassə də göstərirlər.

1. Karboksil qrupları ilə reaksiyaları. Qələvilərlə duzlar əmələ gətirirlər.

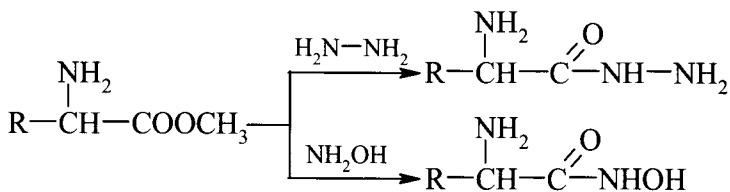
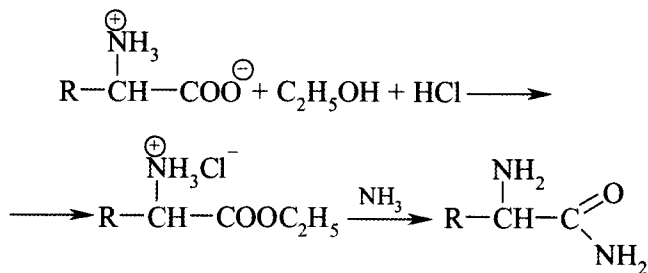


Ağır metallarla aminturşular daxilimolekulyar rabitəli duzlar əmələ gətirirlər.

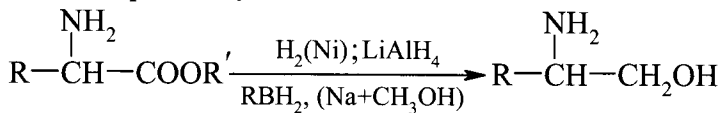


Aminodikarbon turşuları ağır metal ionları ilə komplekslər əmələ gətirirlər ki, bunlara kompleksonlar deyilir.

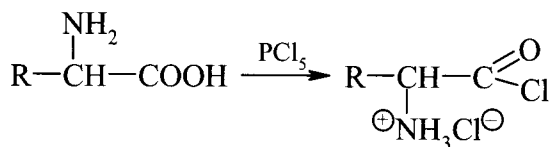
Aminturşular asanlıqla mürəkkəb efirlərə çevrilirlər ki, bunlardan amidlərə keçmək olur.



Aminturşu efirləri metalhidridlərin təsirindən və katalitik hidrogenləşdirməklə aminospirtlərə çevrilir.



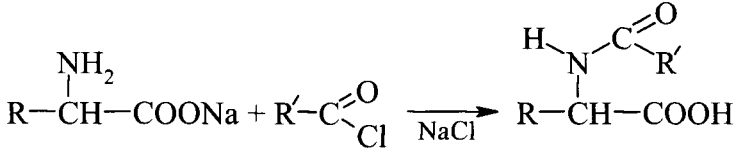
Aminturşulara PCl_5 təsir etdikdə, turşu xloranhidridinin hidroxloridinə çevrilir.



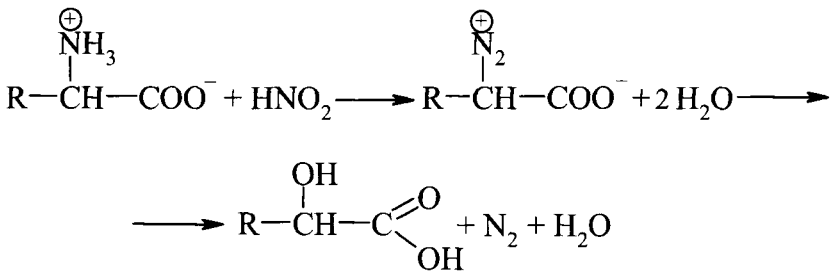
2. Amin qrupunun reaksiyaları.

Aminturşular birli aminlərin bütün reaksiyalarına daxil olurlar.

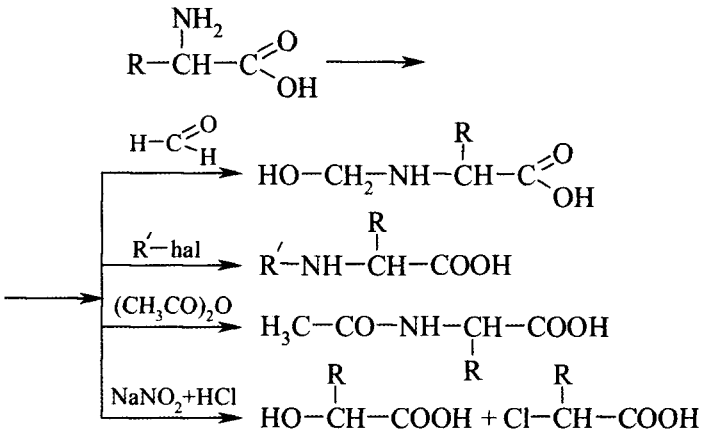
Qələvi mühitində asilləşmə və alkiləşmə reaksiyalarına daxil olurlar, bu zaman amin qrupu protonlaşmır.



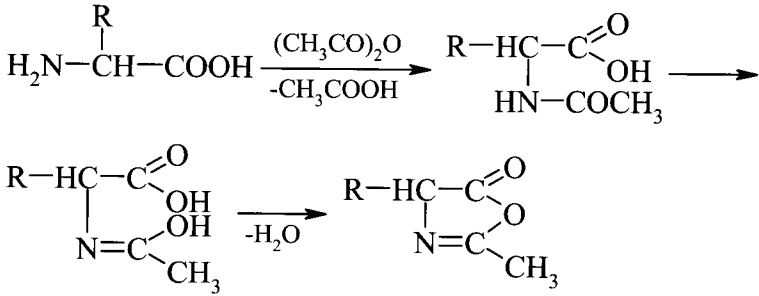
Azot turşusunun təsirindən hidrokstiturşu alınır.



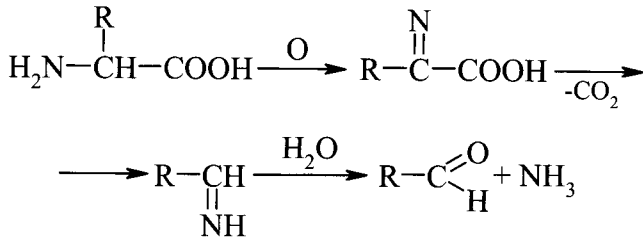
Ayrılan azotun vasitəsilə məhluldakı α -aminturşuların miqdarı (D.Van Slayk, 1910-cu il) təyin edilir.



α -aminturşuların N-asil törəmələri molekul daxili dehidratlaşaraq oksazolan törəmələrinə çevrilirlər.



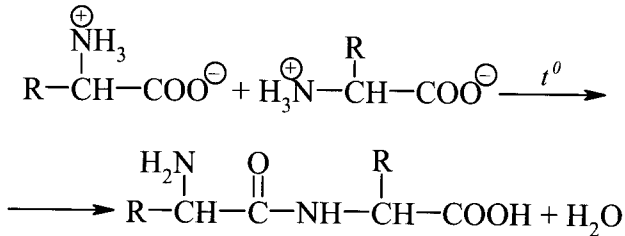
α -aminturşular bir çox oksidləşdiricilərin təsirindən oksidləşərək dekarboksilləşir və karbon atomlarının sayı az olan aldehidlər alınır.



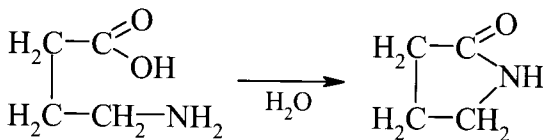
3. Aminturşuların xüsusi reaksiyaları.

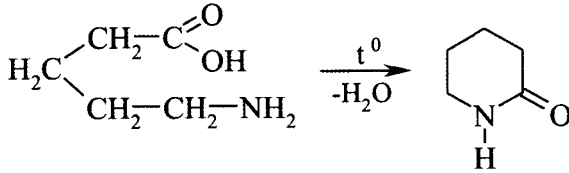
Belə reaksiyalar zamanı əsasən hər iki funksional qrup reaksiyada iştirak edir.

Peptid rabitəli birləşmələrin alınması:

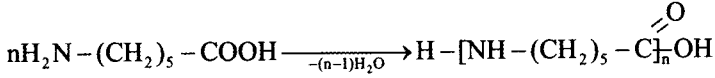


γ - və δ - aminturşuları qızdırıldıqda molekul dehidratlaşma ilə laktamlara çevrilir.

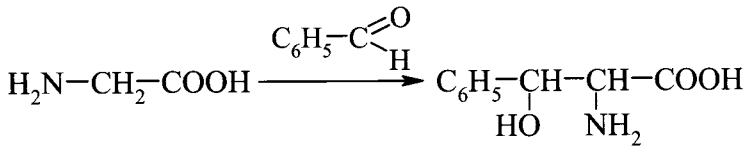




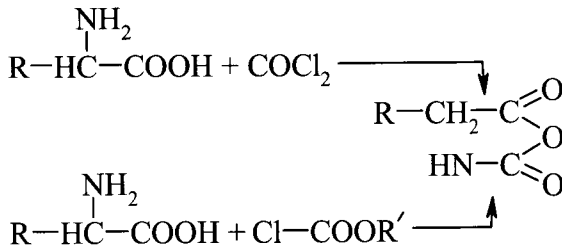
ω -aminturşu qızdırıldıqda isə kapron alınır.



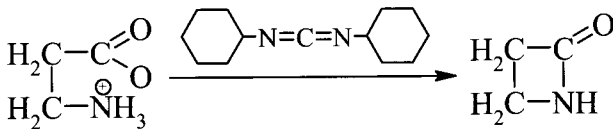
Qlisin qüvvətli qələvi mühitində benzaldehydlə kondensləşərək β -fenilserin əmələ gətirir.



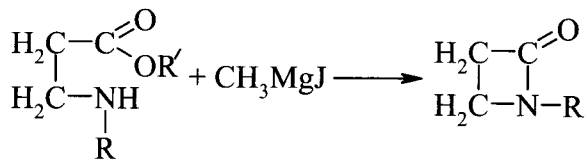
α -aminturşular fosgenlə və karbonal turşusunun xlor efiri ilə karboksilaminoturşu anhidridləri verir.



β -aminturşular güclü şüalayıcı maddələrlə (ditsikloheksil karbdiimid) qarşılıqlı təsirdə olduqda laktamlara çevrilir.

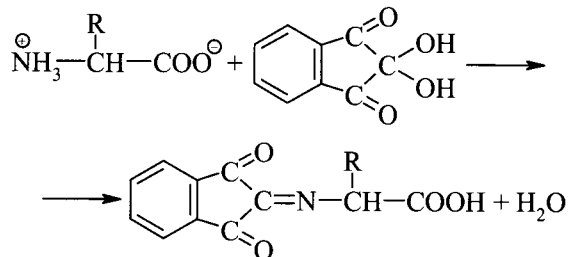


β -laktamlar N-alkil β -aminturşu efirlərinə Qrinyar reaktivi ilə təsir etdikdə də alınır.

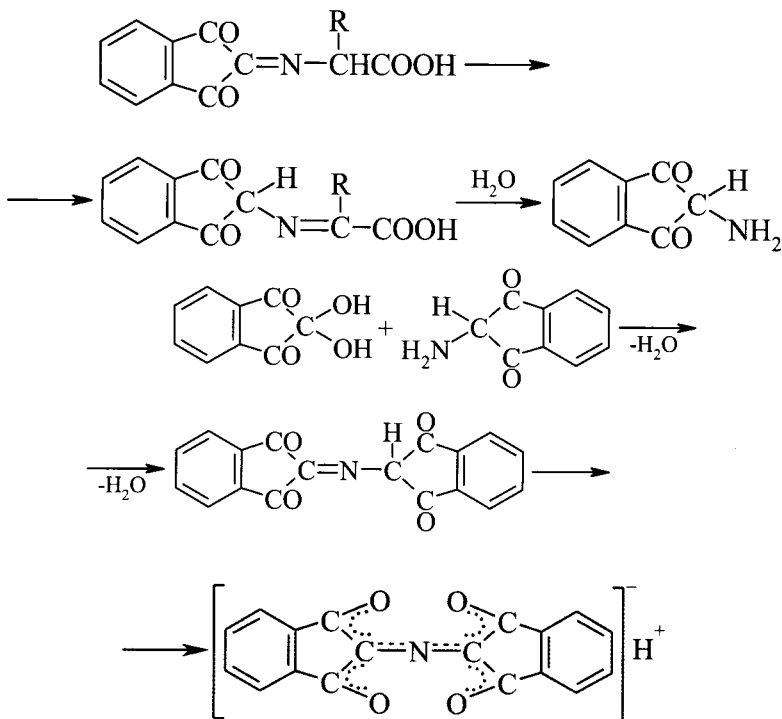


β -laktamlar davamsız maddələr olub, hidrolizə uğrayırlar.

α -aminturşuların xarakterik reaksiyalarından biri də inqidrinlə reaksiyasıdır. Bu zaman boyayıcı maddə olan göy Ryeman alınır.

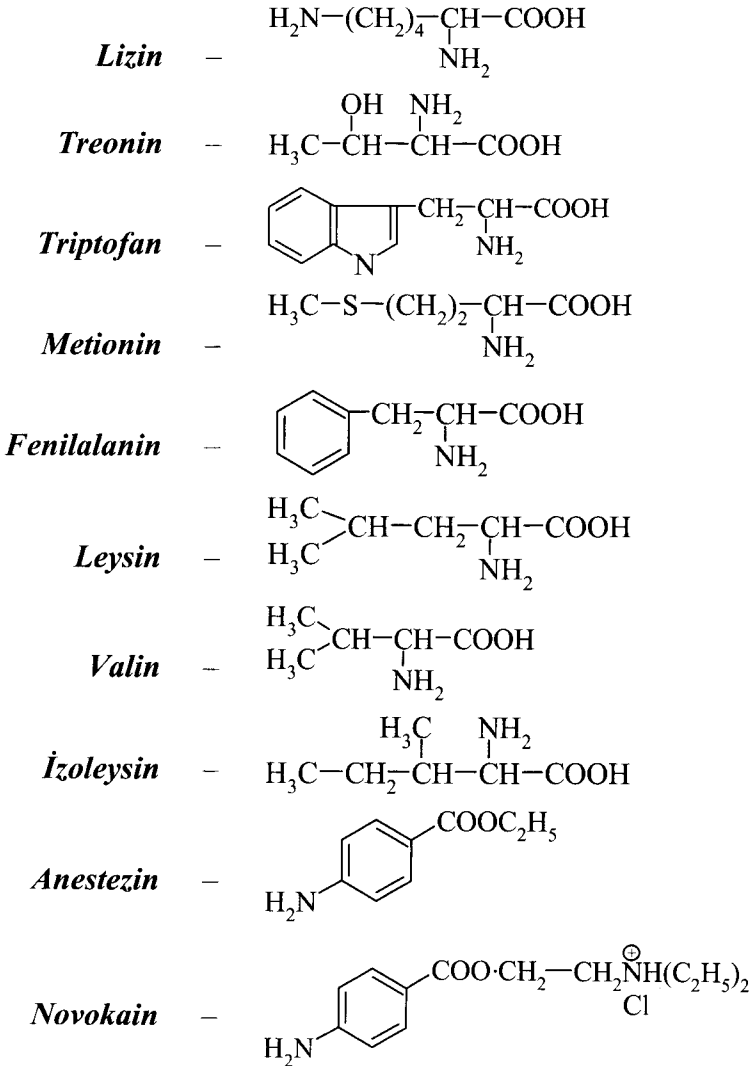


Yenidən qruplaşma və hidrolizdən alınan məhsulun kondensləşməsindən göy Ryeman əldə edilir.



Əsas nümayəndələri

Zülalların tərkibində 20 müxtəlif aminturşu var. Aminturşuları həm orqanizm özü sintez edir, həm də yeməklərlə qəbul edir. İnsan orqanizmində əsasən lizin, treonin, triptofan, metionin, fenilalanin, leysin, valin və izoleysin olur.



Ədəbiyyat

1. Общая органическая химия. Москва, Издательство "Химия", 1982, В 12-и томах.

2. О.Я.Нейланд. Органическая химия, Москва, Издательство "Высшая школа", 1990, 750 стр.

3. Р.Морильсон, Р.Бойд. Органическая химия. Москва, Издательство "Мир", 1974, 1132 стр.

4. Ə.Н.İsmayılov, İ.Ə.İsmayılova. Üzvi kimya. Вакı, "Maarif" nəşriyyatı, 1998, I hissə.

MÜNDƏRİCAT

Giriş. Azot-üzvi birləşmələr.....	3
Nitrobirləşmələr	4
Aromatik nitrobirləşmələr.....	19
Nitrozobirləşmələr	30
Nitril və izonitrillər (sianidlər və izosianidlər).....	35
Aminlər.....	40
Aromatik aminlər.....	56
Diazobirləşmələr	66
Azotlu heterotsiklik birləşmələr.....	79
Aminturşular	104
Ədəbiyyat	118

Abel Məmmədəli oğlu Məhərrəmov
Almaz Qəmbər qızı Rəhimova
Ağazəki Ağaşəfi oğlu Rəhimov
Namiq Qürbət oğlu Şixəliyev

AZOT ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR

Nəşriyyatın direktoru
Mətbəənin direktoru
Texniki redaktor
Kompyuter dizaynı

E.A. Əliyev
S.O. Mustafayev
M.H. Xanbabayeva
S.Ə. Əliyev

Yığılmağa verilib: 10.11.2009. Çapa imzalanıb: 04.01.2010.
Formatı 70x100 1/16. F.ç.v. 7,5.
Sayı 300 nüsxə.

"Çaşıoğlu" mətbəəsi
Bakı ş., M.Müşfiq küç., 2a. Tel: 447 49 71