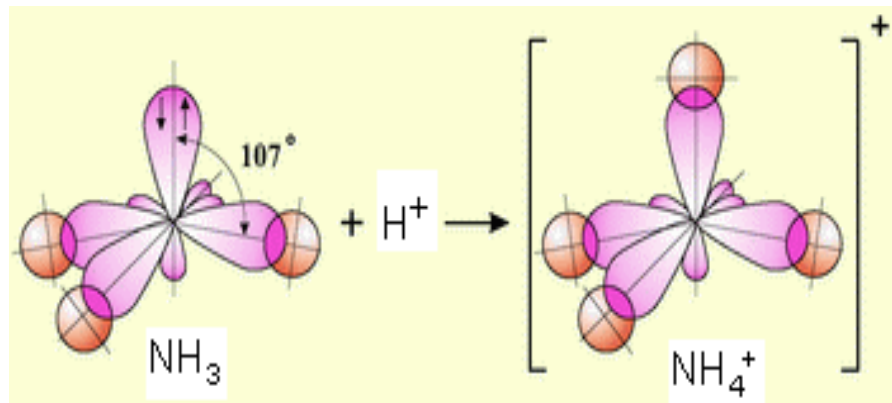
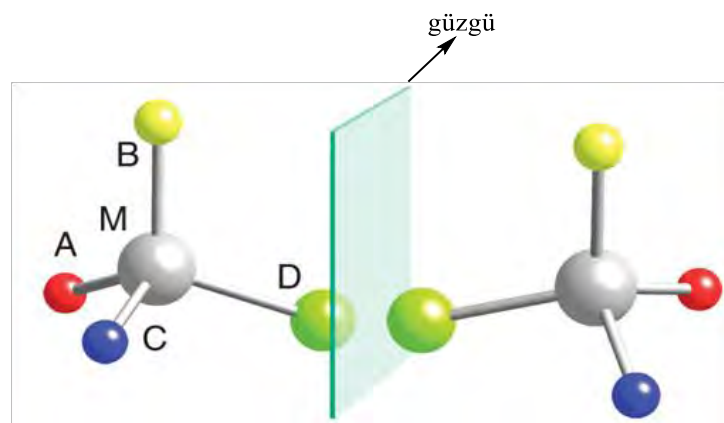


KİMYA-I



Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi

BAKİ DÖVLƏT UNIVERSİTETİ



R.A.Qasimov

KİMYA-I (ÜZVİ KİMYA)

(Dəds vəsaiti)

Bakı Dövlət Universiteti

Elmi Şurasının 26 may 2025-ci il

tarixli iclasının qərarı ilə (protokol № 06)

təsdiq edilmişdir.

Bakı- 2025

Elmi redaktor: k.e.d., prof.V.M. İsmayılov

Rəyçilər: k.e.d., prof. N.N.Ysubov

k.e.f.d., dos.N.Ə.Əkbərov

R. A.Qasimov <<Kimya-I (Üzvi kimya) >>

Ali məktəb tələbələri üçün dərs vəsaiti. Bakı-2025

Dərs vəsaitində təsdiq olunmuş proqramı uyğun qısa şəkildə üzvi kimyanın nəzəri əsasları, karbohidrogenlər və onların funksional törəmələri, bunlarla yanaşı olaraq karbohidratlar, yağlar, aminturşular, zülallar, nuklein turşuları və digər bu kimi bioloji əhəmiyyətli heterotsiklik üzvi maddələrin alınması, quruluşu və xassələri verilmişdir.

Təqdim olunan dərs vəsaiti universitetin biologiya fakultəsinin bakalavr pilləsində təhsil alan tələbələr üçün nəzərdə tutulmuşdur. Vəsaitdən həm də kimya ilə maraqlananlar da istifadə edə bilər.

Unudulmaz müəllimim və dostum
Professor Nurəddin Salman oğlu Sadıxovun
əziz xatirəsinə ithaf olunur.

ÖN SÖZ

Son illərdə orta ümumi təhsil və ali məktəblərdə "Fəal/interaktiv təlim" təhsil sistemində inteqrasiya məqsədi ilə aparılan mütərəqqi islahatlar yeni tədris proqramları və dərsliklərin hazırlanmasını ön plana çəkir. Latin əlifbasına keçid yeni elmi itiqamətlərin tədris prosesinə cəlb olunan nəzəri və praktiki məlumatların müasir tələbatla cavab verməməsi və onları yeni elmi əsaslarla şərh etmək zəruriliyi yeni dərslik və dərs vəsaiti problemlərini daha da aktuallaşdırır.

Hal-hazırda Azərbaycan dilində kimyadan latın qrafikası ilə kimya, fizika, biologiya, coğrafiya və başqa fakültələr üçün bakalavr pilləsinin proqramı üzrə yazılmış dərsliklər qarşıya qoyulan tələbatı tam ödəmir. Bu baxımdan yazılmış kitaba tələbat çox böyükdür.

Uzun müddət ərzində kitabın müəllifi ümumi və üzvi kimyadan tələbələrə mühazirələr oxumuş, təcrübə və seminar dərsləri aparmışdır. Bu baxımdan müəllifə məlumdur ki, müvafiq dərsliklər olmadan tələbələri öyrətmək çox böyük çətinliklər törədir. Fənn üzrə uzun vaxt aparan kitab, material axtarışları tələbənin dərs öyrənməsinə mənfi təsir göstərir. Bu boşluğu doldurmaq üçün belə bir kitabın yazılması zəruri hesab edilir.

Dərs vəsaiti üzvi kimya proqramına uyğun olaraq, maddə quruluşu haqqında müasir nəzəriyyələrə, karbohidrogenlər, spirtlər və fenollar, karbonilli birləşmələr, karbohidratlar, nitro-birləşmələr və aminlər, aminturşular və zülalların bəzi xassələrinə əsasən tərtib edilmişdir.

Dərs vəsaiti əsasən ali məktəblərin kimya, fizika, biologiya, coğrafiya və başqa fakültələrin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Nəzərinizə çatdırıram ki, kitabda bu və digər mövzuların şərhində qeyri dəqiqliyin meydana çıxacağı istisna olunmur. Bununla əlaqədar olaraq irad və təkliflərini bildirən oxuculara əvvəlcədən öz minnətdarlığımı bildirirəm.

Müəllif

Fəsil- I.

1. ÜZVİ KİMYANIN PREDMETİ.

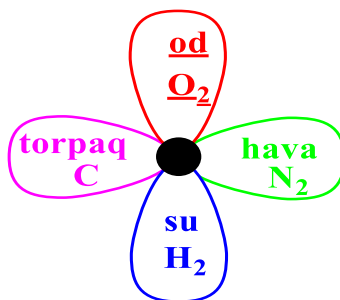
1.1.1.Üzvi kimyanın yaranması və qısa inkişafı tarixi

Üzvi kimya karbon birləşmələrinin quruluşunu və onların bir-birinə çevrilməsini öyrənir.

Üzvi maddələrin tərkibinə karbonla yanaşı, əsasən hidrogen, oksigen və azot, bəzi hallarda kükürd, fosfor, halogenlər və digər elementlər daxildir. Müəyyən edilmişdir ki, elmə 50 milyondan çox üzvi birləşmə məlumdur. Məlum kimyəvi elementlərdən yalnız karbon bu cür çox saylı birləşmələr əmələ gətirir.

Hazırda üzvi maddələrə canlı orqanizmlərdə əmələ gələn və tərkibində karbon olan maddələri, eləcə də tərkibində karbon olan sintetik birləşmələri aid edirlər. Sintetik maddələrə müxtəlif polimerlər də daxil edilə bilər. Onlardan plastik kütlələr, boyaqlar, liflər, tibbi preparatlar hazırlanır.

Üzvi kimya tərkibində karbon atomu olan kimyəvi birləşmələri öyrənən bir elmdir.Üzvi kimya canlı aləmdə (bitki, heyvan, insan) yayılmış karbon atomunun digər 3 elementlərlə əmələ gətirdiyi birləşmələri öyrənən bir elmdir. Üzvi birləşmələri əmələ gətirən əsas dörd kimyəvi elementdir (O, H, N, C). Bu da Aristotel dörd ünsür (torpaq,od,hava,su) nəzəriyyəsi ilə üst-üstə düşür. Torpaq (C), hava (N₂) , Od (O₂) , Su (H₂). Bunlara orqanogen elementlər deyilir.



Hazırda müəyyən edilmişdir ki, üzvi birləşmələrin tərkibində s, p və digər elementlərdə rast gəlinir. Üzvi kimyanın əsas məqsədlərindən biri də canlı orqanizmi təşkil edən əsas üzvi birləşmələrin tərkibini müəyyənləşdirərək orqanizm üçün təhlükəli olan və müalicəsi mümkün olmayan xəstəliklərin sağlmasına kömək edə bilən müasir dərman preparatları sintez edərəkdir.

Üzvi kimyanın inkişaf tarixini bir neçə dövrə bölünür:

I dövr – empirik dövr

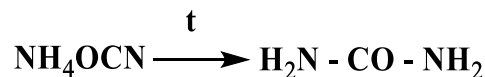
Bu dövr çox qədim (on min il bundan əvvəlki dövrə) dövrə aid edilir. Bu dövrdə yaşayan insanlar (qədim insanlar) heç bir elmi biliyə malik olmasalarda, bir çox bitki və heyvan mənşəli üzvi maddələri almış və öz həyatı təlabatlarını ödəmək üçün istifadə etmişlər. Bunlara misal olaraq spirtli içkiləri, sirkə turşusunu, bəzi boyaq maddələrini-indiqo, alizarini, ətirli maddələr – müşk, ənbər,tsibet və s.göstərmək olar. Sonrakı illərdə əlkimyaçılar bəzi maddələrin alınma və təmizlənərək saflaşdırılma üsullarını öyrəndilər . Bu empirik dövr XV-ci əsrin sonu XVI əsrin əvvəllərinə qədər davam etmişdir.

II dövr- atom- molekul dövrü .

Bəzi müəlliflər bu dövrü Lomonosov, Laplas dövründə adlandırırlar.

XVII əsrdən başlayaraq kimya sahəsində bəzi üzvi maddələr sintez edilmişdir. Raul 1773-cü ildə təmiz karbamidin əldə edilməsinə nail olmuşdur. Şeele 1760-1785-ci illərdə təmiz halda-üzüm turşusunu, limon turşusunu, alma turşusunu və bu kimi çox maddələri sintez etmişdir.

XIX əsrin birinci yarısında İsveç kimyaçısı Y.Bertselius (1807-ci il) təklif etdi ki, canlı orqanizmlərdən alınan maddələr üzvi maddələr və onları öyrənən elm isə üzvi kimya adlandırılınsın. Lakin Y.Bertselius və həmin dövrün digər kimyaçıları hesab edirdilər ki, üzvi maddələr prinsipcə qeyri-üzvi maddələrdən fərqlənir. Onların fikrincə, üzvi maddələr laboratoriya üsulu ilə alınma bilməz. 1827-ci ildə Bertselius canlı və cansız aləmin kimyəvi elementlərdən təşkil olunduğunu sübut etdi və bununlada o vaxta qədər mövcud olan vitalist nəzəriyyəyə son qoydu. 1828-ci ildə Völer qeyri-üzvi maddə olan ammonium-sianatdan qızdırmaqla üzvi maddə karbamid aldı:



Alman kimyaçısı F.Völer ilk dəfə olaraq qeyri-üzvi maddələrdən oksalat turşusunu və sidik cövhərini sintez etməklə bu cür baxışlara böyük zərbə vurdu.

Oksalat turşusuna ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) bitkilərdə rast gəlinir, sidik cövhəri isə $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ insan və heyvan orqanizmlərində əmələ gəlir. Alman alimi A.V.Kolbe 1845-ci ildə yolla sirkə turşusunun süni sintez üsulu ilə alınmasına nail olmuşdur. 1854-cü ildə fransız alimi M.Bertlo yağabənzər maddə sintez etdi. 1861-ci ildə rus alimi A.M.Butlerov şəkərbənzər maddə aldı. Bununla sübut edildi ki, qeyri-üzvi və üzvi maddələr arasında keçilməz sərhəd qoymaq olmaz. Onlar yalnız bəzi xüsusiyyətləri ilə fərqlənir. Əksər qeyri-üzvi maddələr qeyri-molekulyar, üzvi maddələr isə molekulyar quruluşludur. Ona görə də qeyri-üzvi maddələrin ərimə və qaynama temperaturu yüksəkdir. Məlumdur ki, əksər üzvi maddələr tez alışıb yanır və qızdırıldıqda aşağı temperaturada parçalanır. Üzvi maddələrin tərkib və quruluşu haqqında nəzəriyyələrin yaranması XIX əsrdə yaşamış bir neçə kimyaçı alimlərin adı ilə bağlıdır. E.Frankland, Ş.F.Jerar, F.A.Kekule, A.S.Kuper və b.bunlara misal gəstərmək olar.

III dövr-sintez və quruluş nəzəriyyəsi dövrü

Bu dövr XIX əsrin ortalarından başlayaraq 1920-ci ilə qədər davam etmişdir. Artıq bu dövrdə bir çox üzvi maddələrin alınma üsulları müəyyən edilmiş yeni tədqiqat üsulları tapılmışdır.

IV dövr- 1920-ci ildən zamanəmizə qədər olan dövr. Bu dövr neftin krekinqi, daş kömürün quru destilləsi, təbii və süni qazların kimyada geniş istifadəsi, onlardan alınan bir çox maddələrin süni və sintetik liflər, plastik maddələr, kauçuk və s.

Üzvi kimyanın inkişafında aşağıdakı nəzəriyyələr mövcuddur.

1. Radikallar nəzəriyyəsi.

Üzvi kimyada ilk nəzəriyyələrdəndir. Bu nəzəriyyənin əsas baniləri Y. Libix və F.Völerdi (1832). Onlar benzaldehydi öyrənərək müəyyən etmişlər ki, aldehid molekulundakı hydrogen atomunu -OH, Cl, Na -atom və ya atomlar qrupları ilə əvəz etdikdə bir çox atom qrupları dəyişmədən kimyəvi reaksiyalar zamanı bir birləşmədən digər birləşmənin tərkibinə keçir, məsələn: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ -qalığı dəyişməyərək yeni alınan birləşmənin tərkibinə keçir.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{H}$	Benzaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$	etil spirti
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{OH}$	Benzoy t-su	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cl}$	etil xlorid
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{Cl}$	Benzil xlorid	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	etil amin
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}-\text{Na}$	Benzoy t-sunun Na duzu	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{ONO}_2$	etil nitrat

Onlar belə güman edirdilər ki, üzvi birləşmələr radikallardan, q/üzvi birləşmələr isə atomlardan təşkil olunmuşlar. Bu nəzəriyyənin köməyi ilə bir çox yeni radikallar alınmış və yeni birləşmələr öyrənilmişdir.

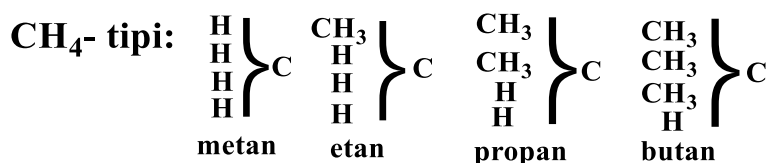
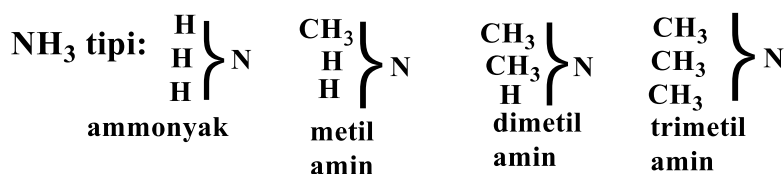
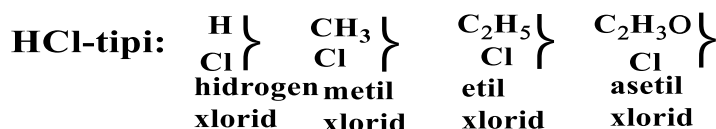
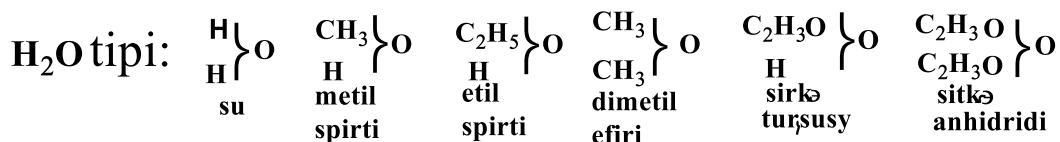
Ancaq nəzəriyyənin nöqsan cəhətləri çoxdur. Belə ki, onlar radikalları atomlara oxşadırlar. Radikalların sərbəst yaranmasını sübut etməyə çalışırdılar. Lakin yeni faktlar sübut etdi ki, radikallar sərbəst yaşaya bilmir. CH_3 -radikalının alınması həmişə $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ etanın alınması ilə nəticələnirdi. Bundan başqa fransız kimyaçısı J. Dyuma aşağıdakı reaksiya ilə radikallar nəzəriyyəsini alt üst etdi:



Bu kimi faktlar əsasında radikallar nəzəriyyəsi öz əhəmiyyətini itirdi. Artıq yeni nəzəriyyəyə ehtiyac yaranmışdı.

2. Tiplər nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyənin baniləri (O. Loran və Ş. Jeran) radikallar nəzəriyyəsinin əksinə olaraq molekulun dəyişən hissəsini əsas tutur. Üzvi birləşmələrin reaksiyaları ilə q/üzvi birləşmələrin reaksiyalar arasında oxşarlıq olduğunu irəli sürdülər. Tiplər nəzəriyyəsinə görə üzvi maddələr sadə q/üzvi maddələrdən (tiplərdən) törəyir və tərkibindəki hidrogenlərin qalıqlarla (radikal) əvəz olunmasından əmələ gəlir.



Bu nəzəriyyəyə görə əsas tiplərə uyğun gələn üzvi maddələr, bu tiplərə aid reaksiyalarını verməli idi. Su tipinə aid spirtlərin su kimi Na və PCl_5 ilə reaksiyaya girməsi buna sübut idi.

Tiplər nəzəriyyəsinin əsas nöqsanı molekulun birtərəfli öyrənilməsi və maddənin ikinci hissəsi olan radikalların nəzərdən qaçırılması idi. Bundan başqa tapılan yeni üzvi maddələrin sayı arıqca onların tiplərə mənsubiyyəti məsələsində mübahisələr yarandı. Çox vaxt bir çox

alimlər eyni maddəni müxtəlif tiplərə aid edirdilər. Bu səbəbdən bu nəzəriyyədə öz əhəmiyyətini itirdi.

XIX əsrin ortalarında bu nəzəriyyələrdən başqa bir çox nəzəriyyələr (nüvələr nəzəriyyəsi) meydana çıxmışdır, lakin onlar da az əhəmiyyətli oldular.

Rus alimi A.M. Butlerov 1861-ci ildə özünün **quruluş nəzəriyyəsini** verdi.

Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin inkişafında A.M. Butlerovun rolu əvəzsizdir. O, birləşmənin kimyəvi quruluşu haqqında demişdirki, maddənin kimyəvi quruluşu onun xassələrini müəyyən edir.

Quruluş nəzəriyyəsinin əsas müddələri:

1. Üzvi birləşmələrdə karbon 4 valentlidir.
2. Karbon atomu başqa atomlarla və bir-biri ilə birləşərək uzun zəncir əmələ gətirir.
3. Maddənin molekulunda atomlar arasında kimyəvi əlaqə vardır.
4. Maddənin kimyəvi xassələri onun molekulunun tərkibindən və kimyəvi quruluşundan asılıdır.
5. Eyni molekul kütləli və eyni tərkibli maddənin müxtəlif quruluşda olması izomerlik hadisəsi adlanır.
6. Ayrı-ayrı reaksiyalar zamanı molekulların ancaq müəyyən hissəsi dəyişir.
7. Molekulun tərkibinə daxil olan atomların kimyəvi xassəsi onların molekuldakı mövqeyindən asılıdır.

Üzvi birləşmələrinin sayca qeyri-üzvi birləşmələrdən çox olması bir çox səbəblərdən asılıdır. Üzvi kimya bir çox elmlərlə əlaqəlidir. İlk növbədə q/üzvi kimya, bio-kimya, fiziki-kimya, biologiya, fizika, anatomiya, fiziologiya, biotexnologiya, ekologiya və s. elmlərlə sıx əlaqəli inkişaf edir.

Üzvi kimyanın inkişafında bir çox alimlərin rolu, xidmətləri olmuşdur. Y.Sil, Ş.Jerar, E.Franklit, Kekule, A.Kuper, M.Lomonosov, A.M. Butlerov, M. Markovnikov, A. Zinin, N. Zelinski, Kuçerov. Azərbaycan alimlərindən Y. Məmmədəliyev, Ə. Quliyev, və başqalarının xidmətləri olmuşdur.

Müasir üzvi kimyanın qarşısında geniş imkanlar durur. Belə ki, indiki neft ehtiyatları dünya əhalisinin tələbatını 50-100 il ödəyə bilər. Bu yanacaq növünü əvəzədən alternativ yanacaq növü tapmaq, kömürü maya yanacağa çevirmək, metanol, etanoldan istifadə etmək, su qazından, sintez qazından yanacaq kimi istifadə etmək, təbii qazdan alınan polimerlərin sayını, çeşitini çoxaltmaq, xalq təsərrüfatında metalları polimerlərlə əvəzetmək, süni və sintetik liflərin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq yeni növlərini almaq, k/t zərərvericilərinə qarşı yeni dərman preparatları sintez etmək, heyvan və insanlarda əmələ gələn yeni xəstəliklərin qarşısını almaq üçün yeni dərman preparatları sintez etmək və s.

Yeni üzvi tədqiqat üsulları ilə alınan sintez, olunan üzvi birləşmələrin quruluşu dəqiq öyrənilir və onların daxili quruluşu tam açılır. Rentgenoskopik, spektroskopiya, elektronmikroskopiya, N.M.R. (nüvə maqnit rezonansı) və s. yeni üsullarla yeni maddələrin tərkib və quruluşu dəqiq öyrənilmişdir.

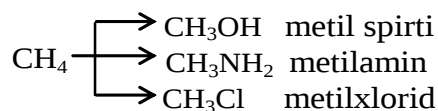
III dövr- sintez və quruluş nəzəriyyəsi dövrü adlanır-Bu dövr XIX əsrin ortalarından başlayaraq 1920-ci ilə qədər davam etmişdir. Artıq bu dövrdə bir çox üzvi maddələrin alınma üsulları müəyyən edilmiş yeni tədqiqat üsulları tapılmışdır.

IV dövr 1920-ci ildən zamanəmizə qədər olan dövrü əhatə edir-Bu dövr neftin krekinqi, daş kömürün quru destilləsi, təbii və süni qazların kimyada geniş istifadəsi, onlardan alınan bir çox maddələrin süni və sintetik liflər, plastik maddələr, kauçuk və s.

Üzvi kimyanın dəqiq tərifini K. Şorlemmer verib: “Üzvi kimya karbohidrogenlərin və onların törəmələrinin kimyasıdır”. Üzvi maddələrin sayı hal-hazırda 30 milyondan çoxdur. Üzvi maddələrin sayının qeyri-üzvi maddələrə nisbətən çox olmasının səbəbi karbon atomunun 4 rabitə əmələ gətirə bilməsi və çox sayda izomerin mümkün olmasıdır.

Karbohidrogenlər - tərkibi yalnız karbon və hidrogendən ibarət olan sadə üzvi birləşmələrdir.

Karbohidrogenlərin törəmələri - karbohidrogen molekullarında hidrogen atomlarının digər atomlarla və ya atom qrupları ilə əvəzlənməsi məhsullarıdır.



Karbon oksidləri (CO , CO_2), karbonat turşusu və onun duzları (CO_3^{2-}), karbidlər (CaC_2 , Al_4C_3 və s.) və sianidlərdən (HCN , KCN və s.) başqa qalan bütün karbon tərkibli birləşmələr üzvi maddələrə aiddirlər.

C və H-dən başqa, bir çox üzvi maddələrin tərkibinə O, N, S, P, Cl, Br və s. elementlər də daxildir.

Neft və təbii qaz, daş və boz kömürlər, yanar şistlər, torf, kənd və meşə təsərrüfatı məhsulları üzvi maddələrin xammal mənbələridir

1.1.2.Üzvi maddələrin xüsusiyyətləri.

Hazırda 50 milyondan çox üzvi maddə məlumdur ki, bu da sayı 1 milyona yaxın olan qeyri-üzvi maddələrdən olduqca çoxdur.

Üzvi birləşmələr külli miqdarda süni yolla da sintez edilmişdir. Sənayedə üzvi birləşmələrin alınmasında əksər hallarda neft, təbii qaz, daş kömür, oduncaq kimi təbii xammaldan, həmçinin kənd təsərrüfatı məhsulları və kənd təsərrüfatı istehsalının tullantılarından istifadə olunur. Oduncaq, qida məhsulları (ət, un məmulatları, yumurta və s.), lif və parçalar, yuyucu və kosmetik vasitələr, bir çox dərman preparatları, plastik kütlələr, kauçuklar, yanacaqlar, yağlar, zülallar, karbohidratlar, efir yağları və s. üzvi maddələrdir və ya üzvi maddələrdən təşkil olunmuş məhsullar, materiallar və məmulatlardır.

Karbonun bəzi birləşmələrinin – oksidlərinin, karbonat turşusu və onun duzlarının, metal karbidlərinin və s-nin xassələri qeyri-üzvi birləşmələrin xassələrinə oxşar olduğu üçün onlar qeyri-üzvi kimyada öyrənilir.

Mənşəyinə görə üzvi maddələri şərti olaraq təbii, süni və sintetik üzvi maddələrə ayırmaq olar.

Təbii üzvi maddələrə bitki və kərə yağı, neft, təbii qaz, təbii kauçuk və s. aiddir. Onlar həmçinin yun, ət, yumurta, pendir, oduncaq, meyvə-tərəvəzlərin və s-nin tərkibinə daxildir.

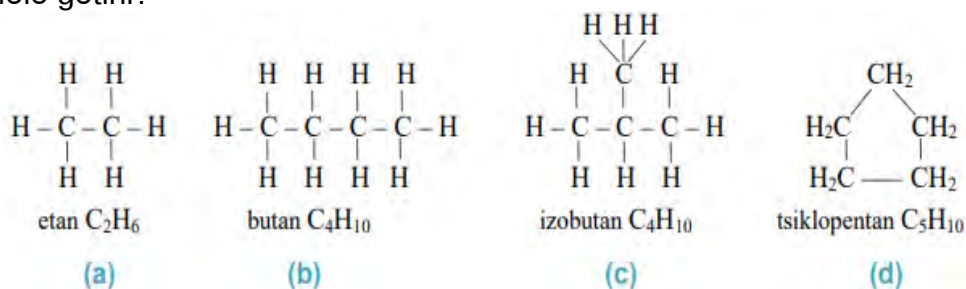
Süni üzvi maddələr təbii üzvi maddələrin kimyəvi emalı ilə alınır; məsələn, asetat və viskoz ipəkləri, yanmayan kino və fotoplyonkalar, tüstüsüz barıt və s. sellülozanın çevrilmələri nəticəsində alınan süni üzvi maddələrdir.

Sintetik üzvi maddələr isə sintetik yolla – sadə molekulların bir-biri ilə birləşərək daha mürəkkəb quruluşlu molekulları əmələ gətirməsi ilə alınır; məsələn, rezin, yuyucu vasitələr, dərman preparatları, sintetik kauçuk və liflər, plastik kütlələr sintetik üzvi maddələrdir.

Üzvi birləşmələr qeyri-üzvi birləşmələrdən fərqli olaraq bir sıra xüsusiyyətlərə malikdir. Onlardan bəziləri aşağıda verilmişdir:

1. Üzvi maddələrin əksəriyyəti yanır; məsələn, metanın, neftin, benzinin, şamın, oduncağın və s-nin yanması sizə yaxşı məlumdur.
2. Üzvi maddələrin əksəriyyəti qeyri-polyar və zəif polyar kovalent rabitəli molekulyar quruluşlu maddələrdir.

3. Üzvi maddələrdə karbon atomları bir-biri ilə birləşərək xətti (a, b), şaxələnmiş (c) və qapalı (d) zəncir əmələ gətirir:



Üzvi birləşmələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin bir müddəası olan bu bənd həm karbonun üzvi birləşmələrdə IV valentli olduğunu göstərdi, həm də üzvi birləşmələrin sayca çox olmasının səbəblərindən birini izah etdi.

4. Üzvi birləşmələr homoloji sıralar əmələ gətirir.

5. Üzvi birləşmələr üçün izomerlik hadisəsi xarakterikdir

I.1.3. Üzvi birləşmələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi

Üzvi birləşmələrin quruluş nəzəriyyəsinin yaranması XIX əsrin bir neçə kimyaçılarının adı ilə bağlıdır: E.Frankland (1853) Ş.F.Jerar, F.A.Kekule (1858), A.S.Kuper (1859) və b. Bu nəzəriyyənin inkişaf etdirilməsində həlledici rolu A.M.Butlerov oynadı (1861-ci il). O, maddələrin kimyəvi quruluşu haqqında anlayışı əsaslandırarkən belə bir fikir söyləmişdir ki, maddənin kimyəvi quruluşu onun xassələrini müəyyən edir.

A.M.Butlerov üzvi maddələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsinin əsas müddəalarını aşağıdakı şəkildə ifadə etmişdir.

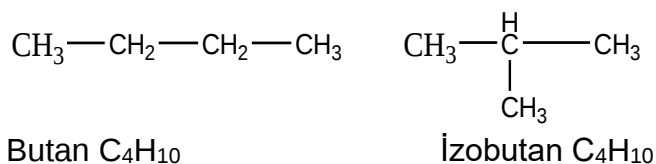
1.Üzvi maddələrin molekullarını əmələ gətirən bütün atomlar valentliklərinə uyğun olaraq müəyyən ardıcılıqla birləşmişdir.

Molekulda atomların birləşmə qaydasını və onların rabitələrinin xarakterini A.M.Butlerov kimyəvi quruluş adlandırır. Molekulların quruluşunun sxematik təsviri quruluş formulları adlanır. Karbon atomlarının dörd valentli olması haqqındakı müddəalara və onun atomlarının zəncirlər və halqalar əmələ gətirə bilməsi qabiliyyətinə əsaslanaraq, üzvi maddələrin quruluş formullarını qururlar.

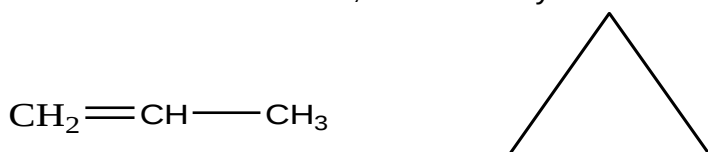
2. Maddələrin xassələri nəinki maddələrin tərkibinə hansı atomların və hansı sayda daxil olmasından, həm də molekullarda atomların birləşmə qaydasından asılıdır.

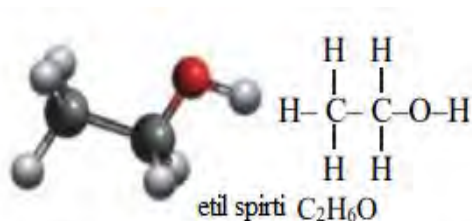
Quruluş nəzəriyyəsinin bu müddəası izomerlik hadisəsini izah edir.

Tərkibi və molekul kütləsi eyni, lakin kimyəvi quruluşu müxtəlif olan və buna görə də bir-birindən xassələrinə görə fərqlənən maddələr *izomerlər* adlanır. Tərkibi və molekul kütləsi eyni olan, lakin molekullarının quruluşu və xassələri ilə fərqlənən bir neçə maddənin mövcud ola bilməsi hadisəsinə *izomerlik* deyilir. Sınıfdaxili izomerlər bir-birindən, əsasən fiziki xassələri (ərimə, qaynama temperaturu və s.) və quruluşları ilə fərqlənir. Məsələn, Butan C_4H_{10} ($t_{qay} = -0,5^{\circ}C$) İzobutan C_4H_{10} ($t_{qay} = -11,7^{\circ}C$).

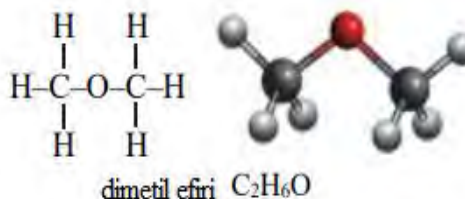


Sınıfllararası izomerlər isə həm fiziki, həm də kimyəvi xassələri ilə bir-birindən fərqlənirlər.





78°C-də qaynayan mayedir; suda istənilən nisbətə həll olur, natriumla reaksiyaya girir



qazdır (–24° C-də qaynayır), suda az həll olur, natriumla reaksiyaya girmir

- 3. Müəyyən bir maddənin xassələrinə əsasən onun molekulunun quruluşunu aydınlaşdırmaq, molekulun quruluşuna görə isə xassələrini əvvəlcədən söyləmək olar.**
4. Maddələrin molekullarındakı atom və atom qrupları bir-birinə qarşılıqlı təsir edir.

1.1.4. Üzvi kimyanın əhəmiyyəti və insan həyatında rolu

Üzvi kimya həyat kimyası kimi fəaliyyətə başlamışdır, belə ki, həmin vaxtda üzvi kimyanın laborator kimyadan fərqli olması fikri var idi. Sonradan üzvi kimyanın karbon birləşmələri olması fikri irəli sürüldü. Buna səbəb isə üzvi maddələrin xüsusən daş kömürdə tapılması idi.

Üzvi kimya bir çox elmlərlə əlaqəlidir. İlk növbədə qeyri-üzvi kimya, biokimya, fiziki-kimya, biologiya, fizika, anatomiya, fiziologiya, biotexnologiya, ekologiya və s. elmlərlə sıx əlaqəli inkişaf edir. Üzvi kimyanın inkişafında bir çox alimlərin rolu, xidmətləri olmuşdur. Y.Sil, Ş.Jerar, E.Franklit, Kekule, A.Kuper, M.Lomonosov, A.M.Butlerov, M.Markovnikov, A.Zinin, N.Zelinski, Kuçerov. Azərbaycan alimlərindən Y.Məmmədəliyev, Ə.Quliyev və başqalarının xidmətləri olmuşdur.

Müasir üzvi kimyanın qarşısında geniş imkanlar durur. Belə ki, indiki neft ehtiyatları dünya əhalisinin tələbatını 50-100 il ödəyə bilər. Bu yanacaq növünü əvəzədən alternativ yanacaq növü tapmaq, kömürü maye yanacağa çevirmək, metanol, etanoldan istifadə etmək, su qazından, sintez qazından yanacaq kimi istifadə etmək, təbii qazdan alınan polimerlərin sayını, çeşitini çoxaltmaq, xalq təsərrüfatında metalları polimerlərlə əvəzetmək, süni və sintetik liflərin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq yeni növlərini almaq, kənd-təsərrüfatı zərərvericilərinə qarşı yeni dərman preparatları sintez etmək, heyvan və insanlarda əmələ gələn xəstəliklərin qarşısını almaq üçün yeni dərman preparatları sintez etmək və s.

Yeni üzvi tədqiqat üsulları ilə alınan sintez, olunan üzvi birləşmələrin quruluşu dəqiq öyrənilir və onların daxili quruluşu tam açılır. Rentgenoskopik, spektroskopiya, elektronmikroskopiya, NMR. (nüvə maqnit rezonansı) və s. yeni üsullarla yeni maddələrin tərkib və quruluşu dəqiq öyrənilmişdir.

Dünyanın hər yerində kimya əsaslı şirkətlər müxtəlif kütlədə, yəni, bir neçə kiloqramdan minlərlə tona qədər üzvi birləşmələr istehsal edir. Üzvi kimya istehsalı inanılmaz dərəcədə geniş miqyasa malikdir. Neft – kimya sənayesi proseslərində hər gün 10 milyonlarla ton xam neft (həmçinin neft məhsulları) istifadə olunur. Neftin daha çox hissəsi nəqliyyat vasitələrində yanacaq (benzin və dizel) kimi istifadə olunur.

Plastiklər və polimer maddələr neft-kimya sənayesinin məhsulu olan stearin, akrilatlar, vinilxlorid kimi monomerlərin böyük istehsal sahəsini əhatə edir. Bu böyük istehsal sahəsinin məhsulları: məişət əşyaları və mətbəx ləvazimatları, paltar lifləri (illik 24 milyon ton), avtomobil şinləri üçün elastik polimerlər, paketləmə üçün qaz qabarcıqlı polimerlər və s. Bir sözlə demək olar ki, plastikdən hazırlanmış hər şey var.

Ən məşhur boya yəqin ki, qədimdə bitkilərin distilləsindən alınan indiqo boyasıdır. Hal-hazırda isə bu kimyəvi yolla alınır. Daha müasir rəng kimyəvi yolla istehsal olunan benzodifuranonlardır (poliefir kimi sintetik parçalara dəbli qırmızı rəng verən maddə). Biz bir tip pigmenti müxtəlif rənglər şəklində hər gün plastik çantalar üzərində görürük.

Fotoqrafiyada rəng verən maddə əvvəllər qeyri üzvi birləşmə olan gümüş halogenidlər idi. Bu zaman ancaq, ağ-qara şəkillər alınrdı. Məhz bu səbəbdən fotoqrafiyada üzvi jelatinlərin tətbiqi başlandı. “Kodachrome” filmlərində rəng iki rəgsiz üzvi birləşmənin qoşulma effektinə əsaslandı. Adətən aromatik amin oksidləşir və digər üzvi birləşməyə qoşulması nəticəsində rəngli birləşmə alınır.

I.1.5.Üzvi birləşmələrin təsnifatı.

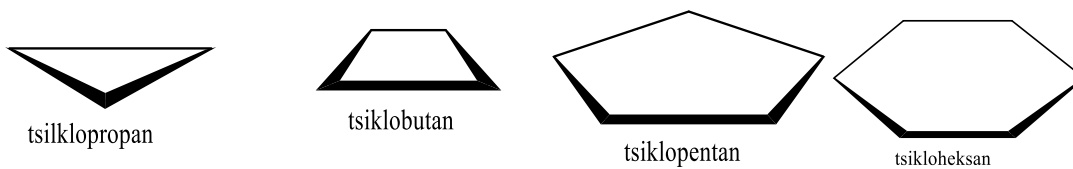
Üzvi birləşmələr insanlara çox qədim zamanlardan məlumdur. Hələ qədimdə insanlar özlərinin həyatı tələbatını təmin etmək üçün heyvan və bitki mənşəli maddələrin alınma üsullarını öyrənirdilər. Bunlara misal olaraq şəkər, boyaq maddələri, dərman maddələri, ətirli maddələr, qida məhsullarına əlavə qatqı kimi istifadə olunan aromatlaşdırıcı maddələrin alınmasını göstərmək olar. Zaman keçdikcə insanlar bitkilərdən üzvi maddələri ayırmaqla yanaşı olaraq onların digər maddələrə çevrilməsi metodlarını da öyrənirdilər.

Hal-hazırda elmə 30 milyona qədər üzvi birləşmələr məlumdur. Hər ildə kimyaçılar təbii və sitetik yolla minlərlə yeni birləşmələr alırlar. Bu çox saylı müxtəlif xassəli üzvi birləşmələri bir-birindən fərqləndirmək üçün onlar aşağıdakı kimi təsnif olunurlar.

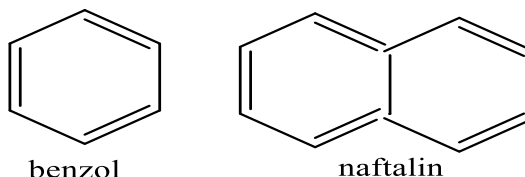
I. Atsiklik (alifatik və ya yaq sırası). Bunlara açıq zəncirli karbohidrogenlər və onların funksial törəməli birləşmələri aiddir. a) C_nH_{2n+2} doymuş karbohidrogenlər CH_4 -metan, CH_3-CH_3 -etan, $CH_3-CH_2-CH_3$ propan və.s.

b) C_nH_{2n} və ya C_nH_{2n-2} doymamış karbohidrogenlər: $CH_2=CH_2$ –etilen, $CH\equiv CH$ -asetilen, $CH_2=CH-CH=CH_2$ -butadien-1,3

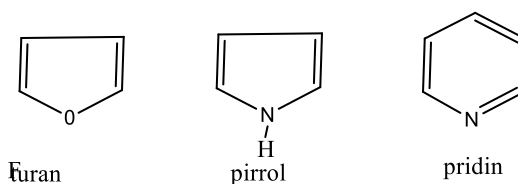
II. Tsiklik : a) Karbotsiklik birləşmələrə qapalı karbon halqalı birləşmələr:



b) Aromatik sıra karbohidrogenlər:



C) Heterotsiklik sıra karbohidrogenlər:

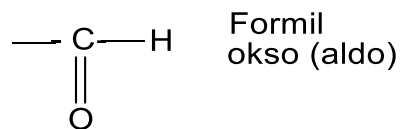
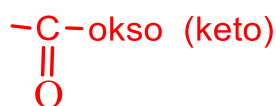


Üzvi maddələrin xassələrini fərqləndirən və ya onların arasındakı oxşarlığı müəyyən edən birləşmələrdəki funksional qruplardır. Funksional qruplar atom və ya atom qruplarından ibarət olub, genetik qrupları əmələ gətirir. Üzvi birləşmələrin əsas funksional qrupları aşağıdakılardır:

- | | |
|---------------------------------|---|
| - Hal (F, Cl, Br, I)-halogenlər | - C_6H_5 -fenil |
| - OH -hidroksil | -COOH -karboksil (turşu qrupu) |
| - OR -alkoksil | -COOR- akoksikarbonil (mürəkkəb efir qrupu) |

- NH₂ -amin
- NO₂ -nitro

- CONH₂ –amid
- N=O -nitroza



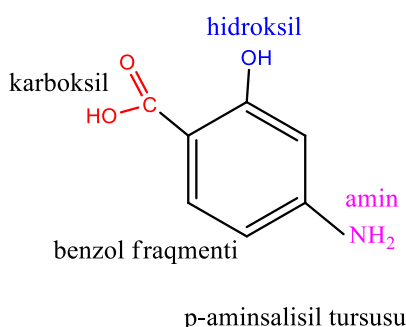
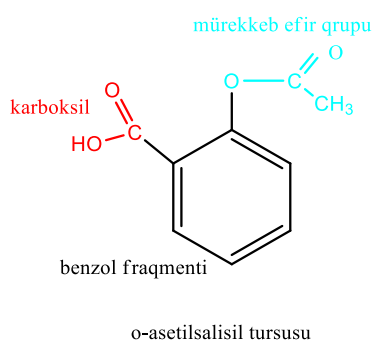
-SH -merkaptan

- CN -nitri

-CH=CH₂ vinil (etenil)

-C≡CH –etinil (alkinil)

Hər hansı bir mürekkəb quruluşlu üzvi birləşmənin dəqiq analizi zamanı ilk növbədə molekuldakı əsas karbohidrogen fraqmentini ayıraraq, funksional qrupları təyin etmək lazımdır.



1.1.6. Üzvi birləşmələrdə elektron effektləri

Məlum olduğu kimi, eyni növ atomlar arasında sadəcə kovalent σ -rabitə əmələ gəldikdə ümumiləşmiş elektron sıxlığı bu atomlardan heç birinə tərəf çüzi də olsa meyl etmir. Bu istiqamətlənmə rabitəni əmələ gətirən atomların elektromənfilikləri fərqli olduqda baş verir. Üzvi birləşmə molekulunun tərkibinə daxil olan atomlar elektromənfililiyinə görə fərqli olduğundan molekulda elektron sıxlığı bərabər paylanmır və odur ki, molekul adətən polyarlaşmış olur. Belə polyarlaşma iki cür olur: daimi və müvəqqəti polyarlaşma. Molekulun statik (normal) halında baş verən polyarlaşmaya daimi polyarlaşma, xarici polyarlaşdırıcının təsiri ilə yaranan polyarlaşmaya isə müvəqqəti polyarlaşma deyilir.

Üzvi birləşmələrdə aşağıdakı elektron effektləri vardır: induksiya (induktiv), hiperkonyuqasiya (δ , π -qoşulma, Natan-Beker effekti və ya ifrat qoşulma), mezomer və elektromer effektləri.

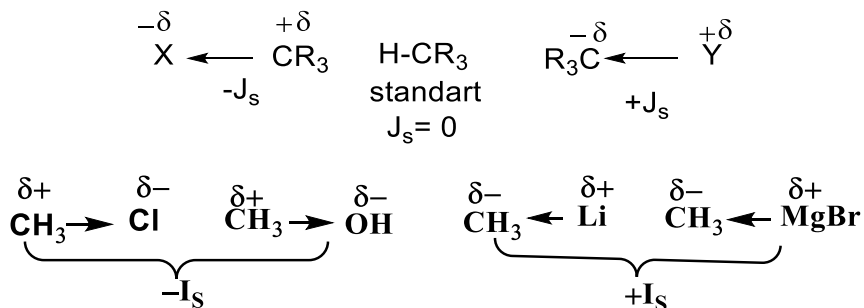
İnduksiya effekti. Üzvi birləşmələrdə bəzi rabitələr (məsələn, C-C rabitəsi) istisna olmaqla kovalent rabitəni əmələ gətirən atomlar elektromənfiliklərinə görə fərqləndiyindən elektron sürüşməsi nəticəsində rabitə polyarlaşır. Bu polyarlaşma qonşu karbon atomları arasında σ -rabitələr boyu ötürülür. Xarici təsir olmadan molekulda baş verən belə elektron sürüşməsini xarakterizə edən effektə induksiya effekti deyilir və J_s -lə işarələnir. İnduksiya effekti C-C rabitəsi boyu σ -elektronlarının sürüşməsi ilə xarakterizə olunur. Belə sürüşmə zamanı elektron bir atomun orbitalından digər atomun orbitalına keçmir, elektron yerdəyişməsi ancaq zəncir boyu bir atomdan digər atoma ötürülür. Effekt molekulun polyarlaşmasında, başqa sözlə molekulun daimi dipol momentinə malik olmasında özünü biruzə verir.

Deməli, **induksiya effekti kovalent rabitənin əmələ gəlməsində iştirak edən, elektromənfililiyi fərqli olan atomların hesabına yaranan σ -rabitəsinin elektronlarının yerdəyişməsinə deyilir.**

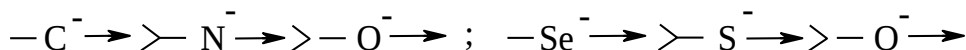
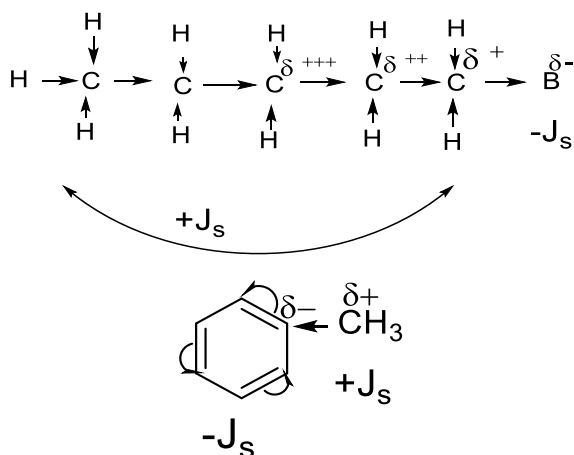
Müxtəlif atomların və ya atomlar qrupunun induksiya effektlərinin müqayisə etmək

məqsədlə yağ sırası C-H əlaqəsi hidrogen atomunun induksiya effekti şərti standart olaraq sıfır qəbul edilmişdir (əslində C-H rabitəsinin dipol momenti sıfıra bərabər olmayıb 0,3 D- təşkil edir).

Əgər hər hansı atom və ya atomlar qrupu elektronu hidrogenə nəzərən daha güclü çəkərsə onun yaratdığı effekt mənfi induksiya effekti hesab olunur və $-J_s$ -lə işarələnir; əgər belə çəkmə hidrogenə nəzərən zəifdirsə onda müsbət induksiya effekti kimi $+J_s$ -lə və düz xəttlə göstərilir (s - statik sözünün birinci hərfidir). Başqa sözlə ***σ*-rabitəsinin elektronlarını** özünə tərəf çəkən elektroakseptor qruplar mənfi induksiya effekti ($-J_s$ -effekti), ***σ*-rabitəsinin elektronlarını** gözündən itələyən **elektrodonor** qruplar müsbət induksiya effekti ($+J_s$ -effekti) əmələ gətirir:



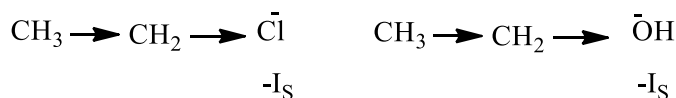
Effekt oxla və ya əmələ gələn yük hissələrini (δ) atomlar üzərində göstərməklə ifadə olunur. Elektronla yüklənən və onu verməyə hazır olan atom və ya atomlar qrupu $+J_s$ göstərir. Başqa sözlə elektrodonor əvəzləyicilər $+I_s$ effekt göstərir.



Bütün alkil qrupları və metal atomları $+J_s$ effekt göstərir və effektlərinin təsirinə görə onlar aşağıdakı sıra üzrə düzülür:

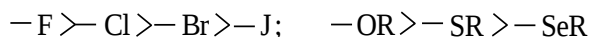


Elektronu özünə çəkən atom və ya atomlar qrupu $-J_s$ göstərir. Başqa sözlə elektroakseptor əvəzləyicilər $-I_s$ effekt göstərir.

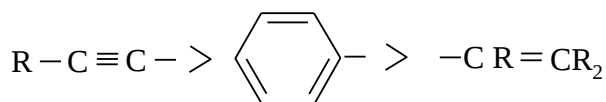


Dövri sistemdə atom nə qədər çox yuxarıda və sağda yerləşərsə onun $-J_s$ effekti də

yüksək olur:

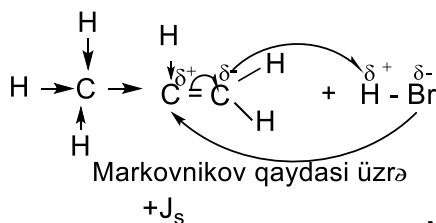


Bütün doymamış radikallar da $-J_s$ effektə malikdir:



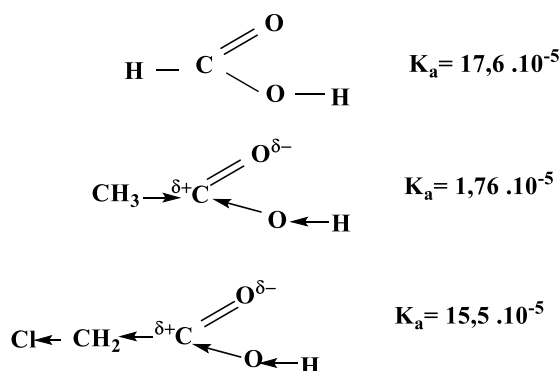
$-J_s$ effektə malik digər qruplar: OR_2 , NR_3 , NO_2 , $-CN$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-COOR$, $-OR$, $-COR$, $-CH_2Cl$, $-OH$, $-NH_2$, F , Cl , Br , J , C_6H_5 , CCl_3

$-I_s$ və $+I_s$ atom və ya atomlar qrupunun induksiya effekti doymamış üzvi birləşmələrin xassələrinə təsir göstərək qonşu π -rabitənin elektronlarını polyarlaşdırır.



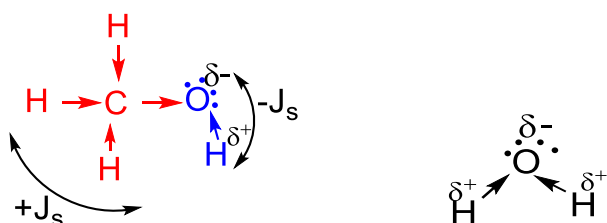
Markovnikov qaydasının əksinə

Bu təsiri daha çox karbon turşuları və onların törəmələri misalında izah etmək olar. Qarışqa turşusundan sirkə turşusuna keçildikdə turşuluq 10 dəfə azalır, sirkə turşusundan xlor sirkə turşusuna keçildikdə isə turşuluq əksinə təxminən həmin qədər artır:



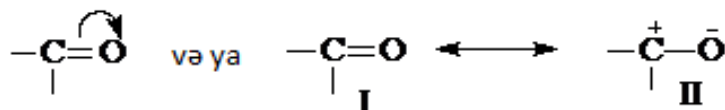
Bu göstərilənlər metil qrupunun müsbət, xlor atomunun isə güclü mənfi induksiya effektinə malik olması ilə izah olunur. Deməli, $+J_s$ effektli qruplar (alkil qrupları) turşuluğu azaldır və müsbət effekt çox olduqca turşuluqda azalır. $-J_s$ effekrli qruplar isə turşuluğu artırır və qrupun mənfi induksiya effekti nə qədər yüksək olarsa turşuluqda bir o qədər çox olar.

Metanol və su molekullarındakı O-H rabitələrin polyarlılığının fərqli olmasının səbəbi metil qrupunun müsbət induktiv effektidir. Su molekulundakı O-H rabitələrinin polyarlığı metanoldakı O-H rabitəsindən daha çoxdur.

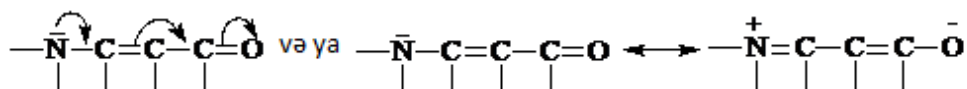


Mezomer effekt. Mezomer effekt və ya qoşulma effekti doymamış sistemlərdə p-elektronların paylanması nəticəsində yaranır. Mezomer effekt molekulda bir-biri ilə birbaşa əlaqədə olmayan atomların qarşılıqlı təsirinin nəticəsində elektron ötürülməsinə əsaslanır.

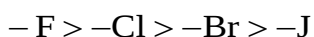
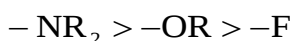
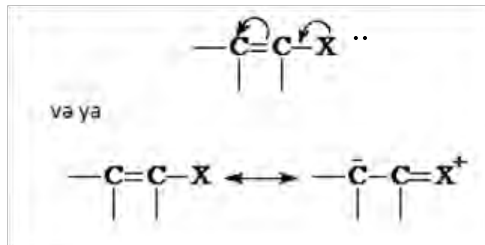
Mezomer effektin təsirindən molekulda elektron sıxlığının yenidən polyarlaşması baş verir. Bu effekt induksiya effektindən fərqli olaraq σ - rabitələr boyu deyil, bölünməmiş elektron cütləri n və π - elektron orbitallarının əlavə örtülməsi (qoşulması) yolu ilə baş verir. Beləliklə, mezomer effekt doymamış birləşmələrdə n- və π -elektronlarının sürüşməsini xarakterizə edir. Mezomer effekt M hərfi ilə işarə olunur, əyri oxla göstərilir, təsir istiqamətinə görə müsbət (+M) və mənfi (-M) mezomer effekt olmaqla iki tipə ayrılır. Effekt əyri oxla və ya hədd quruluşları arasında mezomerlik işarəsini ($\leftrightarrow$) qoymaqla göstərilir:



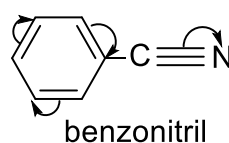
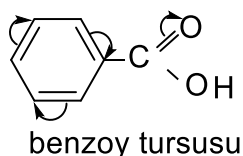
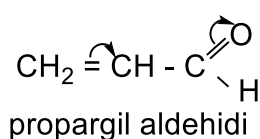
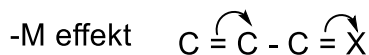
İkinci forma molekulun statik halında π -elektronların oksigenə doğru qismən sürüşməsini göstərir. n- və π -Elektronlarının belə sürüşməsi ilk dəfə Louri tərəfindən göstərilmişdir. O hesab edirdi ki, elektron sürüşməsi ancaq xarici təsirin nəticəsində baş verir. Elektron sürüşməsinin molekulun statik (normal) halında baş verə bilməsi fikri **İnqold** tərəfindən söylənilmişdir. n- və π -Elektronların belə sürüşməsinə mezomer effekti deyilir. Molekulda donor qrupu ilə bərabər qoşulmuş vəziyyətdə elektronu qəbul edə bilən qrup olduqda elektron sürüşməsi daha güclü olur. Bunu aşağıdakı misal üzərində göstərmək olar:



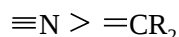
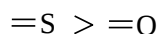
Əgər atom və ya atomlar qrupu elektronu verərsə (elektrodonor qruplar) onların göstərdiyi effekt müsbət mezomer effekt (+M) hesab olunur. Atomun elektromənfililiyi və ölçüsü artdıqca +M effekt azalır, +M effekt qruplar üzrə yuxarıdan aşağı, dövrlər üzrə soldan sağa zəifləyir.



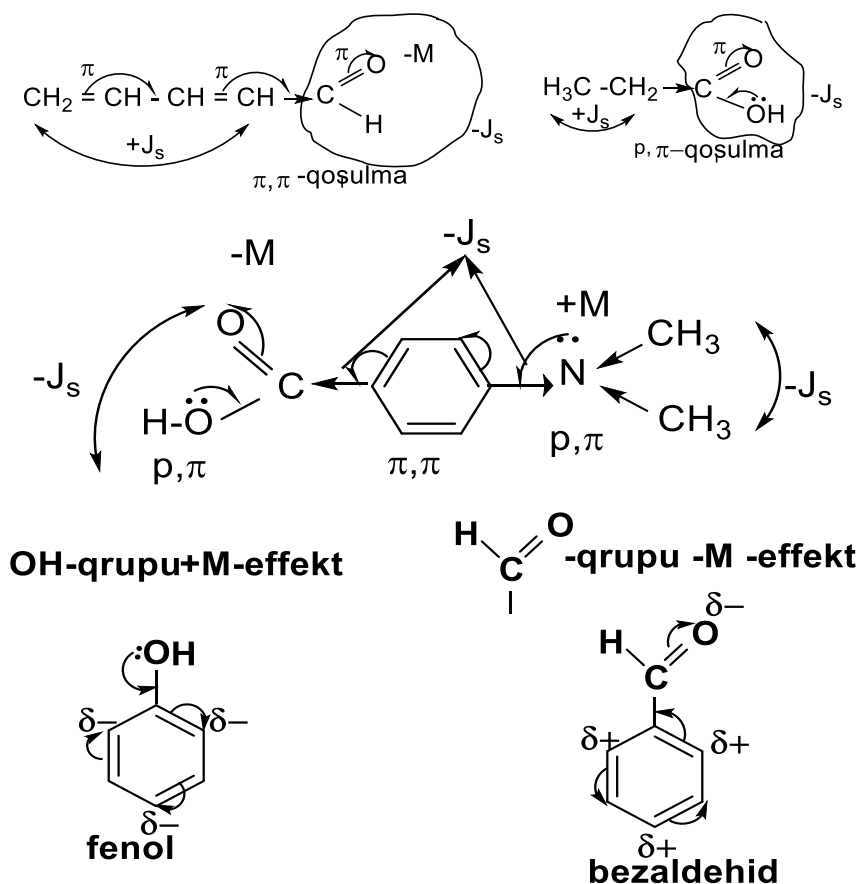
Əgər doymamış sistemlə əlaqəli atom və ya atomlar qrupu elektronu özünə tərəf çəkərsə (elektroakseptor qruplar) onların yaratdığı effekt mənfi mezomer effekt (-M) hesab olunur:



Atomun elektromənfililiyi və ölçüsü artdıqca -M effekt artır:



-M effektiv qruplar: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{OR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}=\text{O}$, COOR , $-\text{CONH}_2$



Elektronların mezomer sürüşməsi molekulun daxili enerjisi minimuma çatana qədər, yəni mezomer halının yaranmasına qədər davam edir. Molekulun mezomer halının yaranması üçün lazım olan elektron sürüşməsi dipolyar ionunu əmələ gətirən elektron sürüşməsinin 10%-i təşkil edir. İnduksiya effekti zamanı olduğu kimi mezomer effekti zamanı da elektron bir atomun orbitalından digər atomun orbitalına keçməyib, ancaq bir atomdan digər atoma doğru sürüşür.

Rezonans anlayışı (mezomeriya, qoşulma).

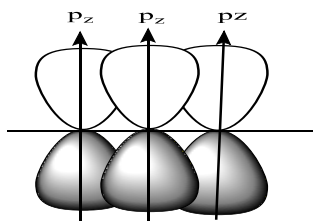
Bu anlayışları daha yaxşı anlamaq üçün *p*-orbitallardan ibarət sistemlər üçün aşağıdakı üç qayda tətbiq edilməlidir.

1. Hər bir *p*-orbital bütün qonşu **komplanar** atomların *p*-orbitalları ilə örtürülmə qabiliyyətinə malikdir.

Komplanarlıq dedikdə *p*-orbitalların simmetriya oxlarının paralelliyi və eyni müstəvidə yerləşməsi nəzərdə tutulur. Bütün komplanar atomları eyni müstəvidə yerləşir.

2. *p*-Elektron qonşu komplanar *p*-orbitallarında olan bir neçə digər *p*-elektron ilə öz spinini qismən kompensasiya edə bilər və spinin bir hissəsi kompensasiyasız qala bilər. Spinlərin qismən kompensasiyası parçalanmış π -rabitələrə uyğundur.

3. Eyni cüt *p*-elektronlar eyni vaxtda bir neçə π -əlaqə yarada bilər və bununla yanaşı atom *p*-orbitallarından birində qismən ayrılmamış cütlük xüsusiyyətlərinə malik ola bilər.



Allil sistemin üç orbitalinin üst-üstə düşməsinin diaqramı

Üç postulata rezonans, mezomeriya və elektron sistemlərin birləşməsi haqqında təsəvvürlər əsaslanır. Bu terminlər kimya ədəbiyyatında geniş yayılmışdır və müəyyən dərəcədə üst-üstə düşür.

Əgər sistemdə n-cüt elektron, p-orbital və π -rabitə varsa, mezomer effekti haqqında danışa bilərik. Mezomer effekti n, p və π - elektron sistemlərin qoşulmasıdır.

«Qoşulma» termini əvvəlcə tək və ikili əlaqələrin növbəli yerləşməsinə ifadə edirdi. Mezomer effekti (rezonans effekti), mezomeriya - bu ikiqat rabitə və ya p-orbitalların π -orbitallarının **qoşulmasıdır. Qoşulma** artdıqca rezonans effekti artır və sabitlik artır.

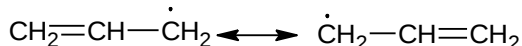
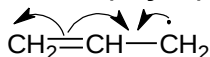
Eyni molekulun müxtəlif məhdud strukturları bu cür qarşılıqlı təsir və ya birləşmə nəticəsində - rezonans strukturlar və ya rezonans qurumları yaranır. Rezonans qoşulma iki halda izah edək fərqləndirirlər:

1. Qeyri polyar rezonans (qoşulaşma).

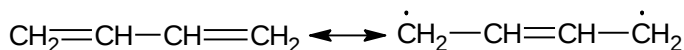
Ən sadədən başlayaq:



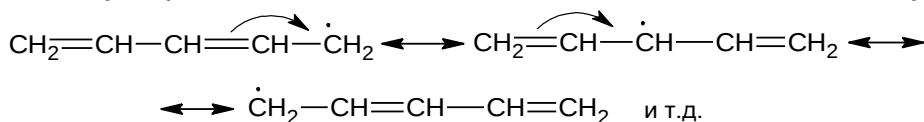
Burada (2-ci qaydaya görə) p-orbitalda pərakəndə olmayan elektronun π əlaqə (iki qat əlaqə) ilə rezonans qarşılıqlı əlaqəsi mümkündür:



Qeyri-polyar qoşulaşma bütün zəncirlərə sp^2 və ya sp halında karbon atomlarından ibarətdir. Məsələn, butadien:



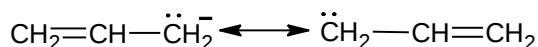
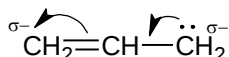
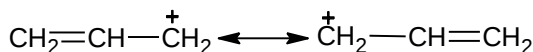
Tək sayda p-orbitaldan ibarət sistem allil sərbəst radikala bənzəyir:



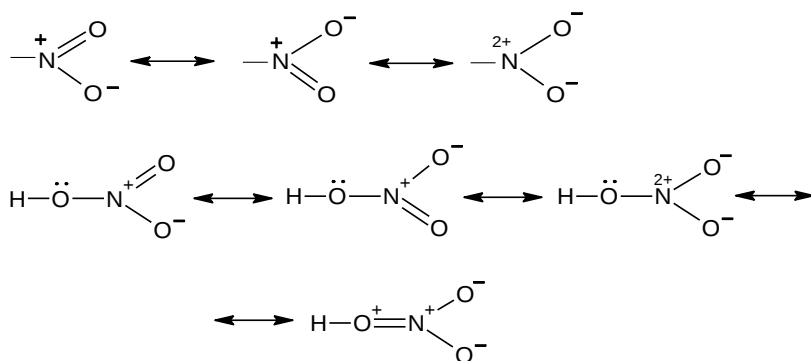
2. Polyar rezonansı.



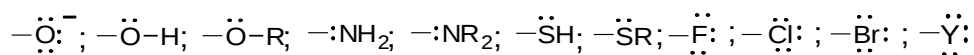
Rezonans enerji sabitləşməsi boş p-orbitalın və ya ayrılmamış elektron cütünün π -əlaqə ilə qarşılıqlı əlaqəsi ilə əlaqədardır (3-cü qaydaya görə):



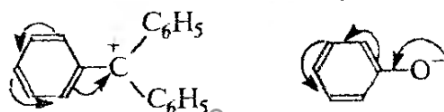
Akseptor əvəzedicilər (-R, -M, -C), donor (+ R, + M, + C) hallarında.



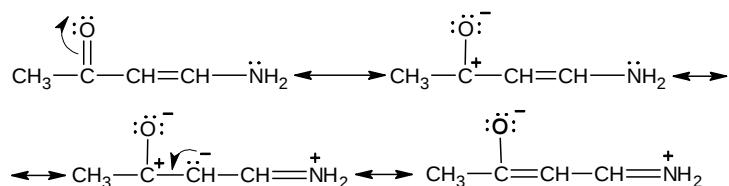
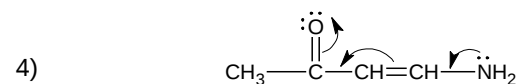
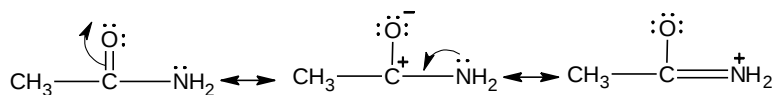
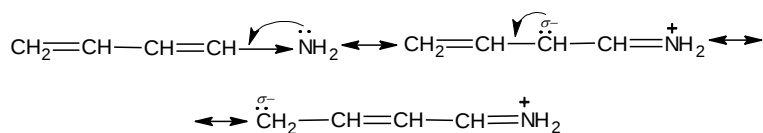
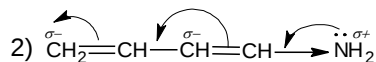
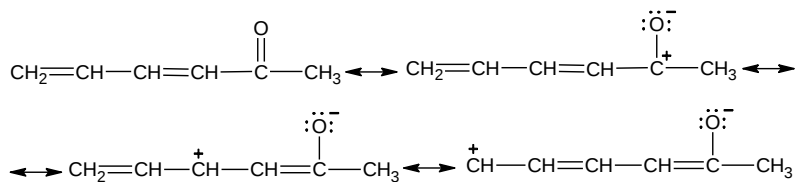
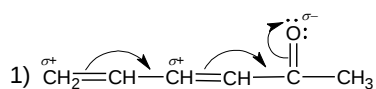
Donor + R, + M əvəzədiciləri birinci atomda ayrılmamış elektron cütlüyün olması ilə xarakterizə olunur.



Fenil qrupu həm elektrodonor, həm də elektroakseptor ola bilər. Məsələn, trifenilmetil kationda fenil radikalı donor kimi, fenoksid-ionda isə akseptor kimi xassə göstərir:



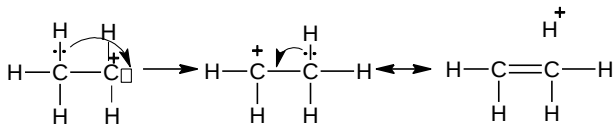
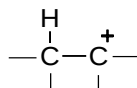
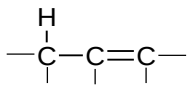
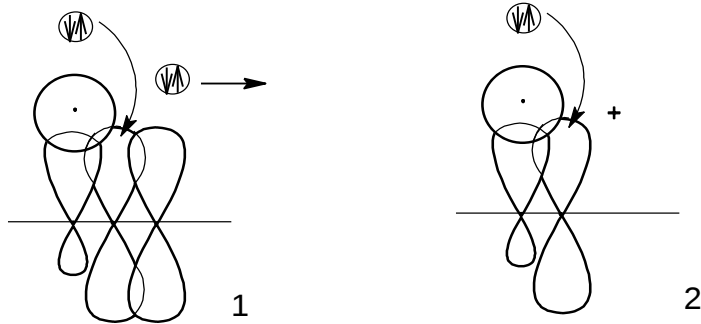
Bəzi nümunələrə baxaq:



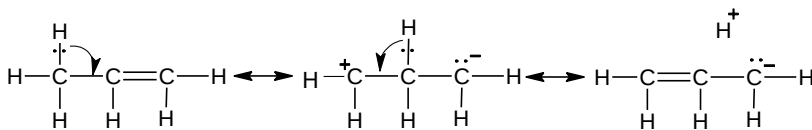
Hiperkonyugasiya və ya ifrat qoşulma effekti. (Natan və Beker effekti)

Əvvəllər p-orbitalların qoşulaşması ilə bağlı rezonans nümunələri nəzərdən keçirilirdi. Bəzi sistemlərdə σ -rabitələrin p-orbitallarla qoşulaşması mümkündür. .

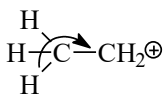
σ -p-Orbitalların bu cür qoşulaşması zəif α C-H rabitənin yaranmasına səbəb olur və qonşu metil qrupunun C-H σ -orbital əlaqələri ilə boş p-orbitalın bağlanması ilə izah olunur. Beləliklə molekulu sabitləşdirən spesifik rezonans qarşılıqlı təsirlərindən biri – hiperkonyugasiya **Hiperkonyugasiya və ya superqoşulma α -C-H-rabitənin elektronların qonşu p və π -orbitalların qoşulaşması deməkdir..**



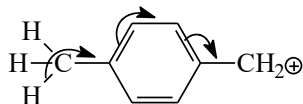
или



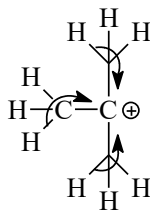
Hiperkonyugasiyanı əyilmiş oxlarla ifadə edir, məsələn:



этильный
катион

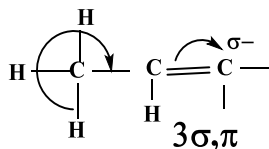


para-метилбензильный
катион



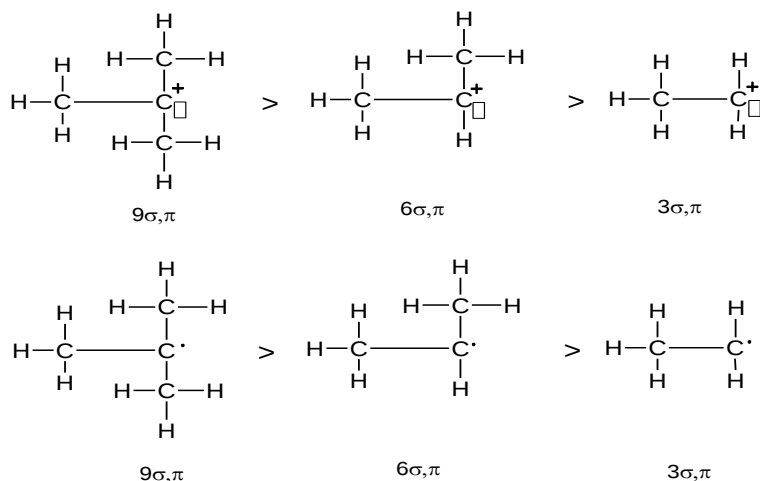
трет-бутильный
катион

Təsvir zamanı hiperkonyugasiyalar ən çox vahid elektron düsturlardan istifadə edirlər:

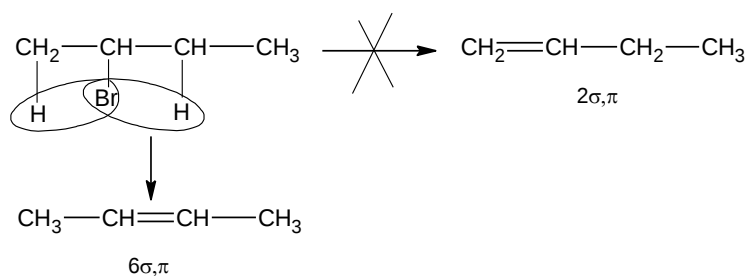


Nəticədə π -rabitəsi polyarlaşır

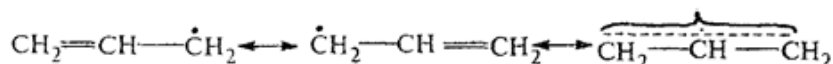
Sistemlərin stabilliyi:



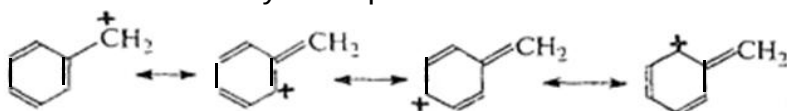
Nə qədər çox goşulma olarsa, o qədər sistem davamlıdır. Beləliklə üçlü sistemlər daha stabildi, nəinki birli və ikili.



Allil və benzil sistemləri:



+ M effekti hesabına o, üçlüdən daha stabildir. + M effektin miqdarının artması ilə bu hissəciklərin stabitliyi artır. Məsələn, benzil karbakation üçün π -elektronların iştirakı ilə bir neçə rezonans strukturu yazmaq olar.



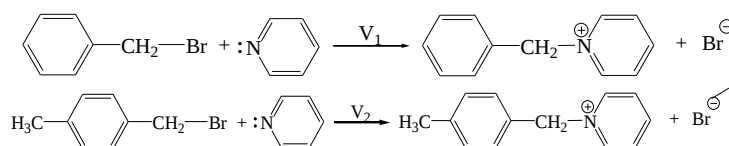
Buna görə onlar üçüncü və allil sistemlərə daha da sabitdirlər.

Hal-hazırda sübut edilmişdir ki, alkil qrupları bəzi proseslərdə təsirlərinə görə induktiv effekt zamanı göstərdiyi təsirlərinə uyğun olmayan sıra ilə düzülür.



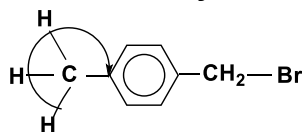
İlk olaraq Uellaid, C-H rabitələrinin σ -elektronlarının konyuqasiya mexanizmi boyunca sürüşməsinə təklif etmişdir və bu, CH_3 -radikalı ilə müqayisədə CH_3CH_2 -sərbəst radikalının daha sabit olduğunu izah edir.

Sonralar, Beyker və Natan bunun kimyəvi təsdiqini verərək, müəyyən etdilər ki, asetonun iştirakında benzilbromidə nisbətən para-metilbenzilbromid piridinlə reaksiyaya daha asan daxil olur:

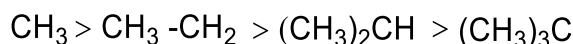


Verilmiş reaksiyaların sürətləri fərqlidir: $V_1 < V_2$.

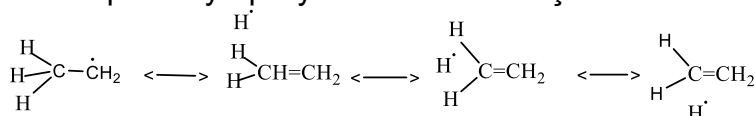
Natan və Beyker reaksiyaların süətlərinin fərqliliyini meril qrupundakı C-H σ -rabitələrinin elektronlarının aromatik nüvənin π -elektronları ilə qoşulması nəticəsində nukleofil əvəzləmənin fəallaşması ilə izah etmişlər. Deməli, reaksiyaların süətinin fərqli olmasına səbəb metil qrupunun C-H rabitəsinin elektronları aromatik nüvənin π -elektronları ilə qoşularaq brom atomunun əvəzlənməsini asanlaşdırmasıdır:



C-H σ -rabitələri olmayan alkil qrupları hiperkonyuqasiyada iştirak edə bilməməsi səbəbindən ifrat qoşulma mexanizmi təsirinə görə alkil radikalları induksiya effektinin əksi istiqamətində düzülür:



Hiperkonyukasiya effekti sərbəst radikalların davamlılığını izah etməyə imkan verir. Məlum olduğu kimi alkil sərbəst radikallarının stabilliyi karbon atomundakı tək elektronların delokallaşma dərəcəsindən asılıdır. Bu tək elektronların delokallaşmasında α -vəziyyətdəki C-H σ -rabitə elektronları hiperkonyuqasiya mexanizmi ilə iştirak edir.



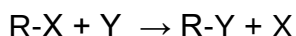
Deməli, sərbəst alkil radikalda α -vəziyyətindəki hidrogen atomları nə qədər çox olarsa, delokallaşmada bir o qədər effektiv olar və nəticə etibarilə belə sərbəst radikal daha davamlı olur. Sonralar alkil radikallarının belə təsirini **Natan - Beker effekti , ifrat qoşulma effekti , hiperkonyuqasiya və ya σ , π -qoşulma** adlandırıldı.

Üçlübutil radikalının mezomer effekti sıfıra bərabər olduğundan ($\mu=0$), onun stabilliyi də az olur.

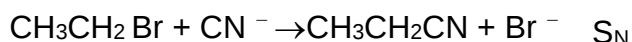
1.1.7. Üzvi reaksiyaların təsnifatı

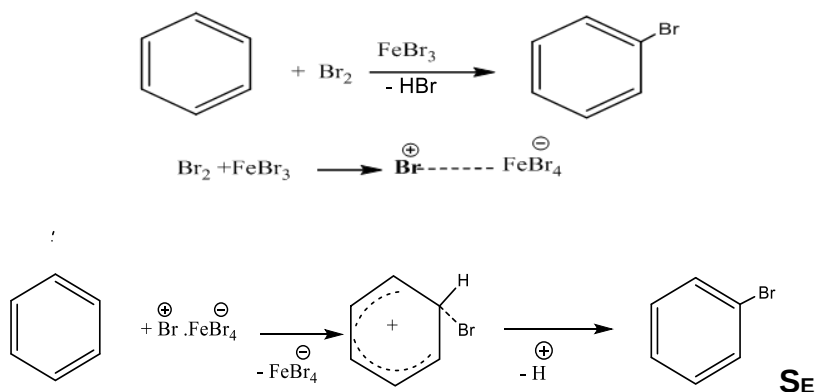
Üzvi birləşmələrdə əsasən aşağıdakı tip reaksiyalar müşahidə olunur: əvəzlənmə, birləşmə, ayrılma və yenidən qruplaşma.

Əvəzlənmə (Substitution) reaksiyası dedikdə bir qayda olaraq karbon atomu ilə əlaqəli hidrogen atomunun digər element atomu və ya atomlar qrupu ilə əvəzlənməsi başa düşülür. Ümumi halda isə əvəzlənmə dedikdə hər hansı element atomunun və yaxud atomlar qrupunun digər atom və ya funksional qrupla əvəzlənməsi nəzərdə tutulur:

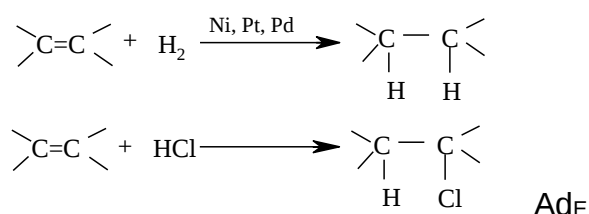


Sadəlik üçün reagentlərdən biri substrat digəri aktivləşdirilmiş reagent adlanır. Qaydaya əsasən substrat mürəkkəb molekul olmalıdır. Digər reagent isə çox vaxt qeyri-üzvi maddə olur. R-X substratdakı X qrupu gedən, Y isə daxil olan qrup adlanır.



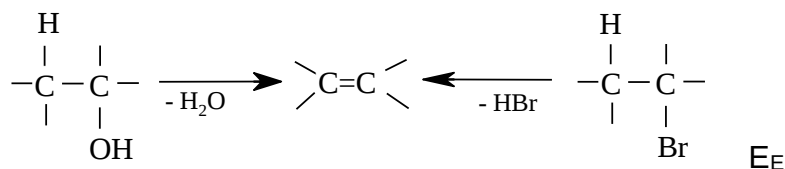


Birləşmə (Addition) reaksiyası: Bu tip reaksiyalarda substrat molekulunda olan iki qat (C=C),(C=O),(C=N) rabitələrə digər molekulların birləşməsi baş verir.

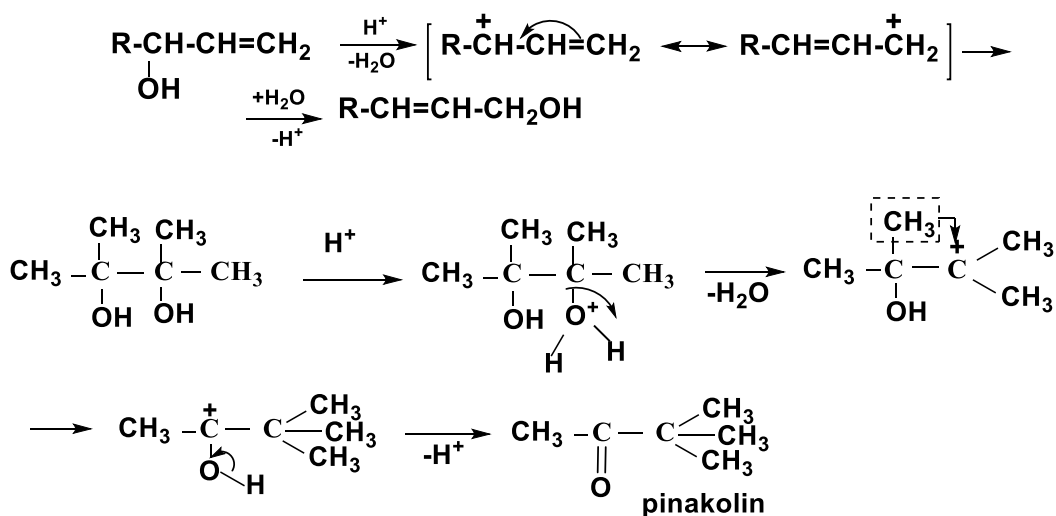


Belə reaksiyalar Ad_E-addition birləşmə və ya elektrophil birləşmə reaksiyaları adlanırlar.

Ayrılma (Elimination) reaksiyası mahiyyətə birləşmə reaksiyasının əksidir. Qonşu karbon atomlarından iki atomun və ya atomlar qrupunun ayrılması və nəticədə π- rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə gedən reaksiyalara ayrılma (eliminləşmə) reaksiyaları deyilir və E-hərfi ilə işarə olunur.



Yenidən qruplaşma və ya izomerləşmə (Rearrangement) reaksiyaları aralıq məhsul kimi əsasən karbokationun əmələ gəlməsi ilə funksional qrupun yerdəyişməsi və ya atom və atomlar qrupunun birbaşa yerdəyişməsi ilə gedən reaksiyalardır:

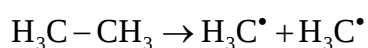
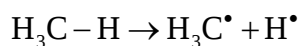
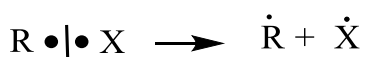


Üzvi reaksiyaları tipinə və mexanizminə görə aşağıdakı kimi təsnif edilir.

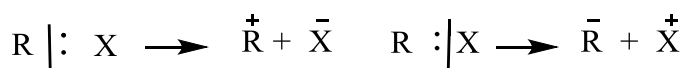
Reaksiyanın tipi	Reaksiyanın Mexanizmi		
	Sərbəst radikal	elektrofil	nukleofil
Əvəzləmə Substitution	S _R	S _E	S _N
Birləşmə Addition	Ad _R	Ad _E	Ad _N
Ayrılma Elimination	E _R	E _E	E _N
Yenidənqruplaşma Rearrangement	R _R	R _E	R _N

Mexanizmlərinə görə əvəzlənmə, birləşmə, ayrılma və yenidənqruplaşma reaksiyaları üç qrupa bölünür: nukleofil, elektrofil, radikal. Bu tip reaksiyaların mexanizmini fərqləndirən əsas əlamətlər rabitələrin qırılma xarakteri və həmlə edən reagentin təbiətidir. Kimyəvi rabitələr qırılmalarına görə homolitik və heterolitik ola bilər.

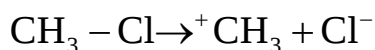
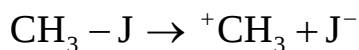
Rabitənin elektron cütünün bölünməsi nəticəsində iki radikalın əmələ gəlməsi ilə gedən qırılmaya homolitik qırılma deyilir. Homolitik qırılma qeyri-polyar və az polyar rabitəli molekullar üçün xarakterdir. Bu tip reaksiyalar radikal mexanizmi üzrə gedən reaksiyalar adlanır və S_R-ilə işarə olunur.



Müsbət və mənfi yüklü ionların əmələ gəlməsi ilə gedən qırılmaya heterolitik qırılma deyilir. Heterolitik qırılmaya çox polyar və asan polyarlaşan rabitəli molekullar məruz qalır.



R⁺ - karbo kation, R⁻ - karbo anion adlanır.



Reagentlər təbiətinə görə 3 qrupa bölünür: nukleofil, elektrofil və radikal reagentlər. Elektron verməklə və ya ümumiləşdirməklə reaksiyada iştirak edən reagentlərə nukleofil reagentlər deyilir:

$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{HO}^-, \text{RCOO}^-, \text{RNH}_2, -\text{NH}_2$ və.b.

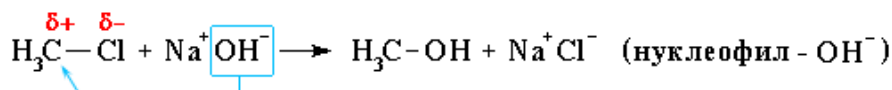
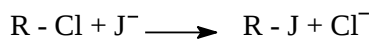
Elektron almaqla və ya qismən almaqla reaksiyada iştirak edən reagentlərə elektrofil reagentlər deyilir:

$\text{H}^+, \text{Br}^+, \text{Cl}^+, \text{NO}_2^+, \text{SO}_3, \text{SO}_3\text{H}^+, \text{BF}_3$ və.b.

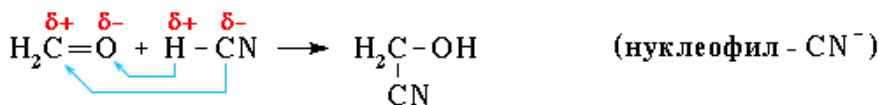
Nukleofil reagentin həmləsi ilə gedən əvəzlənməyə nukleofil əvəzlənmə deyilir:



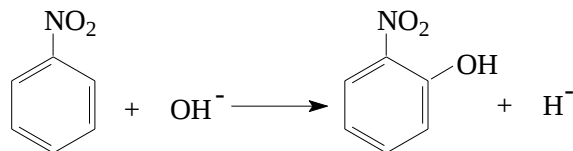
Nukleofil əvəzlənmə hidrogen atomunun deyil, başqa element atomunun digər atom və ya atomlar qrupu ilə əvəzlənməsi üçün xarakterdir:



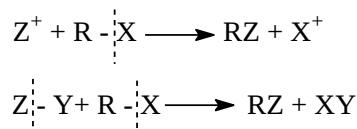
Nukleofil birləşmə reaksiyası:



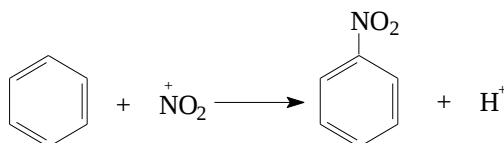
Lakin bəzi hallarda reaksiya hidrid ionunun əvəzlənməsi ilə də gedir:



Elektrofil reagentin həmləsi ilə gedən əvəzlənməyə elektrofil əvəzlənmə deyilir: S_E



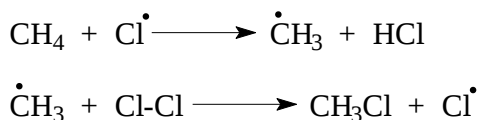
Elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarında daha çox hidrogen atomunun əvəzlənməsinə təsadüf edilir. Buna aromatik nüvədə gedən xarakter əvəzlənmə reaksiyaları misal ola bilər:



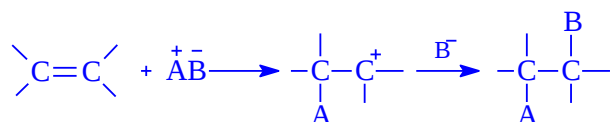
Radikalın həmləsi ilə gedən əvəzlənməyə radikal əvəzlənmə deyilir: S_R



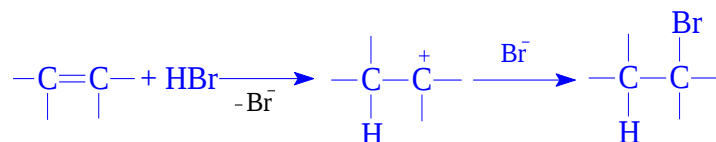
Nəzərə almaq lazımdır ki, bu halda reaksiya karbon atomu yanında birbaşa əvəzlənmə ilə getmir:



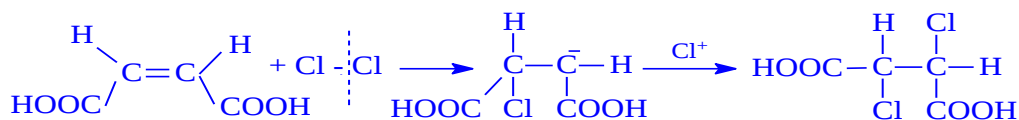
Müsbət yüklü ionun həmləsi ilə gedən birləşməyə elektrofil birləşmə reaksiyası deyilir:



İkiqat karbon-karbon rabitəsinə birləşmə əsasən elektrofil birləşmə mexanizmi ilə gedir:



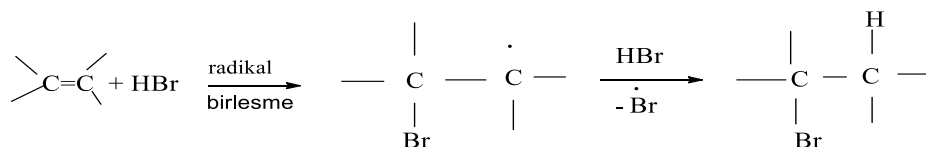
İkiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomlarının yanında elektrondonor əvəzləyicilər olduqda elektrofil birləşmə asanlaşır. Əvəzləyicilər elektronakseptor təbiətli olduqda elektrofil birləşmə çətinləşir, güclü elektronakseptor əvəzləyicilər isə reaksiyanın mənfi yüklü ionun həmləsi ilə, yəni onun nukleofil birləşmə kimi getməsinə səbəb olur:



Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, nukleofil birləşmə reaksiyaları karbon-karbon ikiqat rabitəsinə deyil, karbonil qrupuna ($>\text{C}=\text{O}$) daha xarakterdir:



Radikalın həmləsi ilə gedən birləşməyə radikal birləşmə reaksiyası deyilir.



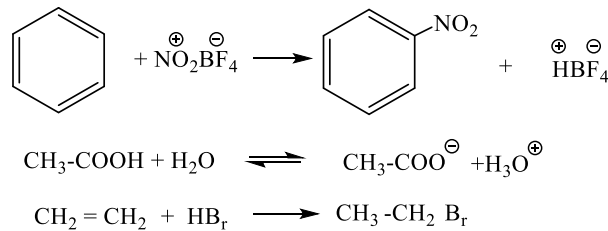
Aktivləşməyə görə təsnifat. Reaksiyalar reagentlərin aktivləşməsinə görə üç qrupa bölünür:

1.Qeyri-katalitik reaksiyalar

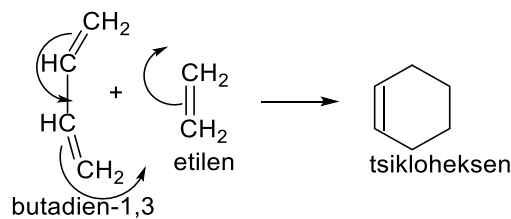
2.Katalitik reaksiyalar

3.Fotokimyəvi reaksiyalar.

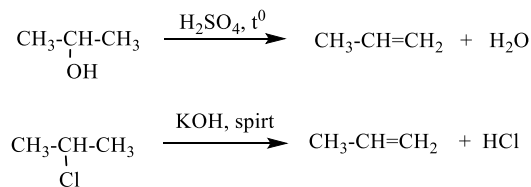
Qeyri-katalitik reaksiyalar katalizatorun iştirakı olmadan baş verən reaksiyalardır. Bu tip reaksiyalarda aktivləşdirici rolunu temperatur oynadığından onlara termiki reaksiyalar da deyilir.



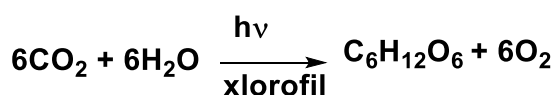
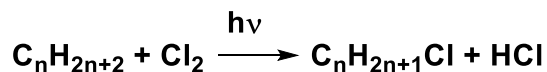
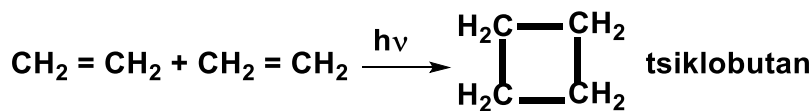
Sinxron reaksiya- (Dils-Alder reaksiyası) zamanı rabitələrin qırılması və yeni rabitələrin əmələ gəlməsi aralıq mərhələ olmadan eyni zamanda , yeni sinxron olaraq baş verir.



Katalitik reaksiya zamanı aktivləşdirici kimi müəyyən katalizatorun olması vacib şərtidir. Əgər,katalizator kimi turşudan istifadə olunarsa, bu turşu kataliz, əsas olduqda isə əsasi kataliz adlanır.

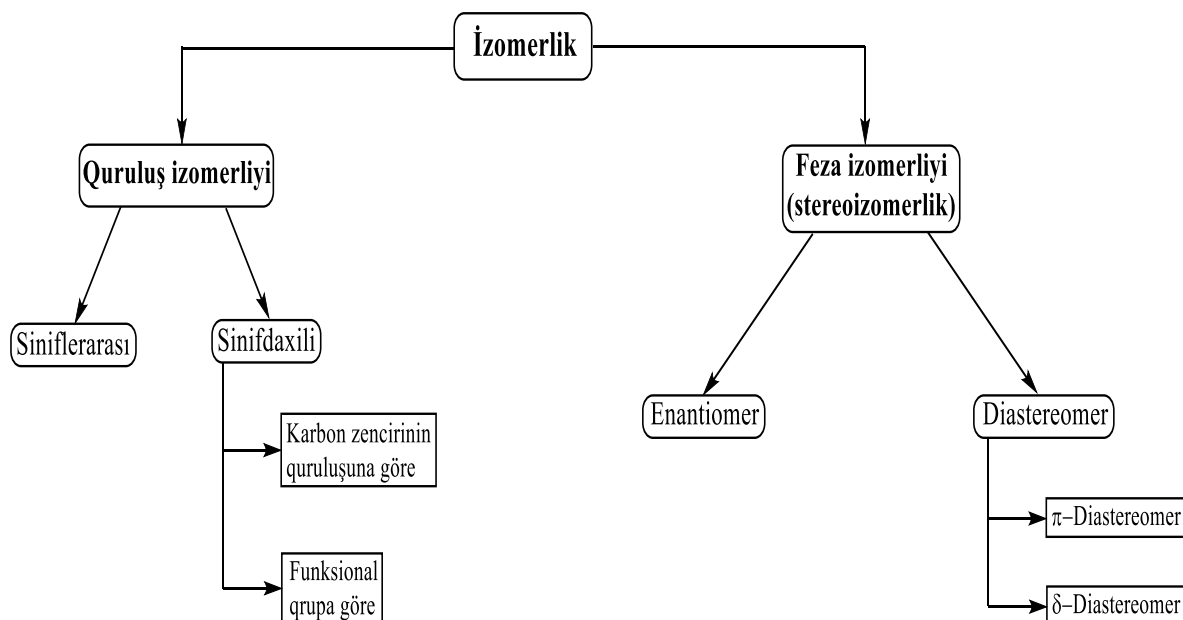


Fotokimyəvi reaksiyalarda aktivləşdirici kimi foton energisi($h\nu$) istifadə olunur. Etilenin dimerləşməsi fotokimyəvi reaksiya zamanı baş verir.



1.1.8.Üzvi molekulların stereokimyası haqqında qısa məlumat

Üzvi molekulların izomerliyini aşağıdakı sxem üzrə təsnif etmək olar.



Stereoizomerlər – Quruluş və molekul formulu eyni olub, lakin atomlarının fəzada yerləşməsinə görə fərqlənən birləşmələrdir. Nisbi davamlılıq mövqelərinə görə stereoizomerlər konfigurasiya və konformasiya olmaqla iki yerə bölünürlər.

Kimyəvi konfigurasiya termini, bir atomun, molekulun və ya ionun elektronlarının elektron qatlarında necə paylandığını təsvir edir. Bu, kimyəvi elementlərin və ya birləşmələrin xüsusiyyətlərini və davranışını müəyyən etməkdə mühüm rol oynayır.

Kimyəvi konfigurasiya, bir atomun nüvəsini əhatə edən elektronların müxtəlif enerji səviyyələrində və orbitallarda necə yerləşdiyini göstərir. Bu paylanma, elementin kimyəvi reaksiyalara girməyə meylliliyini, bağ əmələ gətirmə qabiliyyətini və ümumi xüsusiyyətlərini təyin edir. Kimyəvi konfigurasiya, elementlərin kimyəvi xassələrini anlamaq və kimyəvi reaksiyaları proqnozlaşdırmaq üçün əsas bir anlayışdır.

Kimyəvi konformasiya, molekulun üçölçülü quruluşunun zamanla dəyişməsidir, ancaq bu dəyişikliklər molekulun kimyəvi rabitələrini pozmur. Bu, molekulun müəyyən bir enerji vəziyyətindən başqa bir enerji vəziyyətinə keçməsi zamanı baş verir.

Məsələn, karbon-karbon təkqat rabitələri olan bir molekulda, təkqat rabitələr arasında dövrələnmə və ya konformasiya dəyişməsi baş verə bilər. Bu dəyişikliklər, molekulun "konformerləri" adlanır. Konformerlər, molekulun müəyyən bir molekulyar əlaqəsinin (məsələn, karbon-karbon rabitənin) rotasiyası ilə formalaşır və bu, molekulun geometrik quruluşunun dəyişməsinə səbəb olur.

Konformasiya dəyişiklikləri molekulun fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər, lakin kimyəvi reaksiya baş vermir. Bu növ dəyişikliklər adətən aşağı enerji ilə əlaqəlidir və molekul enerji sərf etmədən bir vəziyyətdən digərinə keçə bilər.

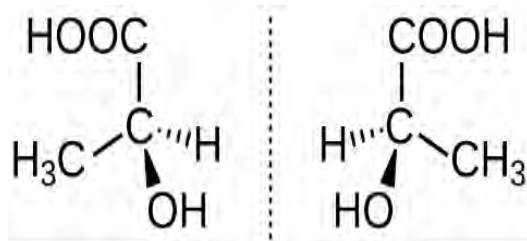
Bunu daha yaxşı anlamaq üçün, məsələn, etan molekulu yada salaq. Etan, karbon-karbon təkqat rabitəsi ilə əlaqəlidir və bu rabitələr müəyyən bir bucaqda dövrələnmə bilər, nəticədə fərqli konformasiya vəziyyətləri yaranır. Bu, etanın "konformerləri" adlanır.

Konfigurasiya izomerləri – müəyyən konfigurasiya davamlılığına malik, individual formada ayrılan və mövcud olan izomerlərdir. Hər bir konfigurasiya izomeri müəyyən fiziki-kimyəvi xarakter və xassəyə görə bir-birindən fərqlənən izomerlərdir.

Konformasiya stereoizomerləri (konformasiya) – molekulun ayrı-ayrı fraqmentlərinin sadə rabitə boyunca fırlanması nəticəsində yaranır. Konformasiya molekuldakı atom və atomlar qruplarının fəzada birlikdə çoxlu sayda dönməsi hesabına yaranır.

Simmetriya nöqteyi-nəzərdən stereoizomerlər enantiomerlər və diastereomerlərə bölünür.

Enantiomerlər (qədim yunanca ἐνάντιος "əks" + μέρος "ölçü, hissə") bir-birinin güzgü təsvirləri olan və fəzadada üst-üstə düşməyən cüt stereoizomerlərdir, onlar eyni quruluşa malikdirlər, lakin fərqli məkan oriyentasiyalarına malikdirlər.

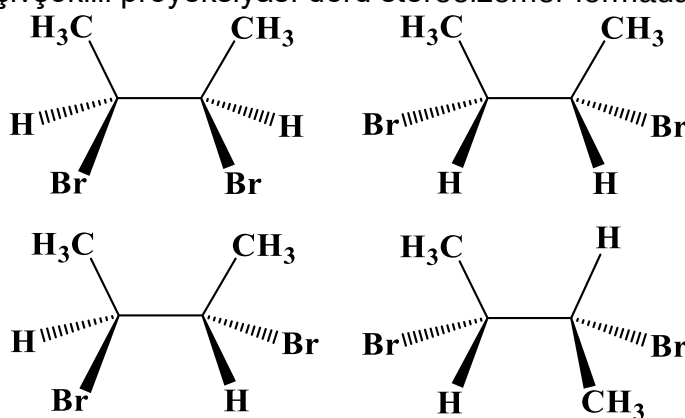


S-(+)-Süt turşusu (solda) və (R)-(-)-süd turşusu (sağda) bir-birinin fəzada üst-üstə düşməyən güzgü şəkilləridir.

Enantiomerlər – molekul və quruluş formulu eyni fəzada atomlarının yerləşməsinə görə fərqlənən və bir-birinin güzgü əksi olan stereoizomerlərdir.

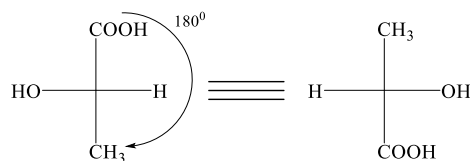
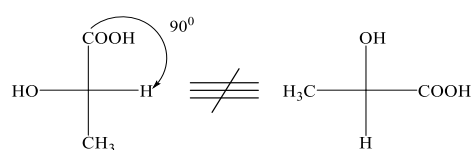
Diastereoisomerlər – iki stereoizomerlər bir-birinin güzgü əksi olmayıb, müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrə malik molekulardır.

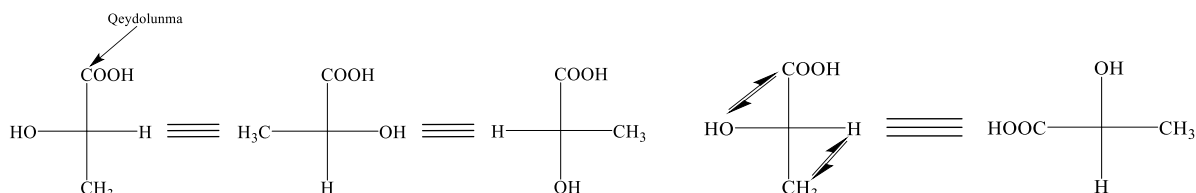
Üçölçülü çivşəkilli proeksiya ilə iki və daha çox asimmetrik karbon atomları olan molekulun şəklinin göstərilməsində geniş istifadə olunur. Əsas karbon zənciri şəkil müstəvisi üzərində yerləşdikdə molekul gizlənmiş konformasiya formasında olur. 2,3-dibrombutan molekulunun üçölçülü çivşəkilli proyeksiyası dörd stereoizomer formada olur:



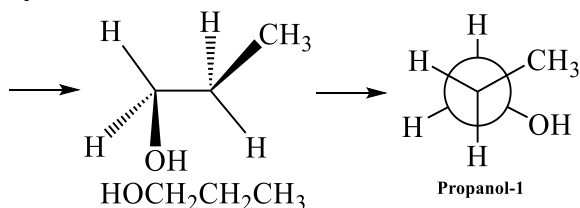
Fişer formulunda əvəzləyicilərin vəziyyətinin dəyişdirilməsi qaydaları:

1. Formul şəkil müstəvisi üzərində olmalıdır.
2. Formulu şəkil müstəvisində 90° döndərmək olmaz, bu halda quruluş dəyişir.
3. Formula şəkil müstəvisində 180° döndərildikdə quruluş dəyişmir.
4. Bir qrupa nəzəri digər üç qrupu saat əqrəbi istiqamətində və əksinə formalda fırlanması verilmiş şərait üçün qeyd olunur.
5. Proyeksiya formulunda istənilən qrup cüt sayda yerdəyişməyə məruz qalır.





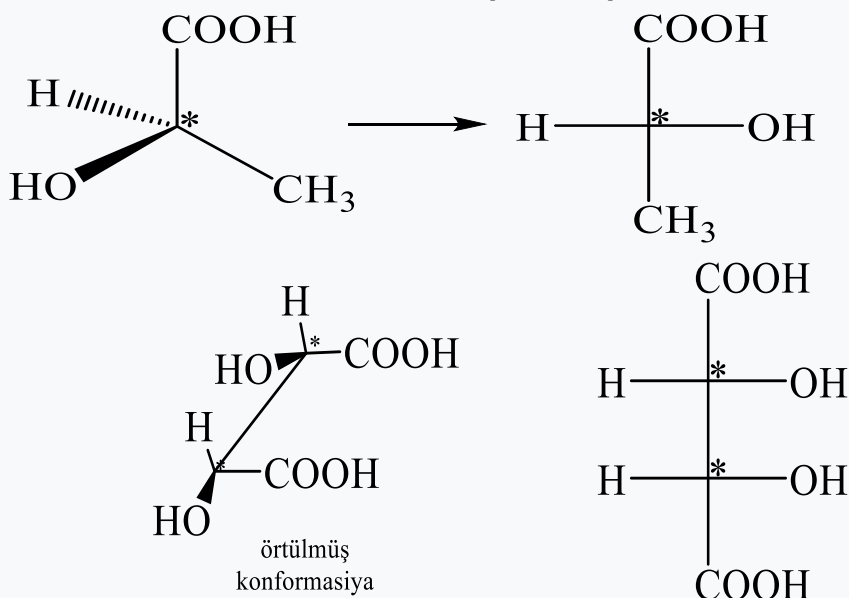
Nüymen proyeksiya formulu:



Bu proyeksiya molekulun ikikarbonlu fragmentlərini göstərmək üçün tətbiq olunur. Nüymen formulunu qurmaq üçün molekulda C-C rabitəsi boyunca baxılır və müşahidəçiyə yaxın karbon atomu nöqtə ilə (1), onun ətrafındakı atom və atomlar qrupu 120° bucaq altında olmaqla göstərilir. Nüymen proyeksiyası müxtəlif əvəzləyicilər arasında bucağın görünüşünü əks etdirir.

Fişer proyeksiya formulunu yazmaq üçün əsas qaydalar:

1. Molekul elə istiqamətlənib ki, əsas karbon zənciri şaquli yerləşsin və IUPAC nomenklaturasına uyğun olaraq daha aşağı nömrə və birləşmənin adı olan qrup yuxarıda olsun.
2. Xiral mərkəzə şaquli xətlərlə birləşən əvəzedicilər şəkil müstəvisinin arxasında (müşahidəçidən uzağa yönəldilmiş), xiral mərkəzə üfüqi xətlərlə bağlanmış əvəzedicilər isə şəkil müstəvisinin qarşısındadır (müşahidəçiyə tərəf)
3. Asimmetrik karbon atomu üfüqi və şaquli xətlərin kəsişmə nöqtəsi ilə təyin olunur.

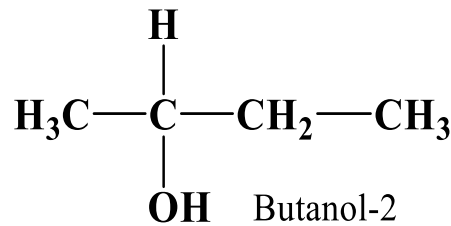


Xirallıq. R,S-stereokimyəvi nomenklatura

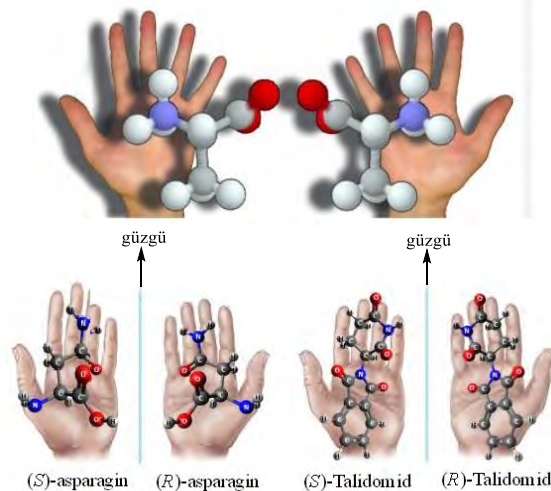
Kimya və Biologiyada "Xiral" (Chiral)- bir molekulun və ya obyektin özünün güzgü əksi ilə üst-üstə düşməməsi deməkdir. Bu, insanların sağ və sol əli kimi bir anlayışdır – forma baxımından oxşardılar, amma birini o birinin üzərinə qoyduqda tam uyğun gəlməzlər.

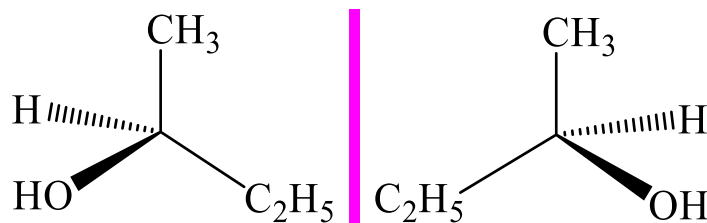
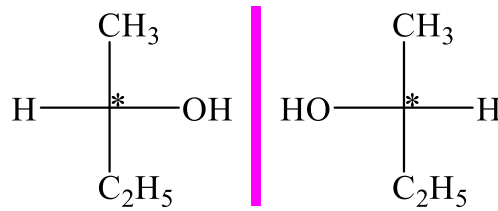
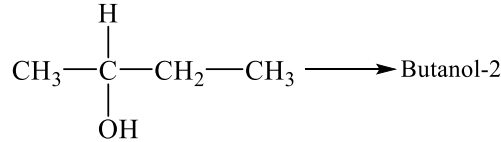
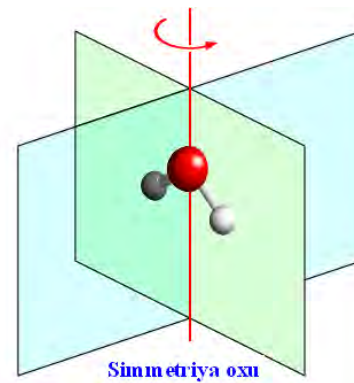
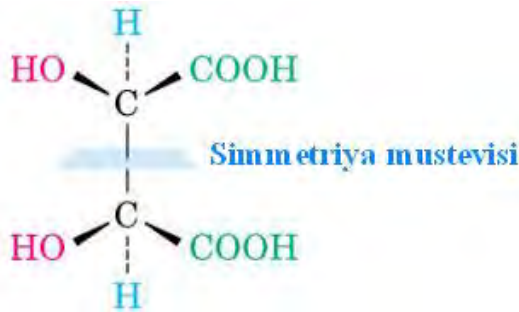
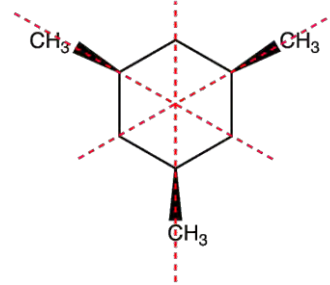
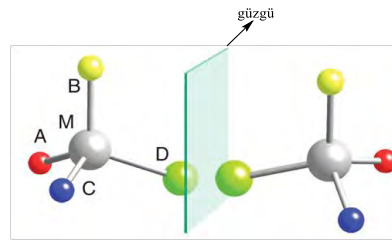
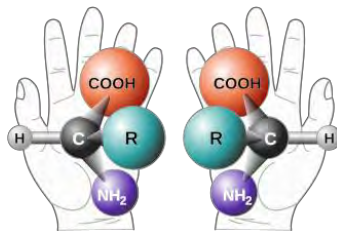
Xiral molekullar adətən karbon atomuna bağlanmış dörd fərqli qrupa malik olur (buna xiral mərkəz deyilir). Bu cür molekulların güzgü əkslərinə enantiomer deyilir və onlar eyni kimyəvi formulaya malik olsalar da, orqanizmdə və ya kimyəvi reaksiyada fərqli davranış göstərə bilirlər. Misal: L-amin turşuları və D-amin turşuları – bədən yalnız L-formasını istifadə edir.

Bütün əşyaları onlardakı simmetriya elementlərinə görə xiral və axiral olmaqla iki qrupa bölmək olar. Xirallıq ingiliscə "chirality" - ələ məxsusdur. Xeyros (*cheir*) yunan sözüdür - "əl" deməkdir. Xiral molekul dedikdə öz güzgü əksi ilə üst-üstə düşməyən molekul nəzərdə tutulur. Axiral molekul isə güzgü əksləri ilə uyğunluq təşkil edirlər. Molekulun xiral olmasına səbəb ondakı xiral atomun, yəni xiral mərkəzin olmasıdır. Molekulun xiral mərkəzi dedikdə adətən atomun (məsələn, karbon) dörd müxtəlif atom və ya atomlar qrupu (əvəzləyicilər) ilə rabitə yaratmasıdır. Bu atom asimmetrik atom və ya stereomərkəz adlanır.



Xiral cisimlərdə simmetriya mərkəzi, simmetriya müstəvisi və simmetriya oxu olmur. Deməli, xiral molekullar disimmetrikdirlər.





Bu izomerlər bir-birinin güzgülü əksidirlər və enantiomerlər adlanırlar. Enantiomerlərin bir çox fiziki və kimyəvi xassələri eyni olur. Lakin, onlar polarlaşmış işıqla və xiral reagentlərlə qarşılıqlı təsirdə olduqda müxtəlif xassə göstərir. Enantiomerlər optiki aktivdirlər. Onlar polarlaşmış işıq müstəvisini müəyyən bucaq altında fırladırlar. Optiki fırlanmanın ölçü vahidi dərəcə ilə ölçülür, α -ilə göstərilir və müşahidə olunan optiki dönmə dərəcəsi adlanır. Optiki aktiv molekullar asimmetrik olduğundan məhlulda polarizasiya müstəvisini döndərmək

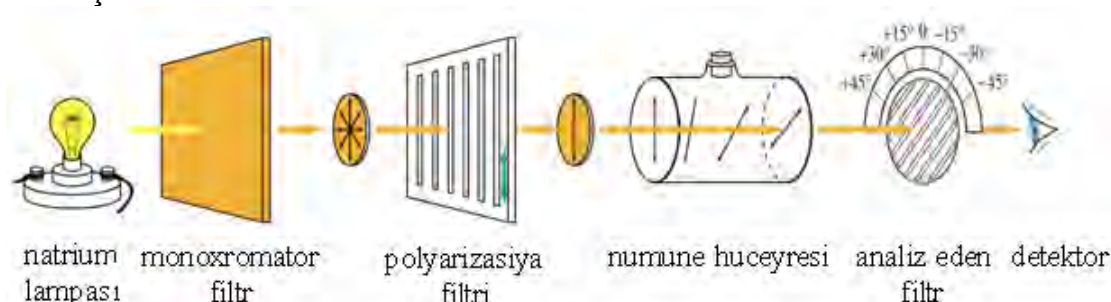
qabiliyyətinə malikdirlər. Dönmə dərəcəsi adətən 20-30° həddində sola və ya sağa doğru yönlənmə zamanı qeydə alınır. Bəzən dönmə dərəcəsi 20°-dən az və 30°-dən çox olur. Təmiz stereoisomerlərdən işıq əmələ gələn polarizasiya müstəvisi bucağının qiyməti $[\alpha]_D^{25C}$ - simvolu ilə işarə olunur. Bəzi ədəbiyyatlarda $[\alpha]_D^t$ - kimidə göstərilir. Bu xüsusi fırlanma işarəsi dönmə dərəcəsi polyarimetrdəki məhlulun q/ml ilə məhlulun qatılığı və məhluldan keçən işığın dm-lə ölçülən uzunluğundan alınan qiymətlə ifadə olunur. Adətən xüsusi fırlanma aşağıdakı tənliklə müəyyən olunur.

$$[\alpha]_D^t = 100\alpha/lC \text{ və ya } [\alpha]_D^t = 100\alpha/lC$$

D-istifadə olunan işıq dalğasının natrium spektrində D xətti üzrə uzunluğunu ifadə edir və adətən göstərilir.

t – temperatur , l – küvetin ölçüsü , c – qatılıq

Polyarimetrimin iş sxemi:



Enantiomerlərdə xüsusi dönmə bucağının qiyməti eyni olur. Lakin fırlanma istiqamətləri bir-birinin əksinə olduğundan onlara optiki izomerlər deyilir.

Polyarlaşmış işıq müstəvisini müşahidəçiyə nəzərən saat əqrəbi istiqamətinə fırladan enantiomerlər sağa fırladan (+), saat ərəbinin əksinə fırladanlara isə sola fırladan (-) enantiomerlər adlanır.

İki enantiomerin bərabər miqdarda qarışığı rasemik qarışıq və ya rasemat adlanır. Rasematlar optiki aktivliyə malik olmur və onlar ($\pm$) ilə işarə edilir. Rasemik qarışıqlar enantiomerlərdən fərqli fiziki xassə göstərir.

Rasematların ayrılma üsulları:

- şəffaf (hamar) formalı kristalların mexaniki ayrılması;
- diastereomerlərə köçürülmə və ayrılma;
- xiral mühitdə xromatografiya;
- biokimyəvi üsullar

I.1.9. Stereokimyəvi R, S – nomenklatura

Absalyut (həqiqi) konfigurasiya – xiral mərkəz ətrafında atom və ya atomlar qrupunun üçölçülü yerləşməsidir. Xiral molekullara asimmetrik karbon atomunun həqiqi konfigurasiyası R,S-sistemi əsasında təyin olunur. Bu təklif 1951-ci ildə R.Kan, K.İnqold və V.Preloq tərəfindən verilmişdir.

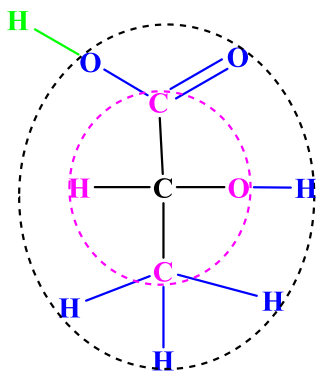
R-restus - sağ, **S-sinister** - sol - mənasını verir. Hər hansı xiral mərkəzin konfigurasiyasını göstərmək üçün müəyyən olunmuş şərtlərin yerinə yetirilməsinə ardıcıl olaraq əməl etmək lazımdır:

1. Xiral mərkəz ətrafında əvəzləyicilərin böyüklük qaydasının təyin edilməsi:

"Əvəzləyici" - dedikdə xiral mərkəz, oxu və müstəvisi ilə bilavasitə birləşmiş istənilən atom və ya atomlar qrupu başa düşülür.

2. Böyüklük qaydasına üzrə yerləşmiş əvəzləyicilər ardıcılığının sağ və sol istiqamətləri üçün simvolun təyin edilməsi.

Əvəzləyicilərin böyüklük qaydasını təyin etmək üçün müəlliflər asimmetrik atomla bilavasitə birləşmiş elementlərin atom nömrələrini (atom kütləsini yox) seçmişlər. Dövri sistemdə sıra nömrəsi böyük olan atom böyük qəbul olunur. Asimmetrik atomla bilavasitə birləşmiş bəzi atomlar identik olduqda, böyüklük ikinci, üçüncü və digər qatlardakı elementlərin atom nömrələrindən istifadə edilir. Liqandların ən kiçiyi rabitəyə girməmiş elektron cütü hesab edilir. Daha çox yayılmış liqandlar üçün aşağıdakı böyüklük qaydası verilir:



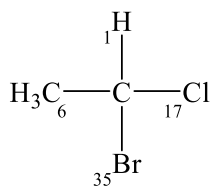
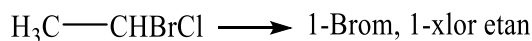
Süd turşusu molekulunda böyüklük qaydasının təyin edilməsini nəzərdən keçirək.

Asimmetrik karbon atomu ilə bilavasitə birləşmiş olan O, C, C, H atomları birinci qatı təşkil edir. Bu qatda ən böyük qrup –OH, ən kici isə hidrogen atomudur. Birinci təbəqəyə görə ikinci və üçüncü yeri təyin etmək olmur, çünki ${}^6\text{C}$ və ${}^6\text{C}$ atomları bir-biri ilə identikdir. İkinci qatda isə O-atomu ikiqat rabitəlidir. Deməli, karboksil qrupu 2-ci qrup, CH_3 isə 3-cü qrup olmalıdır. Ardıcılıq aşağıdakı kimidir:

$$\text{O} \times 2 + \text{O} = 8 \times 2 + 8 = 24$$

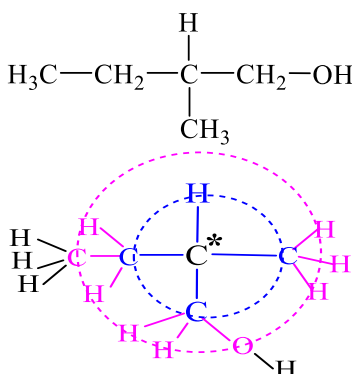
$$\text{H} + \text{H} + \text{H} = 1 + 1 + 1 = 3$$

$$\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$$

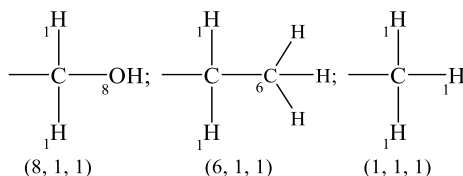


$$\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$$

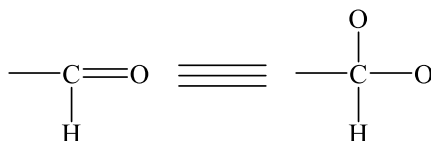
2-Metil butanol-1 molekulu misalında xiral mərkəz ətrafında 2-ci, 3-cü və digər qatlarda böyüklük qaydasını tətbiq edək.

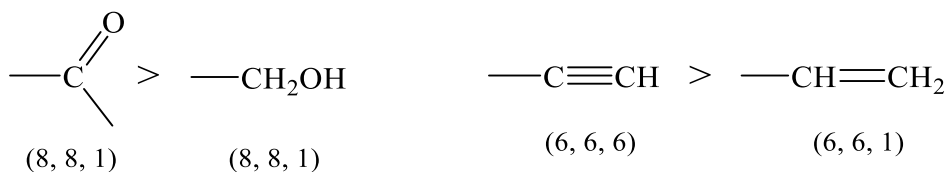


$$\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H}$$

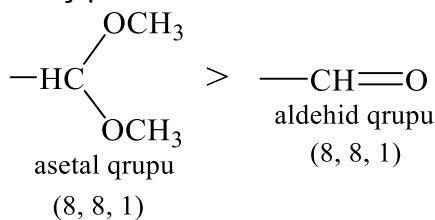


Əgər, sonrakı qatlardakı atom ikiqat və üçqat rabitədirsə, onda həmin atom iki və üç rabitə kimi qəbul olunur.





Real mövcud qruplar iki- və üçqat rabitəli atomlardan böyük hesab olunur.



R-konfigurasiyalı əvəzləyici S-konfigurasiyadandən böyükdür.

R- > S-

İzotoplardan kütlə ədədi çox olan izotop böyükdür.

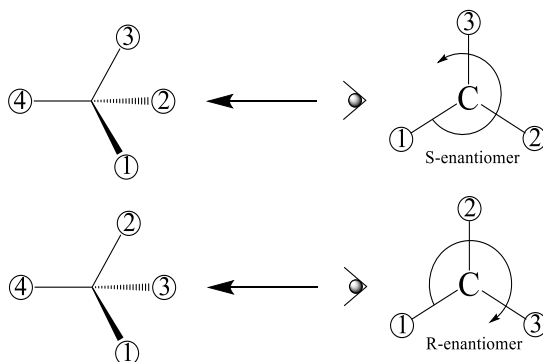
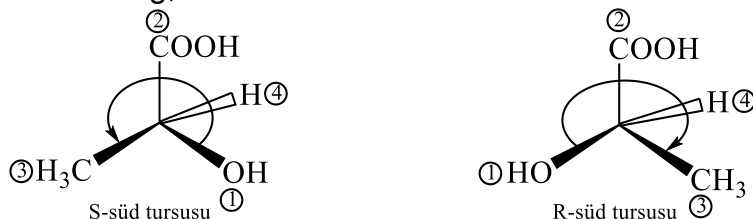


Böyüklüyün azalma sırası 1→2→3→4 istiqamətində qəbul olunur.

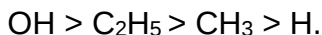
Xiral mərkəzin ətrafındakı əvəzləyicilərin böyüklük qaydası məlum olduğdan sonra Kan-İnqold-Preloqa görə molekulun modelini elə qaydada yerləşdirirlər ki, ən kiçik əvəzləyici tetraedrin müşahidəçidən əks tərəfə çevrilmiş təpəsində olsun. Sonra tetraedrin müşahidəçiyə tərəf çevrilmiş hissəsindəki üç əvəzləyici arasında böyükdən kiçiyə tərəf (sükan qaydası) düşmə qaydası təyin edilir.

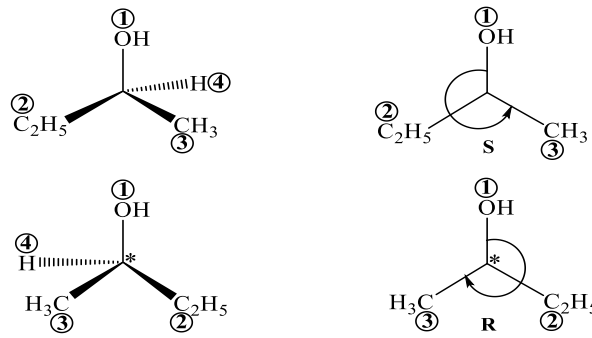
Sonuncu, saat əqrəbi istiqamətində olarsa, R-ışarəsi (R-hərfinin yuxarı hissəsi yazılan zaman olduğu kimi), saat əqrəbinin əksinə olduqda isə S-ışarəsi (S-hərfinin yuxarı hissəsi yazılan zaman olduğu kimi) qəbul edilir.

Latın dilində Restus - sağ, Sinister - sol mənasını verir.

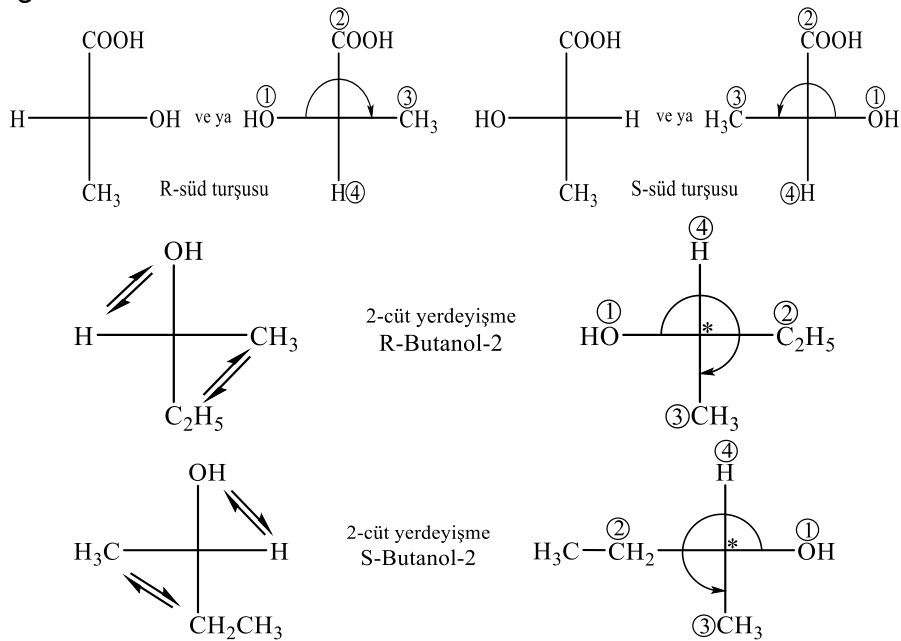


Butanol-2 xiral molekulunda birinci qatda böyüklük qaydası:





R, S-İşarələnməyə görə proyeksiya formulunu adlandırmaq üçün müəlliflər belə təklif etmişlər ki, cüt sayda yerdəyişmələr aparmaqla (bu zaman formulun stereokimyəvi mahiyyəti dəyişmir) əvəzləyiciləri elə yerləşdirmək lazımdır ki, kiçik əvəzləyici (adətən hidrogen) proyeksiya formulunun şaquli hissəsində yerləşmiş olsun. Onda, qalan üç əvəzləyicinin saat əqrəbi istiqamətində düşən böyüklük qaydası R-ışarəsinə, saat əqrəbinin əksinə olan isə S-ışarəsinə uyğun gəlir.



Müəlliflərin, əvvəllər istifadə edilmiş D- və L- işarələrindən fərqli olaraq, R- və S- işarələrinin seçilməsində əsas məqsəd onların arasındakı fərqi göstərməkdən ibarətdir. Məsələn, D- və L-ışarələri D- və L-qliserin aldehydindəki konfiqurasiya ilə identifikasiya göstərdiyi halda, R- və S-ışarələri istənilən molekulun asimmetrik atomunun mütləq konfiqurasiyasını göstərir. Bu işarələr birləşmənin sistemətiq ümumi adının əvvəlində aid olduqları asimmetrik atomun sıra nömrəsinin yanında yazılır.

Bəzən xirallığı molekulun spiral fəza vəziyyətinin nəticəsi kimi nəzərdən keçirmək daha yaxşıdır və hətta zəruridir; bu halda sağa tərəf istiqamətlənmiş spiral plyus (+), sola tərəf istiqamətlənmiş isə minus (-) işarələri ilə göstərilir. Bu işarələrin R- və S-ışarələrindən fərqli göstərilməsinin səbəbi, konfiqurasiya işarələri (R, S) və ya spirallıq işarələri (+, -) ilə təsvir edilə bilən modellərin nəzərdən keçirilməsini bilavasitə göstərməkdən ibarətdir.

– Üzvi kimyada çox istifadə edilən α , β -ışarələrinin stereokimyəvi mənasını araşdırmaq lazımdır. Karbohidratlar kimyasında bu işarələr birinci karbon atomundakı hidrogendən fərqli əvəzləyicinin (-OH qrupu) vəziyyətini göstərir. Ümumi halda belə qəbul olunur ki, α -konfiqurasiya, D- və L-sterik sıraya mənsubiyyəti təyin edən karbon atomunun (yəni sıra nömrəsi ən böyük olan asimmetrik atomun) konfiqurasiyası ilə identik konfiqurasiyadır, β - isə onun əks konfiqurasiyasıdır.

Deyilənləri aşağıdakı qaydalarla ümumiləşdirmək olar.

Fişer formulunun proyeksiyasını göstərmək üçün aşağıdakı qaydalara əməl etmək lazımdır:

1. Əsas karbon zənciri şaquli vəziyyətdə olmalıdır. Yuxarı hissədə beynəlxalq nomenklatura ilə nömrələnmənin kiçik sayı olmalıdır.
2. Xiral atoma birləşmiş əvəzləyicilər üfüqi vəziyyətdə olmalıdır.
3. Şaquli vəziyyətdə yerləşən əvəzləyicilər şəkil müstəvisinin arxasında (müşahidəçidən uzaqda), üfüqi vəziyyətdə yerləşən əvəzləyicilər isə şəkil müstəvisinin önündə (müşahidəçiyə tərəf) yerləşməlidir.
4. Asimmetrik karbon atomu nöqtə ilə göstərilir və üfüqi və şaquli xəttlərin kəsişmə nöqtəsində olur.
5. Oxun yaxın ucu və müstəvinin yaxın tərəfi daha uzaqdakına nisbətən üstünlüyə malikdir;
6. Atom nömrəsi böyük olan atom digərindən üstün sayılır;
7. İzotoplardan böyük atom kütləsinə malik atom o birisindən üstündür;
8. Seqsis seqtransdan üstündür;
9. Konformasiyaların böyüklüyü: P(t) : M(-)

$$\begin{array}{lll} S, S > R, S & S, P > R, P & P, S > M, S \\ R, R > S, R & R, M > S, M & M, R > P, R \end{array}$$
10. R > S; M > P

I.1.10. D, L-nomenklatura

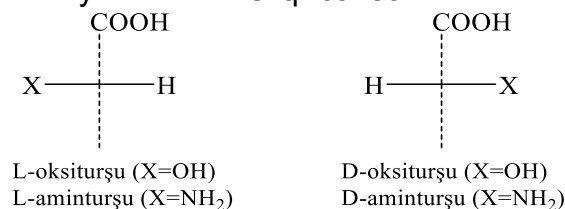
Məlumdur ki, hər bir əşya, o cümlədən hər bir optiki antipod müəyyən bir ada malik olmalıdır; hər hansı bir birləşməyə verilən ad maddənin fəza quruluşunun bütün xüsusiyyətlərini əks etdirməlidir.

Mahiyyət etibarı ilə stereokimyəvi adı vermək üçün iki üsul mümkündür:

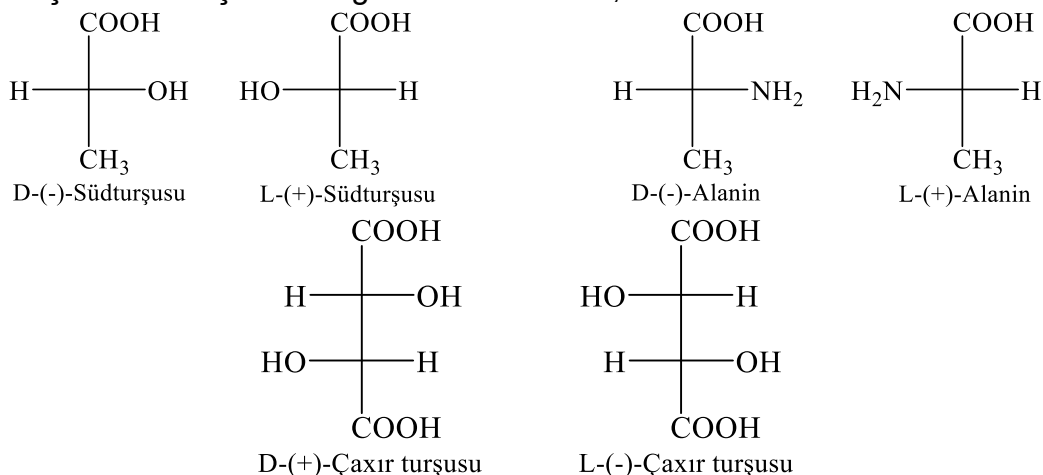
1. Molekul bütövlükdə müəyyən bir adla adlandırılır.
2. Hər bir asimmetrik atoma (hər bir xiral mərkəzə) özünəməxsus müəyyən işarə verərək, sonradan fərdi işarələrin kombinasiyasının köməyi ilə həmin molekula ad verilir.

Ən sadə, daha köhnə, lakin hələ də geniş istifadə olunan nomenklatura sistemi, ad veriləcək antipodun proyeksiya formulunun "**açar**" kimi qəbul edilən hər hansı standart maddənin proyeksiya formulu ilə müqayisə edilməsinə əsaslanır.

α -Oksitürşular və α -amintürşular üçün "**açar**" olaraq proyeksiya formullarında (standart yazılmış formasında) molekulun yuxarı hissəsi qəbul edilir.

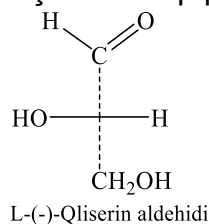
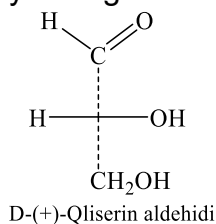


Fişərə görə standart proyeksiya formullarında α -oksitürşuların hidroksil qrupu solda olanların konfigurasiyası L-işarəsi ilə göstərilir; proyeksiya formulunda hidroksil qrupu sağda olan α -oksitürşular isə D-işarəsi ilə göstərilir. Məsələn,

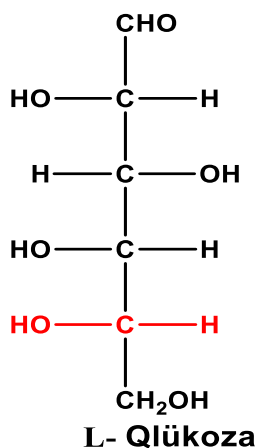
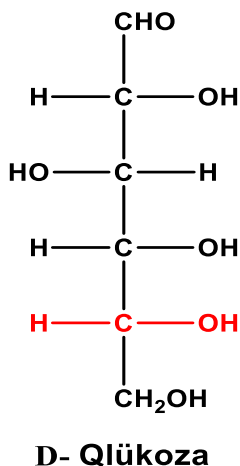


Göründüyü kimi fırlanmanın işarəsi konfiqurasiya ilə bilavasitə əlaqədar deyildir. Yuxarıda göstərilmiş misallardan aydın olur ki, D-oksiturşulardan və D-aminturşulardan bəziləri sağa, bəziləri isə sola fırladan antipodlardır.

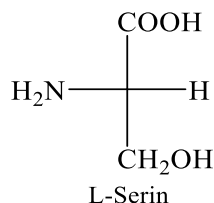
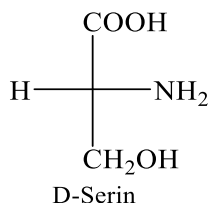
Şəkərlərin konfiqurasiyasını göstərmək üçün "açar" olaraq qliserin aldehidi götürülür:



Şəkərlər, onların proyeksiya formullarındakı sıra nömrəsi daha böyük olan asimmetrik karbon atomundakı hidroksil qrupunun qliserin aldehidindəki hidroksil qrupuna uyğun olmasına əsasən D- və L-ışarələri ilə adlandırılır.



Aminturşular üçün "açar" olaraq serin qəbul olunmuşdur və onun enantiomerləri aşağıdakı konfiqurasiyalara malikdir.



Başqa aminturşular molekullarındakı amin qrupunun vəziyyətinin D- və ya L-serindəkinə uyğun olmasına əsasən D- və ya L-ışarələri ilə göstərilir.

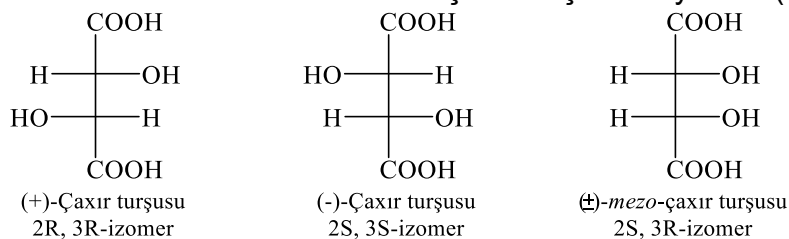
I.1.11.Diastereomerlər.

Bir-birinin güzgü əksi olmayan stereoizomerlərə diastereomerlər deyilir. Enantiomerlərdən fərqli olaraq diastereomerlər fiziki, kimyəvi xassələrinə və davamlılığına görə fərqlənir. Bu maddələrin molekulunda iki və daha çox xiral mərkəzlər olur. Stereoizomerlərin sayı $N=2^n$ formulu ilə təyin olunur.

$N \rightarrow$ stereoizomerlərin sayı, n -asimmetrik atomun sayını göstərir. Deməli, asimmetrik karbon atomunun sayı $n=2$ olduqda, molekul 4 fəza izomerliyinə malik olur.

Xiral atomun ətrafında olan əvəzləyicilərin yerləşməsi üçün mümkün olan iki quruluş (iki konfiqurasiya) mövcud olduğundan molekulda ikinci xiral mərkəzin daxil olması stereoizomerlərin sayını iki dəfə artır. Əgər n sayda xiral atom olarsa, stereoizomerlərin sayı 2^n -ə bərabər olur. Adətən hər bir konfiqurasiya üçün enantiomer (güzgü əksi) mövcud olduğundan 2^n sayda stereoizomer 2^{n-1} sayda diastereomer cütü əmələ gəlir. Lakin say azalması da mövcud olur ki, bu zaman əvvəlcədən göstərilmiş izomerlərdən bəzilərini fərqləndirmək olmur və beləliklə izomerlərin sayı formulun göstərdiyi saydan az olur. Bu hal molekulda iki və daha çox sayda xiral mərkəzlər olduqda, məsələn, çaxır turşularında müşahidə edilir. Çaxır turşusu iki eyni xiral mərkəzə malikdir və onlar üçün cəmi üç izomer

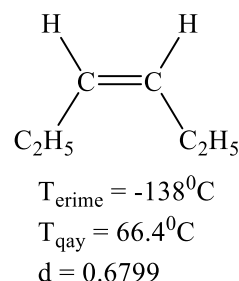
mövcuddur: (+)- və (-)-formalar və qeyri aktiv stereoizomer. Rasemik modifikasiya və ya D, L-cütü qarışığından ibarət olduğundan fərdi izomer kimi hesab edilir. Bu hallarda qeyri-aktiv diastereomer *mezo*-forma adlanır. Məsələn: *mezo*-çaxır turşusu deyilir və (±) ilə işarələnir.



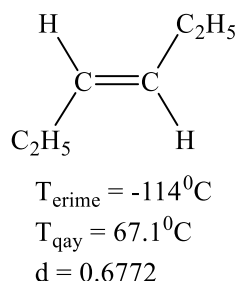
2R, 3R – 2S, 3S - enantiomerlər
2S, 3S – 2S, 3R - diastereomerlər
2R, 3R – 2S, 3R - diastereomerlər.

π-Diastereomerlər (Sis-, trans və Z, E - nomenklaturalar).

Alkenlər və onların törəmələri π-diastereomerlər şəklində ola bilərlər. Bu stereoizomerləri adlandırmaq üçün *sis*- və *trans*- sözləri önlüyündən istifadə olunur. *Sis*-izomerlərdə oxşar əvəzləyicilər ikiqat rabitə müstəvisinin eyni tərəfində, *trans*-izomerlərdə isə oxşar əvəzləyicilər müstəvinin müxtəlif tərəflərində yerləşir.



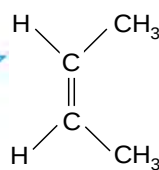
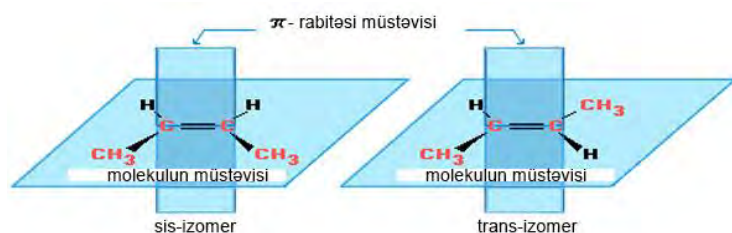
sis-forma



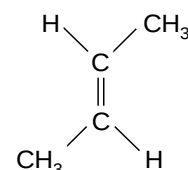
trans-forma

Alkenlərdə həndəsi (sis-trans) izomerliyin olması üçün ikiqat rabitə ilə birləşmiş karbon atomlarının hər birində 2 müxtəlif əvəzləyici atomun və ya radikalın olması zəruri şərtidir. Bu izomerlər ikiqat rabitə müstəvisində əvəzləyicilərin vəziyyətinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Kiçik radikallar (və ya hidrogen atomları) ikiqat rabitənin bir tərəfində yerləşdikdə *sis*-, müxtəlif tərəfdə yerləşdikdə isə *trans*- izomer əmələ gəlir. *Sis*- və *trans*- izomerlər bir-birindən fiziki xassələri ilə (bəzi hallarda kimyavi xassələri ilə də) fərqlənirlər.

Əgər ikiqat rabitəli karbon atomlarında 4 və 3 oxşar əvəzləyici olduqda və bir karbon atomunda eyni atom və ya atom qrupları olduqda *sis*-, *trans*- izomerlik olmur.



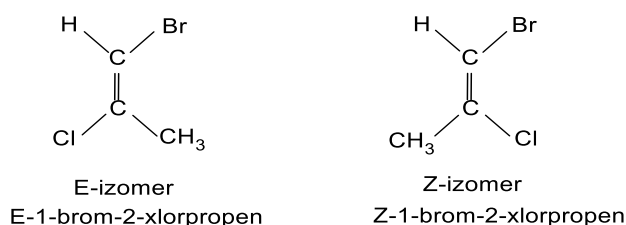
Sis-izomer



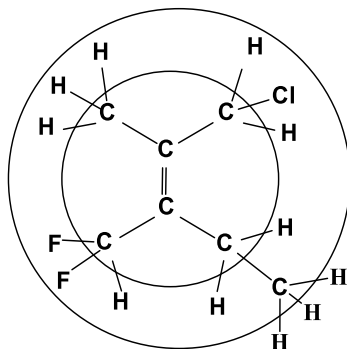
Trans-izomer

Əgər ikiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomları yanındakı əvəzləyicilərin üçü və ya dördü də müxtəlif olarsa, onda, *sis*- və *trans*- izomerləri adi qayda ilə göstərmək olmur. Belə birləşmələrdə kofiqurasiya ikiqat rabitə ilə əlaqəli hər iki karbon atomu yanındakı böyük əvəzləyicilərin *sis*- və ya *trans*- vəziyyətləri ilə müəyyən olunur. Bu saman izomerlərdən biri *Z*-izomer (almanca birlikdə olmaq mənasını verən "**zusammen**") sözündən), digəri isə *E*-izomer (almanca əks tərəf mənasını verən "**entgegen**") kimi qəbul olunur. *Z*, *E*-sistemində sıra nömrəsi böyük olan əvəzləyici baş əvəzləyici qəbul olunur. Oudur ki, 1-brom, 2-xlorpropenin *Z*- və *E*- izomerləri ikiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomları yanında olan baş

əvəzləyicilərin - brom və xlor atomlarının molekuldakı vəziyyəti ilə müəyyən olunur:

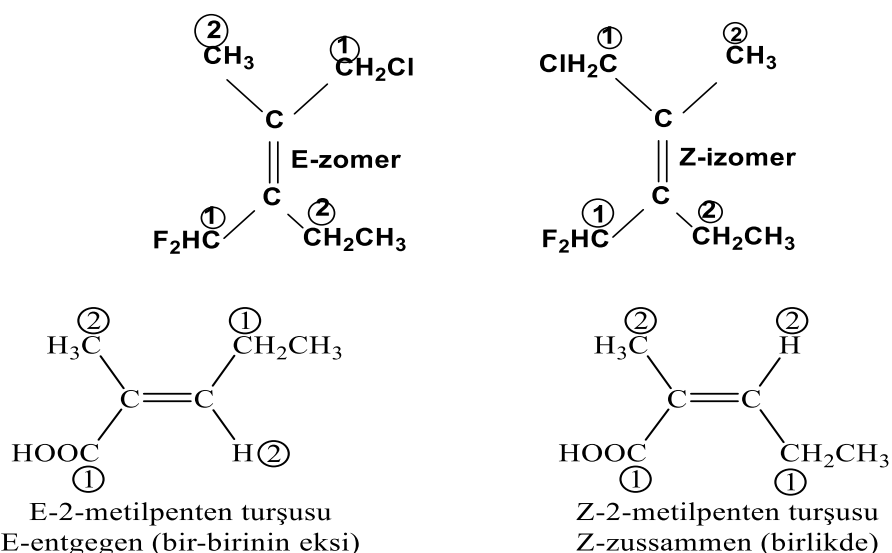


Əgər birinci qatda ikiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomlarının yanında eyni atomlar olarsa onda əvəzləyicilərin böyüklüyü ikinci qatda müəyyən olunur:



Deməli, nəzərdə tutulan nomenklaturanın qaydalarına görə verilmiş molekulada böyüklük ikinci qatda olan karbon atomlarının yanındakı birinci (əgər birinci eyni olarsa ikinci) əvəzləyiciyə görə müəyyən olunur. Göründüyü kimi həmin qatda karbon atomlarının hər biri üç digər atomlarla birləşmişdir. Həmin atomları sıra nömrəsinin azalması ardıcılığı ilə uyğun karbon atomlarının yanında mötərizədə yazıb onların sıra nömrələrinə diqqət yetirək :

$\text{C}(\overset{17}{\text{Cl}}, \overset{1}{\text{H}}, \overset{1}{\text{H}})$, $\text{C}(\overset{6}{\text{C}}, \overset{1}{\text{H}}, \overset{1}{\text{H}})$, $\text{C}(\overset{9}{\text{F}}, \overset{9}{\text{F}}, \overset{1}{\text{H}})$, $\text{C}(\overset{1}{\text{H}}, \overset{1}{\text{H}}, \overset{1}{\text{H}})$, Beləliklə, müəyyən olunur ki, ikiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomlarının yanındakı əvəzləyicilərin böyüklüyü aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:
 $\text{CH}_2\text{Cl} > \text{CHF}_2 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3$.



İkiqat rabitədə əvəzləyicilərin paylanmasını cis- və trans-izomerlərinin adlandırılması qaydası ödəmədikdə, Z- və E-sistemi birmənalı olaraq molekulun konfigurasiyasını dəqiq müəyyən etməyə imkan verir.

I.1.12. Konformasiya analizi

Konformasiya izomerləri (latınca - conformatio - forma, yerləşmə) molekuldakı atom və atom qruplarının fəzada bir neçə sadə rabitə boyunca çoxlu sayda dönməsi hesabına yaranır.

Müxtəlif konformasiyalarda molekulun enerjisi E ümumi halda dörd faktorun məcmuyundan ibarətdir:

$$E = U_{nn} + U_{ee} + T - U_{ne}$$

U_{ne} – Nüvələrin elektronlara tərəf cəzb olunması;

U_{nn} – Nüvələrin bir-biri tərəfindən itələnməsi;

U_{ee} – Elektronların bir-biri tərəfindən itələnməsi;

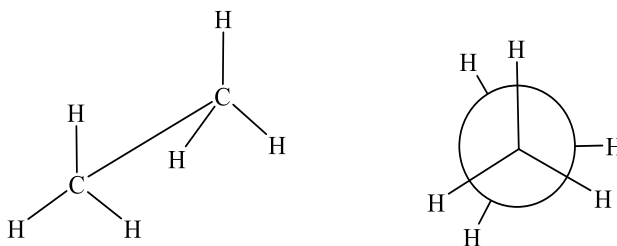
T – Elektronların kinetik enerjisi.

Molekul üçün müşahidə edilən enerji ümumi halda iki böyük (molekulun enerjisinə nisbətən) qiymətin - dəfətmə enerjisinin ($U_{nn}+U_{ee}+T$) və cəzbetmə enerjisinin (U_{ne}) kiçik fərqiindən ibarətdir.

Məsələn, etan üçün bu enerjilərin maksimal qiyməti müvafiq olaraq 95 kc/mol və 82.4 kc/mol-dur: fərqi 12.6 kc/mol-dur və bu etanda sərbəst fırlanmaya mane olan çəpərin qiymətidir.

Etan molekulu ən sadə konformasiyaya malikdir. Molekuldakı metil qrupunun hidrogen atomları digər metil qrupunun hidrogen atomları ilə C–C δ -rabitəsi boyunca sonsuz sayda konformasiya əmələ gətirir. Onlardan altısı 60° torsion bucağa malikdir; -üç gizlənmiş (cüt), üçü tormozlanmış (längidilmiş) (tək) konformasiyalar.

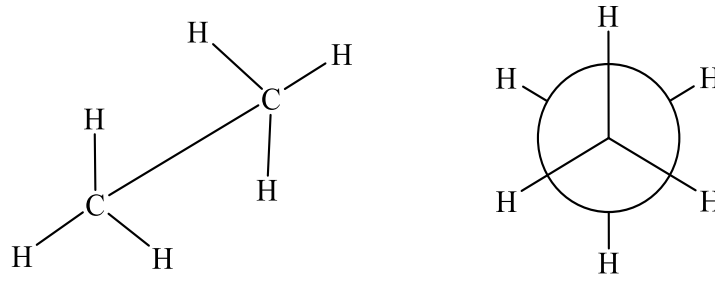
Gizlənmiş (cüt) konformasiyaların davamsız olmasını adətən "fəza maneələrinin" gizlənmiş atomlar və ya atom qruplarının Van-der-vals radiuslarının örtülməsi nəticəsi kimi hesab edirlər. Lakin etanın cüt konformasiyalarında oxşar fəza maneələri yaratmaq üçün hidrogen atomları çox kiçikdir, bu halda meydana çıxan çəpərin enerjisi 1.3 kc/mol-dan artıq qiymətə malik olması; həqiqətdə isə etan üçün fırlanma çəpəri 10 dəfə böyük qiymətə (13 kc/mol) malik olur.



Gizlənmiş və ya örtülmüş konformasiya

Gizlənmiş konformasiyada ikiüzlü bucağın qiyməti 0° -dir. Çəpərin fiziki təbiətinin izahı üçün müxtəlif təkliflər məlumdur. Təklif olunan izahlardan biri polyarlaşmış C–H rabitələri arasında dəfətmə qüvvələrinə əsaslanır. Lakin hesablama göstərir ki, çəpərin lazımi qiymətini təyin etmək üçün C–H rabitələri praktiki olaraq ion xarakterli olmalı idi ki, bu da həqiqətə uyğun deyil. Müasir təsəvvürlərə əsasən etandakı çəpəri gizlənmiş konformasiyada C–H rabitələri bir-birinə yaxınlaşdıqda əsassən δ -elektronlar arasında meydana çıxan kvantmexaniki dəfətmə qüvvələri yaradır.

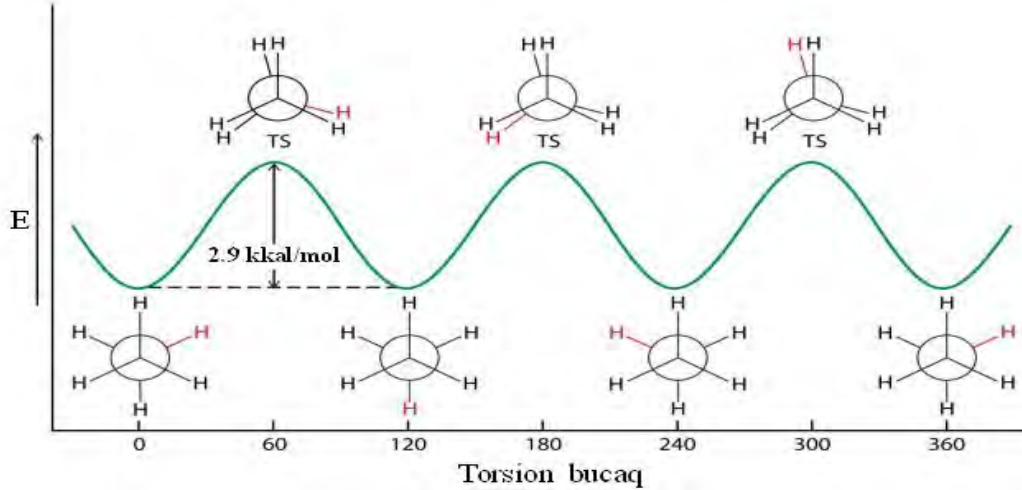
Tormozlanmış (längidilmiş) konformasiya energetik baxımdan daha stabildir. Energetik stabil konformasiya konformer olaraq minimum enerjiyə malikdir. Längidilmiş konformasiyada atom və ya atom qrupları karbon atomu ətrafında 60° bucaq altında yerləşir.



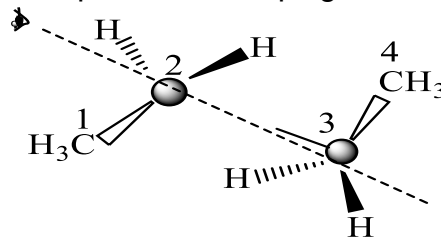
Tormozlanmış (lengidilmiş) konformasiya

Yuxarıda göstərilədiyi kimi etanın cüt (gizlənmiş) konformasiyası tək (tormozlanmış) konformasiyasından 12.6 kJ/mol (3kcal/mol) artıq enerjiyə malikdir. Deməli, hər bir qeyri-valent $H\cdots H$ qarşılıqlı təsirin payına gizlənmiş konformasiyada 4kJ/mol enerji düşür.

Etanın müxtəlif konformasiyalarının enerjisi aşağıdakı diaqramla göstərmək olar.



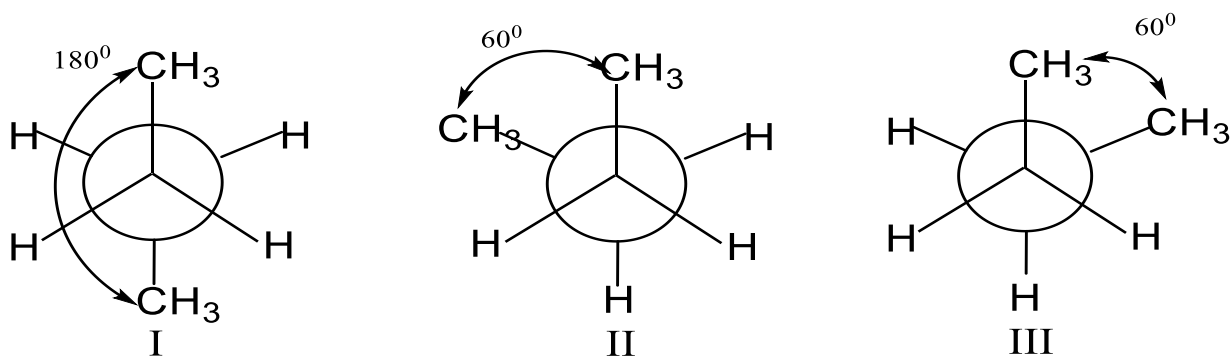
Maksimum enerji əyrisi gizlənmiş minimum isə tormozlanmış konformasiyaya uyğundur. Molekulda karbon atomlarının sayı artdıqca, konfigurasiyaların da sayı artır. Məsələn, n-Butanda üç tək və üç cüt konformasiya vardır (C_2-C_3 rabitəsi üzrə). Bu konformasiyalardan hansının daha stabil olmasını müəyyənləşdirmək üçün, onların üçölçülü çivşəkilli Nüymen proyeksiyasını qurmaq lazımdır. Nüymen formulunu qurmaq üçün molekulda $C_2 - C_3$ rabitəsi boyunca baxılır və müşahidəciyə yaxın karbon atomu nöqtə ilə (2), onun ətrafındakı atom və atomlar qrupu 120° bucaq altında olmaqla göstərilir.



İlk növbədə butan molekulundakı 2-ci C-atomu ətrafında olan atom və ya atomlar qrupunu Nüymen proyeksiyasında yazmaq. Göründüyü kimi, butan molekulundakı C_2 -atomu ətrafında yuxarı sağ və sol tərəflərdə H-atomu, aşağıda isə metil (CH_3) qrupu, C_3 -atomu ətrafında isə aşağı sağ və sol tərəflərdə H-atomu, yuxarıda isə CH_3 -qrupu yerləşir.



Bu iki proyeksiyaları bir-birinin üzərinə yerləşdirərək və birini C-C rabitəsi boyunca fırlatdıqda müxtəlif konformasiyalar alınır.



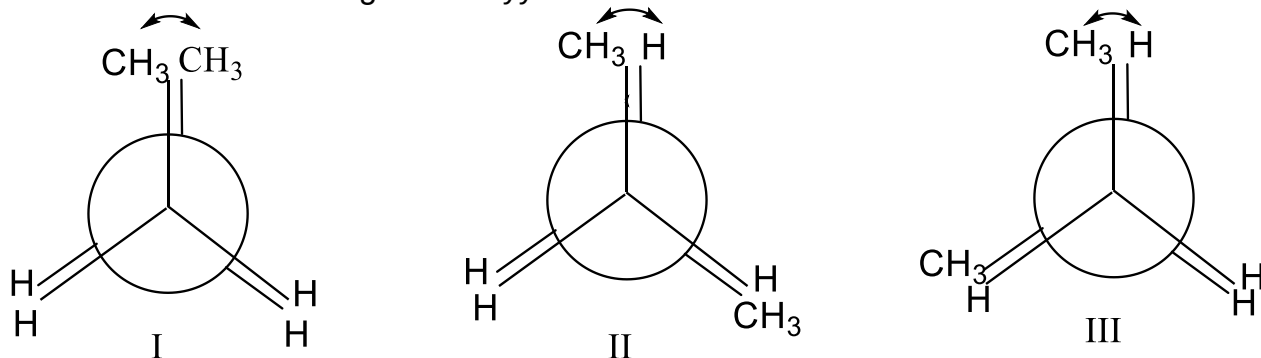
Bu proyeksiyaların üçüdə **längidilmiş (tormuzlanmış)** konformasiya adlanır.

Göründüyü kimi hər üç konformasiyada iki metil qrupu var.

Birinci konformasiyadakı metil qrupları arasındakı torsion bucaq 180° -dir. Bu konformasiya antikonformasiya adlanır. Butan molekulundakı iki metil qrupu bir-birindən uzaq məsafədə olduğu üçün bu konformasiyada torsion gərginlik yox dərəcəsidir və buna görə də ən stabil konformasiyadır.

İkinci və üçüncü konformasiyalardakı metil qrupları bir-birindən 60° bucaqda altında yerləşdiyindən bu tip konformasiyalar **cəp (əyilmiş)** konformasiya adlanır. Belə konformasiyalarda metil qrupları bir-birinə təsir edərək 3,8 kC/mol gərginlik yaradır. Buda müəyyən fəza cətinliyinin yaranmasına səbəb olur. Bu fəza cətinliyi də öz növbəsində molekulu destabilləşdirir. Deməli, verilmiş üç konformasiyalardan yalnız biri- yəni längidilmiş konformasiya stabil və davamlıdır.

Butan molekulunun aşağıda verilmiş mümkün olan gizlənmiş konformasiyalarından hansının daha davamlı olduğunu müəyyən edək.



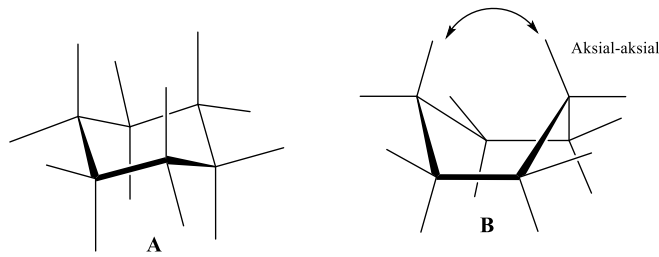
Bu gizlənmiş konformasiyaların hər birində torsion bucaq 0° -dir.

I-konformasiyada metil qrupları arasındakı $\text{CH}_3\text{---CH}_3$ qeyri-valent qarşılıqlı təsirin yaratdığı torsion gərginlik 11 kC/mol, hər bir H---H atomları arasında isə bu gərginlik 4 kC/mol təşkil edərək, butan molekulunda ümumi olaraq 19 kC/mol gərginlik yaradır.

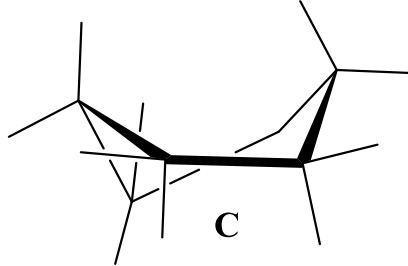
II- və III-konformasiyaların hər birində iki $\text{CH}_3\text{---H}$ qeyri-valent qarşılıqlı təsirin mövcuddur. Bir $\text{CH}_3\text{---H}$ qeyri-valent qarşılıqlı təsirin yaratdığı torsion gərginlik 6 kC/mol və molekulda bir H---H qarşılıqlı təsir 4kC/mol olduğundan II- və III- konformasiyalarında ümumi torsion gərginlik 16 kC/mol-a bərabərdir. Deməli, gizlənmiş konformasiyalardan daha davamlısı II- və III-konformasiyalardır.

I.1.13.Tsiklik sistemlərdə konformasiyalar.

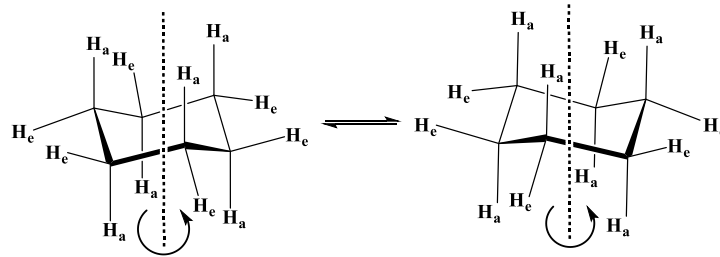
Tsiklik sistemlərdə konformasiyaları tsikloheksan molekulunda izah etməyə çalışaq. Tsikloheksan molekulu üçün iki mümkün sərbəst bucaq gərginliyi formalı konformasiya mövcuddur: "kürsü"-A və "qayıq"-B.



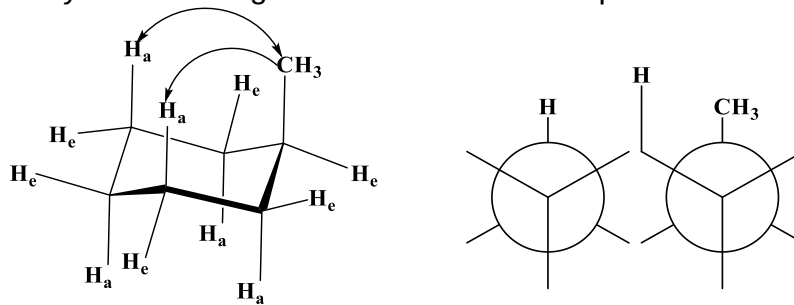
Davamsız C-burulmuş (tvis) - forma.



Tsikloheksan adi temperaturda 99.9% tez interkonvertləşə bilən iki "kürsü" konformasiya formasında olur. Bu formaların bir-birinə keçidi zamanı bütün aksial (a) əvəzləyicilər ekvatorial vəziyyətdə yerləşir və əksinə. Şaquli və paralel rabitələr üzrə yerləşən əvəzləyicilər aksial (a) 109.5° bucaq altında rabitə ilə birləşən əvəzləyicilər isə ekvatorial (e) adlanır.



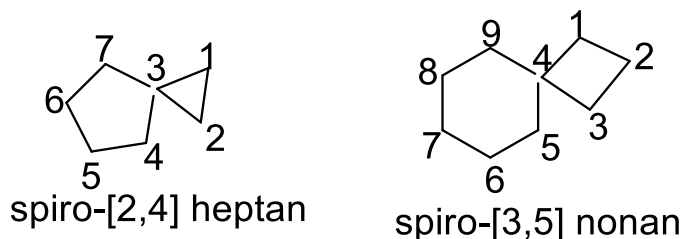
Əvəzlənmiş tsikloheksanın konformasiyaları energetik baxımdan qeyri-ekvivalentdir. Ekvatorial konformer termodinamiki damavlıdır. Aksial konformerin termodinamiki damavsız olmasına səbəb əvəzləyicilərin hidrogen ilə bir-birini itələmə qüvvəsinə malik olmasıdır.



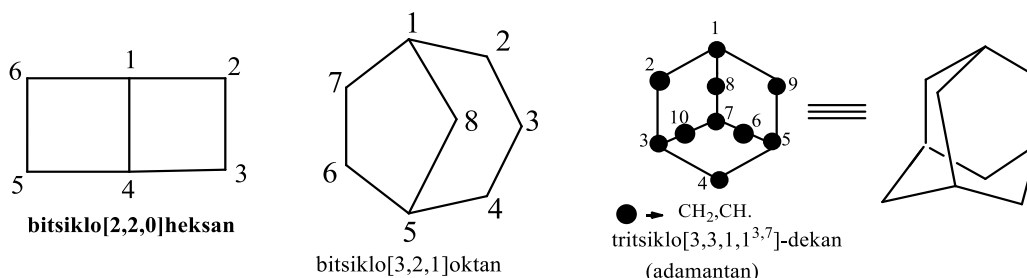
Molekulunda iki tsikloalkan halqası bir ümumi (bağlayıcı) karbon atomuna malikdirsə belə karbohidrogenlər **spiroalkanlar** adlanır. Spiroalkanların adı müvafiq alkanın adı ilə bağlıdır. Bu tip molekulur adlandırıldıqda aşağıdakı qaydaya əməl olunmalıdır;

1. spiro sözü yazılır
2. böyük mötərizədə molekuldakı hər bir halqaya aid olan karbonun atomlarının sayı
3. spiro molekulundakı karbon atomlarının sayına uyğun alkanın adı.

Nömrələnmə spiroalkan molekulundakı bağlayıcı karbon atomuna nəzərən az karbon atomu olan halqa tərəfdən saat əqrəbi istiqamətində aparılır.



Əgər, molekuldakı iki tsikloalkan halqası iki ümumi karbon atomuna malikdirsə belə karohidrogen **bitsikloalkan** adlanır. Bitsikloalkanların adlandırılması zamanı böyük mötərizədən əvvəl bitsiklo sözü yazılır, mötərizə daxilində şərikli karbon atomları arasındakı karbon atomunun sayıda göstərilirməklə yuxarıda qeyd olunan qayda nəzərə alınmaqla aparılır. Nömrələnmə karbon atomlarının sayı çox olan halqa tərəfdən aparılır.



Fəsil-II. KABOHİDROGENLƏR

II.1.DOYMUŞ KABOHİDROGENLƏR (ALKANLAR . PARAFİNLƏR).

Molekulları yalnız karbon və hidrogen atomlarından ibarət olan mürəkkəb maddələr karbohidrogenlər adlanır.

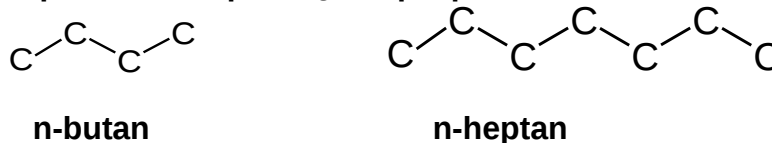
Alkanların – parafin adı tarixən saxlanılmış adıdır (latınca **parum affinis** –az aktiv deməkdir). Alkanlar neftin və təbii qazın tərkibinə daxildir.

Alkanlar – alifatik (atsiklik) doymuş karbohidrogenlər olmaqla, şaxəli və şaxəsiz (normal) quruluşlu maddələrdir. Onlar (**C-C**) və (**C-H**) arasında yalnız σ rabitəli molekullardır. Karbon atomları sp^3 -hibrid halındadır. Alkanlar hidrogen və başqa atom və ya atom qrupları ilə birləşmə reaksiyasına daxil olurlar.

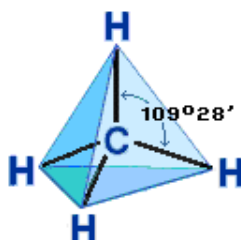
Ümumi formulu C_nH_{2n+2} -dir, n – alkan molekulardakı karbon atomlarının sayını göstərir. Bu formul n-sayda karbon atomları olan alkanların homoloji sırasına uyğundur.

Alkanların homoloji sırası: CH_4 – metan C_2H_6 – etan C_3H_8 - propan C_4H_{10} - butan
 C_5H_{12} – pentan C_6H_{14} – heksan C_7H_{16} – heptan C_8H_{18} – oktan C_9H_{20} – nonan
 $C_{10}H_{22}$ - dekan

Butandan başlayaraq alkanların quruluşu ziqzaqvaridir.

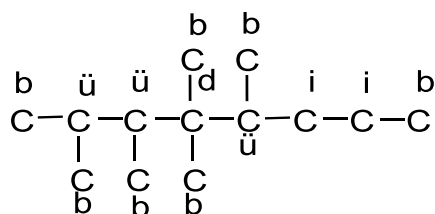


Alkanlar tetraedrik quruluşludur. CH_4 -ün həndəsi quruluşu aşağıdakı kimidir:



Alkan molekulundakı karbon atomunun hibrid vəziyyəti — sp^3 , atomlar arasındakı valent bucağı - $109^\circ 28'$. $\ell(C-C)$ arasında rabitənin uzunluğu -0,154 nm

Əgər alkanda C-atomu bir karbon ilə birləşibsə, bu C-atomu birli (b), iki C-la birləşibsə ikili(i), üç C-la birləşibsə üçlü(ü), dörd C-la birləşibsə dördlü(d) karbon adlanır.



Alkan molekulunda birli karbon atomuna üç H (CH₃), ikili karbon atomuna 2 H (CH₂), üçlü karbon atomuna bir H (CH), dördlü karbon atomunda H atomu olmur. Şaxəli quruluşlu alkanlarda birli, ikili, üçlü və dördlü C-atamları olur. Şaxəsiz quruluşlu alkanlarda isə birli və ikili C-atamları olur. Molekulun şaxəli olması üçün üçlü dördlü C-atamlarının olması zəruridir.

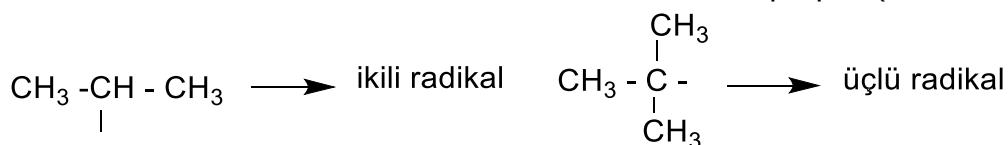
Alkanların izomerliyi üçün əsas əlamətlər: keyfiyyət və kəmiyyət tərkibləri eyni, molyar kütləsi eyni, quruluş və xassələri fərqli olmalıdır. Alkanlarda izomerlik C₄H₁₀-dan başlayır. Alkan molekulundan bir H-atomu qopardıqda, karbohidrogen radikalı alınır (R-) və alkil adlanır, C_nH_{2n+1}-əmələ gəlir.

Əgər, radikal birli karbon atomundan bir H-atomu qopardıqda əmələ gəlibsə, onda, birli radikal, ikili C-atomundan ayrılıbsa, ikili radikal, üçlü C-atomundandırsa üçlü radikal adlanır. Başqa sözlə, radikalın birləşdiyi karbon bir karbonla rabitəyə giribse birli, iki karbon atomu ilə ikili, üç karbon atomu ilə rabitə əmələ gətiribse üçlü karbon radikalı adlanır və alkanın adının sonundakı *an*—şəkilcisi *il* – ilə əvəz olunur.

CH₄→metan, CH₃- *metil* sıfırıncı radikal adlanır.

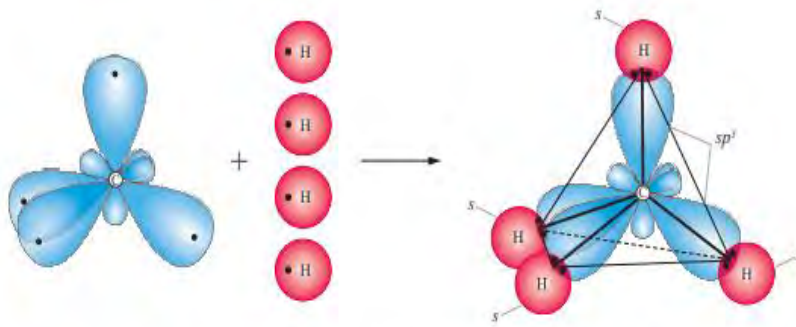
C₂H₆ → CH₃-CH₂- etil (C₂H₅-) (birli radikal)

CH₃-CH₂-CH₃ → CH₃-CH₂-CH₂- n-propil (birli radikal)



Alkanlardakı bütün karbon atomları sp³ hibridləşmə halındadır. Ümumiyyətlə alkanlarda valent bucağı 109°28', karbon atomları arasındakı rabitənin (σ_{C-C}) uzunluğu ətrafdakı qrupların təbiətindən asılı olaraq 0,146-0,154 nm intervalında dəyişir. Məsələn butadien molekulunda olduğu kimi. Karbon atomunun elektromənfililiyi (2,5), hidrogenin elektromənfililiyindən (2,1) böyük olduğu üçün C – H rabitəsini yaradan elektron buludu qismən karbona doğru sürüşür. Ona görə də karbohidrogenlərin hamısında C – H rabitəsi polyardır. Deməli, karbohidrogenlərdə polyar rabitələrin sayı hidrogen atomlarının sayına bərabərdir (2n+2). Məsələn, metanda (CH₄) – 4, etanda (C₂H₆)-6. Alkanlarda həm C – H rabitələri, həm də C – C rabitələri σ-rabitələrdir(n-1). Alkan molekulunda C–H rabitələrinin polyar olmasına baxmayaraq, molekul bütövlükdə qeyri-polyardır. Alkan molekulunda kimyəvi rabitələrin yaranmasında hər bir karbon atomunun 4 hibrid orbitalı iştirak edir (4n).

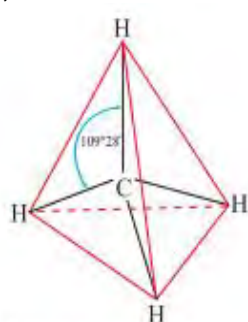
Metan molekulı əmələ gəldikdə karbon atomunun hər bir sp³ hibrid orbitalı hidrogen atomunun s-orbitalı ilə örtülərək (sp³ – s örtülməsi) dörd σ-rabitə əmələ gətirir. Rabitələr eyni orbitalların örtülməsindən əmələ gəldiyindən onların uzunluqları və enerjiləri də bərabər olur.



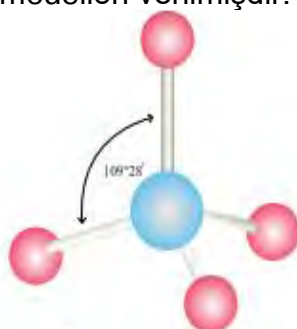
Metan molekulunda σ -rabitələrin əmələgəlmə sxemi

Göründüyü kimi, karbon və hidrogen atomları arasındakı rabitələr də tetraedrin təpələrinə doğru istiqamətlənir. Onlar arasındakı bütün rabitə bucaqları $109^{\circ}28'$ olur.

C – H rabitələrinin uzunluqları da bərabər olduğundan metan molekulunu fəzada tetraedrik quruluşa (düzgün tetraedr formasında olan) malik olur. Aşağıda metan molekulunun tetraedrik quruluşu, mil-kürəcik və kürəcik modelləri verilmişdir.



Metan molekulunun tetraedrik quruluşu

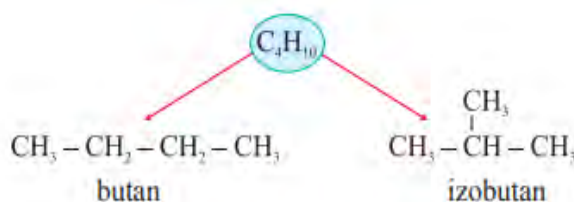


Metan molekulunun mil-kürəcik modeli



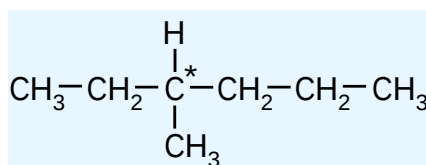
Metan molekulunun kürəcik modeli

Butan və izobutan müxtəlif maddələr olub xassələrinə görə fərqlənirlər. Məsələn, butanın qaynama temperaturu $-0,5^{\circ}\text{C}$, izobutanın isə $-11,7^{\circ}\text{C}$ -dir. Butan şəxətsiz, izobutan isə şəxəli quruluşlu alkandır.



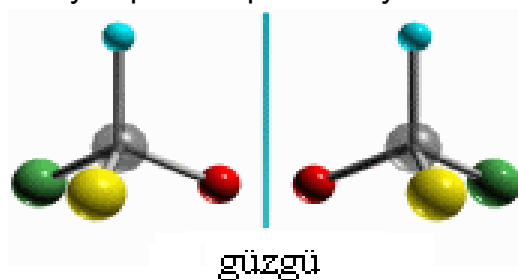
Bu maddələr bir-birindən quruluşlarına görə fərqlənir. Molekulda karbon atomlarının birləşmə ardıcılığının müxtəlifliyinə əsaslanan izomerlik karbon zəncirinin quruluş izomerliyi adlanır.

Optiki izomerlik: Əgər karbon atomu dörd müxtəlif atomla və ya atomlar qrupu ilə birləşibsə, həmin karbon atomuna **asimmetrik karbon atomu** deyilir. Belə birləşmələrin, məsələn,



3-metilheksanın eyni quruluş formülünə malik, lakin fəza quruluşu ilə fərqlənən iki formasının mövcudluğu mümkündür. Bu birləşmələrin molekulları bir-birilə cisim kimi eynidirlər

və onun güzgüdə əksi fəza izomerləri hesab edilir. Bu izomerlik növünə optiki izomerlik, izomerlərə isə optiki izomerlər və ya optiki antipodlar deyilir:



Optiki izomerlərin molekulları fəzada üst-üstə (sol və sağ əl kimi) düşmürlər, onların simmetriya müstəvisi yoxdur.

Beləliklə, **optiki izomerlər molekulları bir-birilə cisim kimi eyni olan, güzgü əksləri üst-üstə düşməyən fəza izomerlərinə deyilir.**

Asimmetrik karbon atomu olan birləşmələr optiki aktivdirlər.

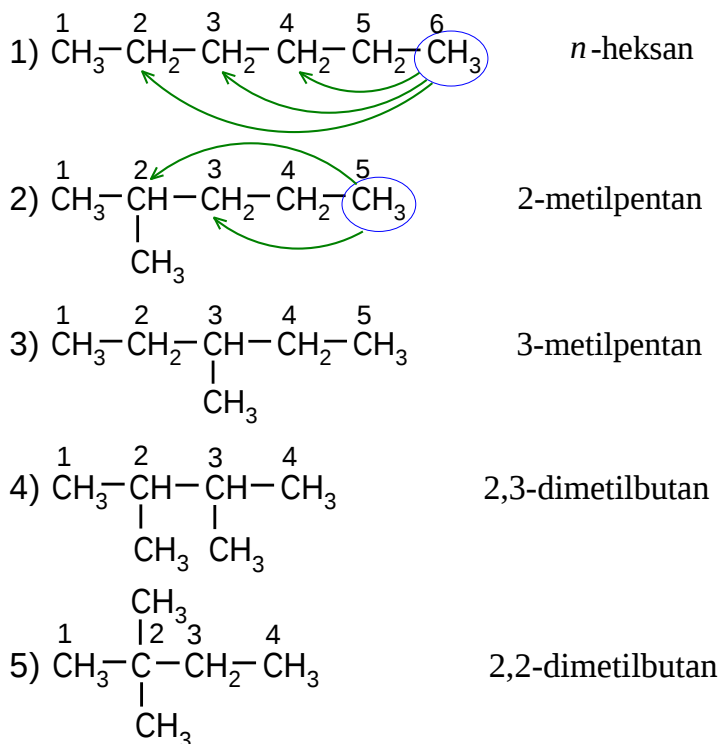
Optiki izomerlər eyni fiziki və kimyəvi xassəyə malikdirlər, lakin polyarlaşmış işığa münasibətdə fərqlənirlər. Belə izomerlərin biri polyarlaşmış işıq müstəvisini müəyyən bucaq qədər sola, digəri isə eyni bucaq qədər sağa fırladır. Kimyəvi xassələrdə fərq yalnız optiki aktiv reagentlərlə reaksiyalarda müşahidə edilir. Üzvi kimyada optiki izomerliyə müxtəlif sinif maddələrdə rast gəlinir və təbii birləşmələr kimyasında çox mühüm rol oynayır.

İzomer formullarının çıxarılma qaydaları

- 1) Alkana uyğun sayda C-atomlarından ibarət uzun zənciri ("skeleti") yazırıq.
- 2) "Skelet"dən bir ədəd C-atomunu kənardan kəsirik, kənar vəziyyətlərdən başqa digər C-lara növbə ilə birləşdiririk.
- 3) Əgər mümkündürsə, əvvəlki əməliyyatı təkrar edirik.
- 4) Eyni quruluşlardan yalnız birini saxlayırıq.
- 5) Sonradan "skelet"ə valentliyə uyğun sayda hidrogen atomlarını yazırıq.

Karbon atomundan çıxan cizgilər sayı ilə, həmin karbona birləşmiş hidrogen atomları sayı cəmi 4-ə (karbonun valentliyinə) bərabər olmalıdır.

Heksanın izomerləri (C₆H₁₄)



Şaxəli alkanların qaynama temperaturu normal quruluşlu alkanların qaynama temperaturundan aşağıdır.

II.1.1. Alkanlarda konformasiya

Sadə alkanlarda C-C rabitələri üzrə sərbəst fırlanma olduğundan onlar müxtəlif konformasiyalara malik olurlar.

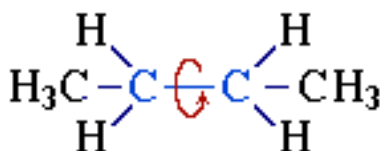
σ -Rabitələrin əsas xüsusiyyəti atomların nüvələrini birləşdirən düz xəttə nəzərən elektron buludu sıxlığının simmetrik paylanmasıdır. Buna görə də, atomların və ya atomlar qrupunun σ -rabitələr ətrafında fırlanmaları onun qırılmasına səbəb olmur. $\sigma(\text{C}-\text{C})$ rabitələri ətrafında molekul daxili fırlanmalar nəticəsində etandan C_2H_6 başlayaraq alkanların molekulları müxtəlif həndəsi formalar alır.

- $\sigma(\text{C}-\text{C})$ rabitələri ətrafında fırlanmalar nəticəsində molekulun bir-birinə çevrilə bilən müxtəlif fəza formalarına **konformasiyalar** və ya **fırlanma izomerləri** (konformerlər) deyilir.

Fırlanma izomerləri molekulun energetik cəhətdən bərabər olmayan hallarıdır. İstilik hərəkəti nəticəsində onların bir-birinə çevrilməsi sürətlə və daimi baş verir. Buna görə də, **fırlanma izomerlərini fərdi maddə kimi ayırmaq olmur**, lakin, onların mövcudluğu fiziki üsullarla təsdiqlənir. Bəzi konformasiyalar daha davamlıdır və molekul bu halda uzun müddət qala bilər. Karbon zənciri uzandıqca, fərqlənən konformasiyalar sayı artır.

Konformasiya izomerləri (latınca - conformatio - forma, yerləşmə) molekuldakı atom və atom qruplarının fəzada bir neçə sadə rabitə boyunca çoxlu sayda dönməsi hesabına yaranır. (Bax I.1.11.konformasiya analizi)

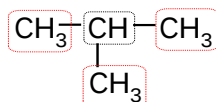
Molekulda karbon atomlarının sayı artdıqca, konfigurasiyaların da sayı artır. Məsələn, n-Butanda üç tək və üç cüt konformasiya vardır (C_2-C_3 rabitəsi üzrə fırlanma hesabına).



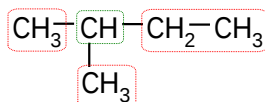
Nomenklatura. Kimyəvi birləşmələrin ümumi qaydaya əsasən adlanmasına nomenklatura deyilir. Üzvi maddələr üç əsas nomenklatura üzrə adlandırılır. Trivial (tarixi), rəşional (şəmərəli) və beynəlxalq (sistematik).

Tarixi (trivial) adlandırılma maddənin xassəsi; alınma üsulu, mənşəyi və tətbiq sahələrinə əsasən verilən adlandırma. Bu adlandırma maddənin quruluşu haqqında məlumat vermir. Homoloji sıranın ilk dörd nümayyəndəsi tarixi üsulla adlandırılır: metan, etan, propan, butan. Beşdən başlayaraq yunan saylarının sonuna -an şəkilçisi əlavə etməklə alınan adlardır: pentan, heksan, heptan və s.

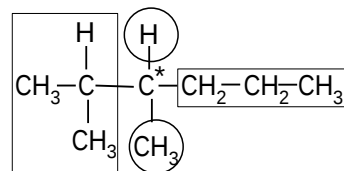
Rasional (şəmərəli) adlandırılmada ən çox şaxələnməmiş karbon atomuna metanın törəməsi kimi baxılır və hidrogenlə əvəz olunmuş radikal sadədən mürəkkəbə doğru sayı və adları deyilir, son olaraq metan sözü əlavə olunur.



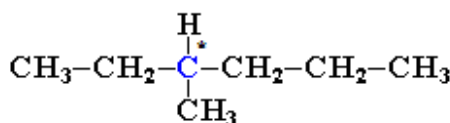
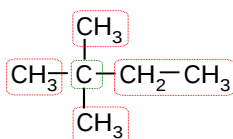
trimetilmetan



dimetiletilmetan

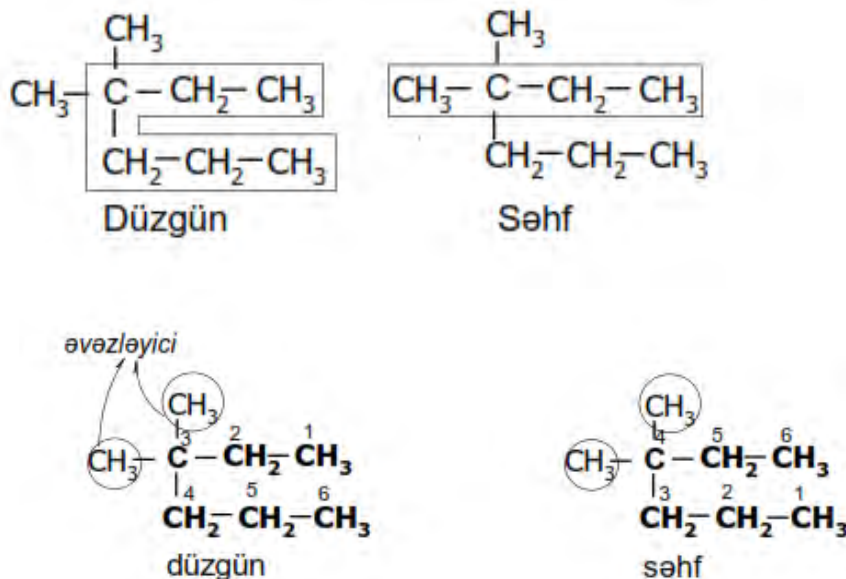


metilpropilizopropilmetan



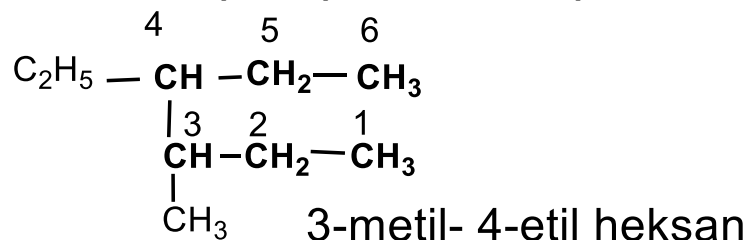
Beynəlxalq (YUPAK) nomenklaturaya əsasən adlandırılmada aşağıda göstərilən ardıcılığa əməl olunmalıdır.

1. Ən uzun karbon zənciri seçilir və şaxələnməyə yaxın tərəfdən nömrələnmə aparılır.

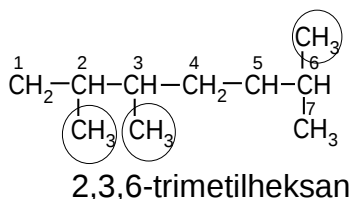


Başqa sözlə nömrələnmə elə seçilməlidir ki, əvəzləyicilərin birləşdiyi karbon atomlarının nömrələri cəmi kiçik qiymət alsın.

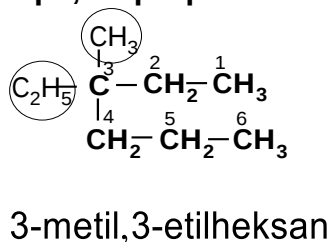
2. Əgər hər iki tərəfdən iki müxtəlif radikal eyni məsafədə olarsa, onda nömrələnmə kiçik radikal olan tərəfdən aparılır (CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -).



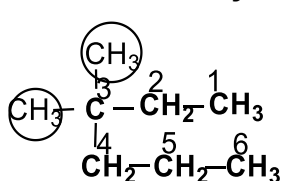
Əgər nömrələnmə hər iki tərəfdən eynidirsə, onda şaxələnmə daha çox olan tərəfdən nömrələnmə aparılır.



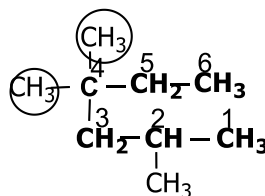
3. Əvəzləyicilərin adlandırılması sadə radikaldan mürəkkəbə doğru və ya əlifba sırası ilə aparılır: metil, etil, propil, izopropil.



4. Eyni karbon atomunda 2 eyni radikal varsa, onda nömrə 2 dəfə təkrarlanır və əvəzləyicidən əvvəl di sözü yazılır.



3,3-dimetil...



2,4,4-trimetil...

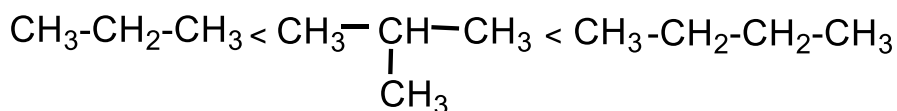
5. Əgər əvəzləyicilər müxtəlif radikallardan ibarətdirsə onda əsas zəncir seçilməlidir ki, əvəzləyicilərdə karbon atomlarının sayı az olsun.
6. Karbohidrogenin adı əsas zəncirdəki karbon atomlarının sayına uyğun olan alkanın adı deyilir.

II.1.2. Fiziki xassələri.

Alkanların molekul kütləsi artdıqca onların ərimə və qaynama temperaturuları artır, Sıxlıq artır, izomerlərin sayı artır.

Adi şəraitdə C₁ ÷ C₄ qaz. C₅ ÷ C₁₅ – maye, C₁₆ – bərk halda olurlar.

Şəxəli quruluşlu alkanların qaynama temperaturu normal quruluşlulardan aşağı olur.

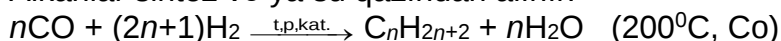


Alkanlar sudan yüngüldürlər. Suda həll olurlar, üzvi həlledicilərdə (məs., benzolda, toluolda...) yaxşı həllolurlar. Özləri yaxşı üzvi həlledicidirlər.

II.1.3. Alınma üsulları.

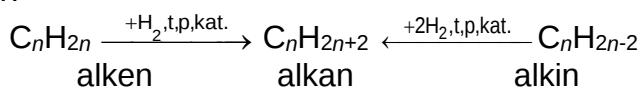
a) Sənayedə alınması. Alkanların təbii alınma mənbələri – neft, təbii və təsadüfi qazlardır. Daş kömürdən 25% metan alınır. Neftin müxtəlif fraksiyalarından C₁₅-dən C₃₀H₆₂ tərkibli alkanlar alınır. Təbii qazda (80-97%) metan və qarışıq halda etan, propan olur.

- 1) Alkanlar sintez və ya su qazından alınır.

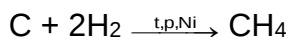


Bu üsulla alınan alkan qarışıqı benzin-sintin adlanır. $n \geq 6$

- 2) Doymamış karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi zamanı katalizator kimi Pd, Pt və Ni -dən istifadə olunur.



- 3) **Bərk yanacağın qazlaşdırılması:**



Reaksiya yüksək temperatur və təzyiq altında, Ni katalizatorunun iştirakında aparılır.

4) Neftin krekinqi.

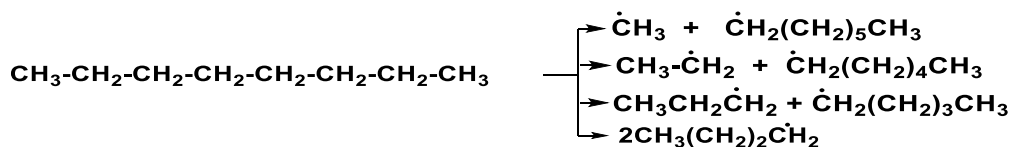
Krekinq – karbohidrogenlərin termiki və katalitik parçalanma prosesidir.

Termiki krekinq zamanı reaksiya (C-C) əlaqəsinin qırılması ilə, katalizator iştirakında isə aşağı temperaturda həm parçalanma, həm də izomerləşmə reaksiyaları baş verir. Bu zaman alkan molekulunda karbon zənciri qısalmır və karbon atomlarının sayı az olan alkan və alken əmələ gəlir.

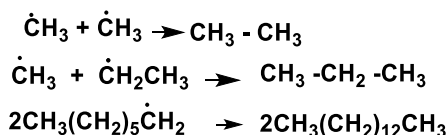


alkan alken

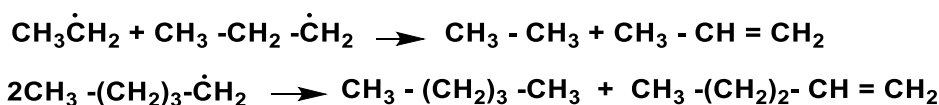
Bu reaksiyanın mexanizmini izahına n-oktanın krekinqi misalında baxaq. İlk anda C-C əlaqəsi karbohidrogen zəncirində dörd mümkün yerdən qırılaraq müxtəlif radikallar alınır.



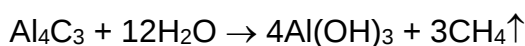
Sonra, radikalların **rekombinasiyası** nəticəsində müxtəlif molekül kütləli etandan tetradekana qədər alkanların qarışığı əmələ gəlir.



Rekombinasiy prosesi ilə yanaşı həm də radikallar disproporsionallaşaraq alkan və alken əmələ gətirir.



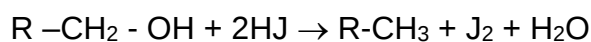
Laboratoriya üsulları. Alüminium-karbid üsulu.



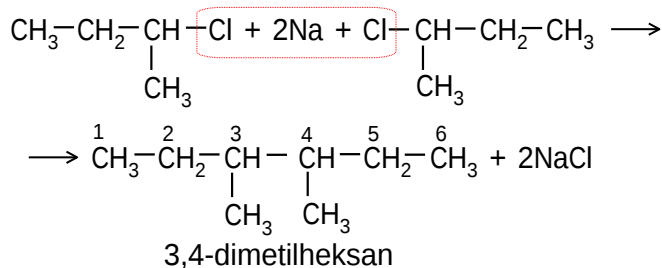
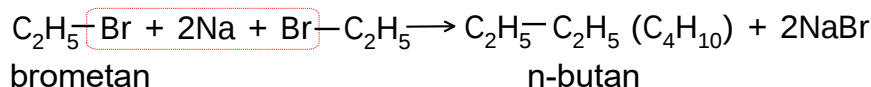
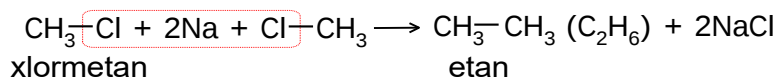
1) Metal üzvi birləşmələrin su ilə reaksiyası.

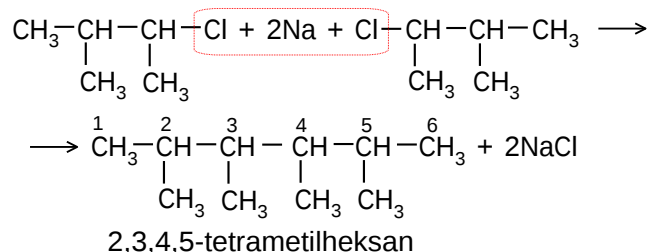


2) Spirtin HJ ilə reduksiyası reaksiyası.

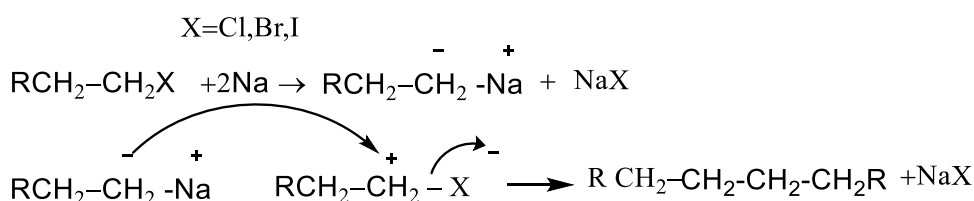


3) Vürs reaksiyası – mono hallogenli törəmələrin Na metalı ilə susuz həlledici mühitində qarşılıqlı təsiri zamanı alkan molekulu C-atomunun sayının artması ilə yeni alkan alınır.

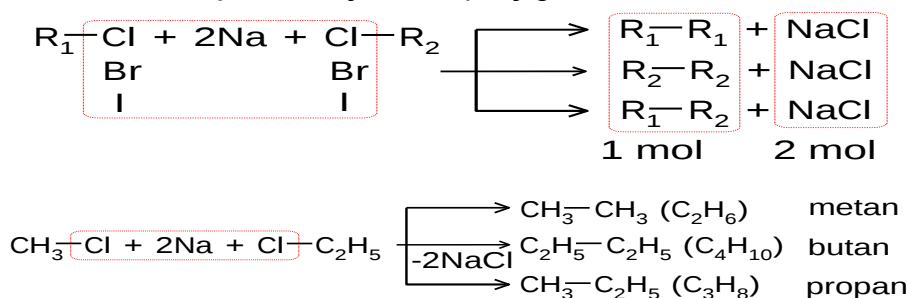




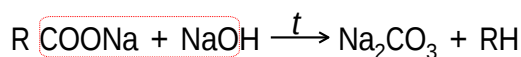
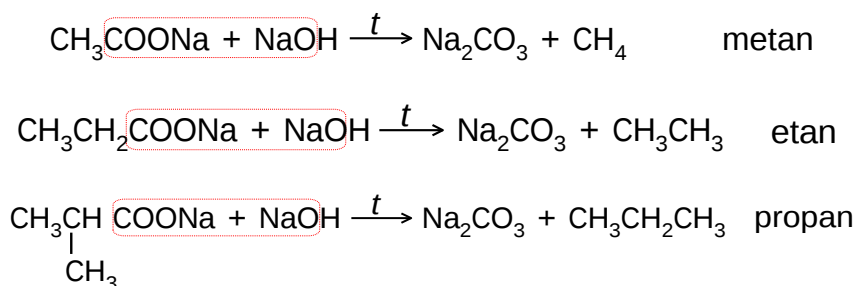
Bu reaksiyanın mexanizmi 1909-cu ildə rus kimyaçısı P. P. Şorığın tərəfindən tədqiq edilmişdir. Shorygin müəyyən etdi ki, reaksiyanın birinci mərhələsində natrium üzvi birləşmə əmələ gəlir, daha sonra halogenalkan ilə qarşılıqlı təsir göstərir:



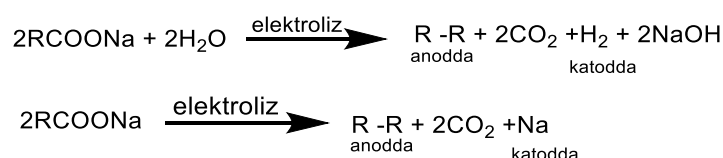
2 mol alkilhalogenin 2 mol natriumla qarşılıqlı təsirindən 1 mol alkan alınır. İki müxtəlif alkilhalogeniddən Vürs reaksiyası ilə üç alkan qarışığı alınır:



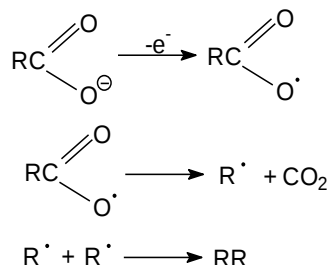
4). Dyuma reaksiyası – üzvi karbon turşularının natrium duzuna qələvi ilə əridilməsi:



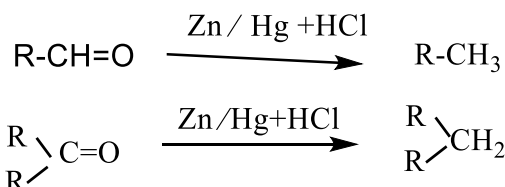
5). Kolbe reaksiyası– karbon turşularının duzlarının suda məhlulunun və ərintisinin elektrolizi:



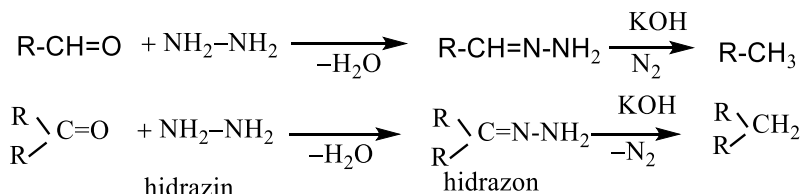
Reaksiyanın mexanizmi:



6) Kiemenson reaksiyası-bu reaksiya aldehid və ketonların HCl turşusunda sink amalqaması ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.



7) Volf reaksiyası – bu reaksiya aldehid və ketonların qələvi iştirakında hidrazinlə əridilməsi reduksiyasına əsaslanır.

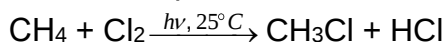


II.1. 4.Kimyəvi xassələri.

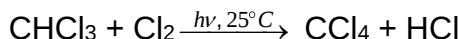
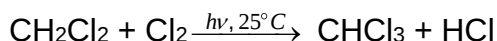
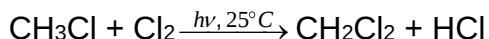
Alkanlar üçün əvəzetmə, oksidləşmə, yanma, izomerləşmə və parçalanma reaksiyaları xarakterikdir.

1. Əvəzetmə reaksiyaları: Halogenləşmə (hidrogen atomlarının F, Cl və Br atomları ilə əvəzlənməsi nəticəsində **halogenalkanların R Hal** əmələ gəlməsi)

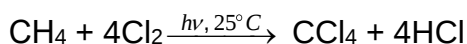
Alkanlarda hidrogen atomları halogen atomları ilə əvəzlənə bilər. Alkanlar bütün halogenlərlə reaksiyaya daxil olurlar. Sərbəst flüorla reaksiya istiliyin ayrılması (ekzotermikdir) ilə baş verir (436 kC/mol), həmişə CF₄ və HF alınır. Reaksiya zamanı ayrılan enerji alkan molekulundakı qeyri-polyar rabitənin dissosiasiya enerjisindən (347 kC/mol) çox olduğu üçün C-C rabitəsi qırılaraq molekulun destruksiyası baş verir. Xlorla reaksiya da ekzotermikdir (101 kC/mol) və bromlaşma nisbətən az ekzotermikdir (25 kC/mol). Yodla reaksiya isə tarazlıq yaranır, çünki, alınan hidrogen-yodid alkil-yodidləri reduksiya edir. Alkanların Cl₂ və Br₂ ilə reaksiyası işıq təsiri ilə (*hν*) ilə və 200-400°C-də baş verir. Xlorlaşma və bromlaşma reaksiyaları daha sürətlə baş verir. Metanın ultrabənövşəyi şüaların təsirindən xlorlaşması reaksiyasına baxaq.



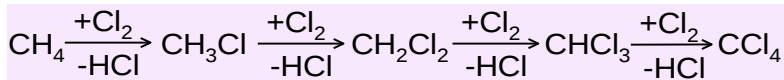
Xlor artıq miqdarda olduqda reaksiya davam edir və digər əvəzlənmiş məhsullar qarışığı alınır:



Metanın tam xlorlaşma reaksiyasının tənliyi:



Sxem şəklində belə göstərmək olar:

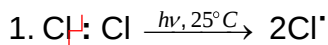


Metan xlorlaşdıqda 4 üzvi məhsul alınır:

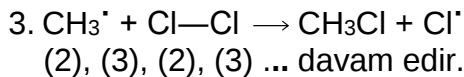
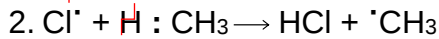
CH_3Cl *xlormetan*, metilxlorid CH_2Cl_2 *dixlormetan*, metilenxlorid

CHCl_3 *trixlormetan*, xloroform CCl_4 *tetraxlormetan*, karbon(IV) xlorid

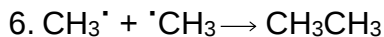
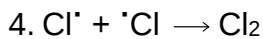
CH_3Cl üzvi sintezdə işlədilir. Bu maddələr yaxşı həlledicilərdir. Xloroform narkoz xassəlidir. Reaksiyanın mexanizmi 3 mərhələdən ibarətdir.



I. Radikalın yaranması



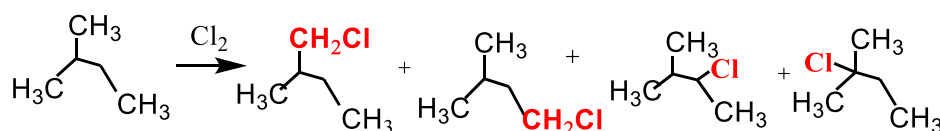
II. Zəncirin davam etməsi



III. Zəncirin qırılması

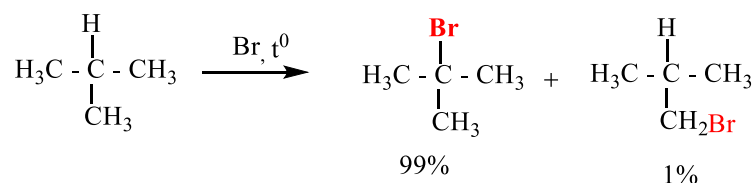
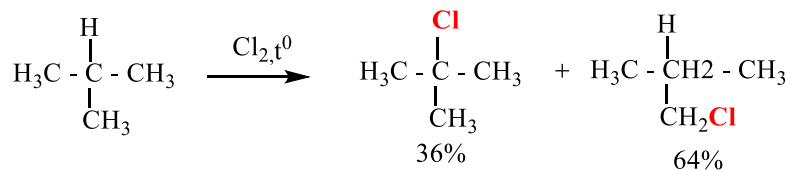
Birinci mərhələdə xlor molekulunda rabitənin **homolitik qırılması** baş verir. Əmələgələn xlor radikalı metil radikalını yaradır; metil radikalı xlor molekulu ilə reaksiyaya daxil olur, metilxlorid və xlor radikalı yenidən yaranır və bu ardıcılıq təkrarənma davam edir. Bu cür sxem **zəncirvari-radikal mexanizmi** adlanır.

Alkanın nisbi molekul kütləsi artdıqca birli-, ikili-, üçlü- və dördlü quruluşlu karbon atomlarının sayı da artır. Halogenləşmə zamanı birli-, ikili-, üçlü karbon atomlarındakı H atomunun nisbi əvəzlənmə sürəti və məhsulun çıxımı halogenin təbiətindən asılı olaraq dəyişir. İzopentan xlorlaşdıqda izopentanın dörd monoxlorlu törəməsi alınır.



Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, alkanın xlorlaşması reaksiyasının nisbi əvəzlənmə sürəti birli-(CH_3) C-H rabitəsində = 1,0, ikilidə ($-\text{CH}_2-$) = 3,8, üçlüdə (CH) = 5,0, bromlaşma reaksiyasında isə birli- = 1,0, ikili- = 82, üçlü- = 1600 bərabərdir.

Burdan nəticə olaraq demək olar ki, üçlü karbon atomunda H atomunun xlor və bromla əvəzlənməsi daha sürətlə gedir. Lakin, bromlaşma zamanı əvəzlənmə xlorlaşmaya nəzərən daha çox seçici xarakterlidir. İzobutanın xlor və bromla reaksiyasını müqaisə etdikdə üçlü C-H rabitəsi üzrə əvəzlənmədə daha çox bromun seçici olduğunu görmək olar.



Alkanlarda xlorlaşma və bromlaşma reaksiyaları halogenləşmə reaksiyalarına aiddir və radikal mexanizm üzrə baş verir. Hər iki reaksiya işığın (adətən UV şüaları) və ya istiliyin təsiri altında gedir. Lakin xlorlaşma və bromlaşmanın selektivliyi və sürəti baxımından ciddi fərqlər var. Aşağıda bu fərqlərin müqayisəli təhlilini verilmişdir:

1. Reaksiya sürəti (aktivlik):

Xlorlaşma: Daha sürətlidir. Xlor atomları daha reaktivdir.

Bromlaşma: Daha yavaşdır. Brom daha az reaktivdir.

Nəticə: Xlorlaşma daha qısa vaxtda baş verir, lakin çox sayda məhsul verir.

2. Selektivlik:

Xlorlaşma: Az selektivdir. Bir neçə müxtəlif izomer məhsul yaranır.

Bromlaşma: Daha selektivdir. Əsasən daha sabit karbokationa uyğun olan məhsul yaranır.

Nəticə: Bromlaşma zamanı əsasən tərkibində daha çox sabillik olan (sekundar, terciar karbonlar) yerlərdə əvəzlənmə olur.

2. Reaksiya entalpiyası:

Xlorlaşma: Eksotermikdir. Aktivləşmə enerjisi daha azdır.

Bromlaşma: Endotermikdir. Aktivləşmə enerjisi daha çoxdur.

5. Praktiki nəticələr və tətbiqlər:

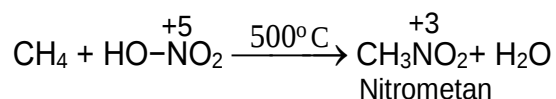
Xlorlaşma çox sayda məhsul verdiyi üçün qarışıqlar alınır – sintetik cəhətdən az arzuolunandır.

Bromlaşma selektiv məhsul verdiyi üçün təcrübi və sənaye məqsədli sintezlərdə daha çox istifadə edilir.

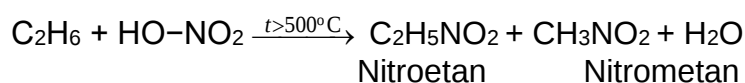
Cədvəl şəklində müqaisə:

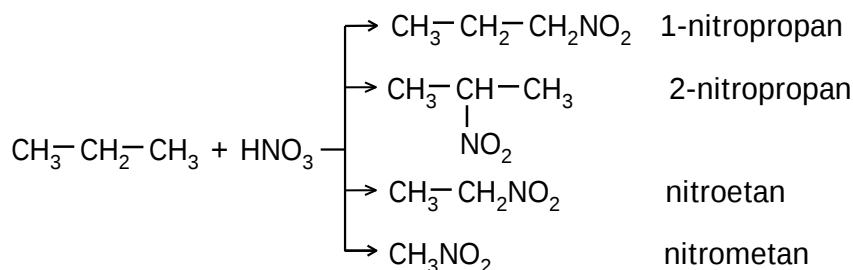
Xüsusiyyət	Xlorlaşma	Bromlaşma
Reaksiya sürəti	Yüksək	Aşağı
Selektivlik	Aşağı	Yüksək
Enerji dəyişməsi	Eksotermik	Endotermik
Məhsul sayı	Çoxlu izomer	Əsasən bir məhsul
Praktik tətbiq	Az selektiv sintez	Selektiv sintezlər

2) **Nitrolaşma** (hidrogen atomunun nitroqrupla –NO₂ əvəzlənməsi nəticəsində nitroalkanların R–NO₂ əmələ gəlməsi). a) 400° – 500°C-də qaz fazada HNO₃ ilə nitrolaşma:

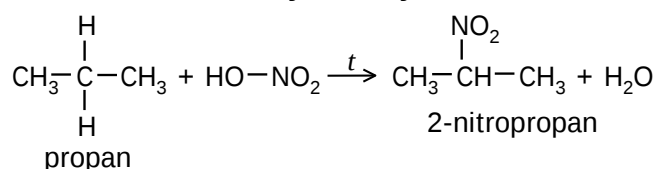


Bu şəraitdə çox sayda karbon atomu olan alkanlar izomer nitrobirləşmələr qarışığı əmələ gətirir, həmçinin C–C rabitələrinin qırılması nəticəsində digər nitrobirləşmələr qarışığı alınır.

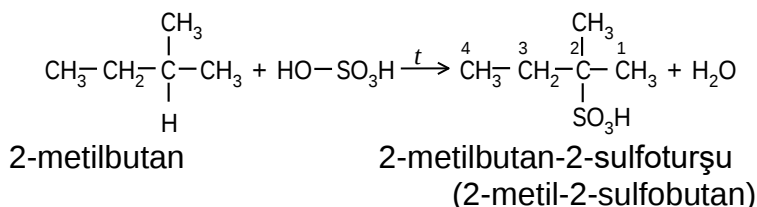




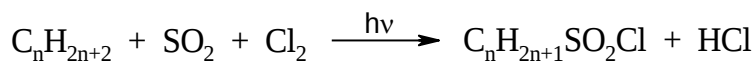
- b) Alkanlar duru HNO_3 ilə 140°C -də, yüksək təzyiqdə (və ya atmosfer təzyiqində) reaksiyaya daxil olurlar. Buna **Konovallov reaksiyası** deyilir. Reaksiya nəticəsində nitrobirləşmələr qarışığı alınır. Üçlü karbon atomunda olan hidrogen atomu ən asan əvəzlənir, ikili karbondə əvəzlənmə çətin, birli karbondə isə daha çətin baş verir.



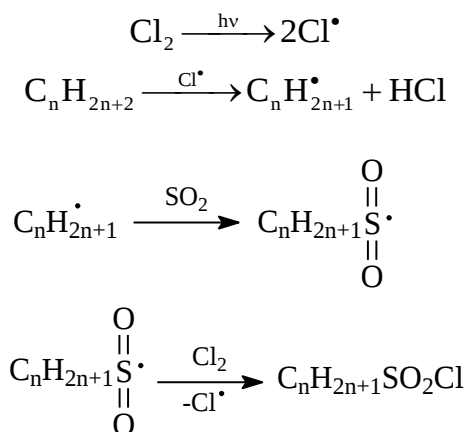
- 3) **Sulfolaşma** (hidrogen atomunun sulfoqrupla $\text{---SO}_3\text{H}$ əvəzlənməsi nəticəsində alkansulfoturşuların $\text{R---SO}_3\text{H}$ əmələ gəlməsi). Alkanların sulfolaşması çox qatı H_2SO_4 -ün təsirindən azca qızdırmaqla baş verir. Ən asan əvəzlənən üçlü karbon atomunda olan hidrogen atomudur:



4) Sulfoxlorlaşma:

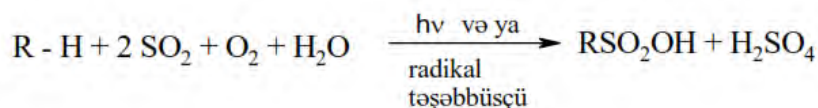


Reaksiya radikal- zəncirvari mexanizmi üzrə baş verir:

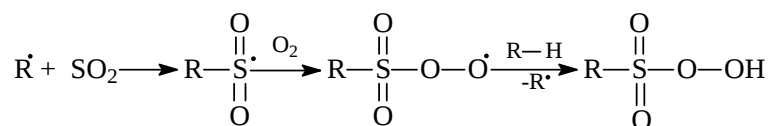


Reaksiya nəticəsində yalnız xlorlaşma məhsulunun alınmasının qarşısını almaq üçün SO_2 qazının miqdarını artırıq götürmək lazımdır.

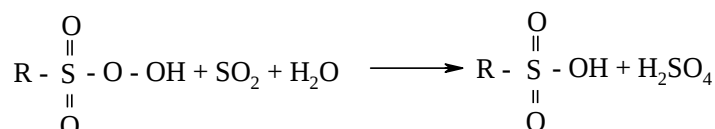
5) Sifooksidləşmə:



Reaksiya foton enerjisi və ya radikala parcalanan peroksidlərin iştirakında radikal-zəncirvari mexanizmi üzrə baş verir.



Alınan sulfohidroperoksid suyun iştirakında SO₂-ni H₂SO₄-ə oksidləşdirir:

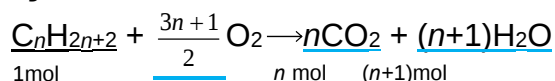


2. Oksidləşmə reaksiyaları:

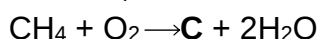
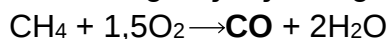
Üzvi kimyada oksidləşmə və reduksiya reaksiyalarına üzvi birləşmənin hidrogen və oksigen atomlarını birləşdirməsi və ya itirməsi ilə əlaqəli reaksiyalar kimi baxılır. Bu zaman, atomların oksidləşmə dərəcələrinin dəyişməsi müşahidə olunur. Üzvi maddənin oksidləşməsi onun tərkibinə oksigen atomunun daxil edilməsi və ya hidrogen atomunun qoparılmasıdır. Reduksiya – əks prosesdir (hidrogen atomunun daxil edilməsi və oksigenin qoparılması).

Yanma. Alkanlar açıq havada yanır. Bu zaman C–C və C–H rabitələri tamamilə qırılır və çoxlu miqdarda istilik ayrılır. Tam yanma məhsulları CO₂ və H₂O -dur.

Ümumi şəkildə:

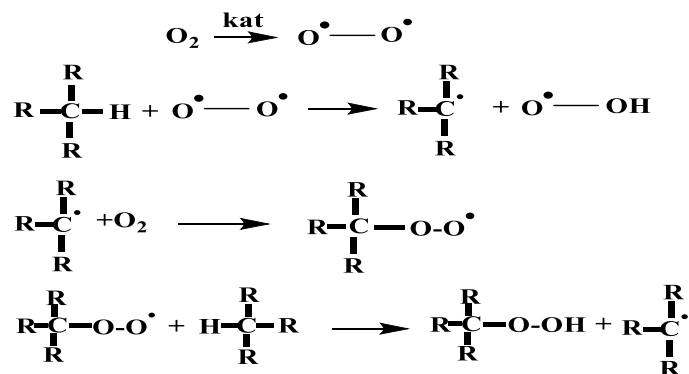


Metanın oksigen çatışmazlığında yanması reaksiyaları:

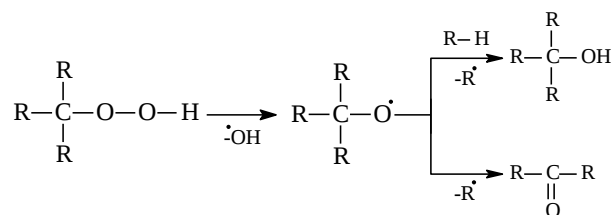


Sonuncu reaksiya hisin (dudanın) sənayedə alınma üsuludur. Sadə homoloqlar (metan, etan, propan, butan) hava ilə partlayıcı qarışıqlar əmələ gətirirlər. Ali alkanlar havada hisli alovla yanır.

Katalitik oksidləşmə reaksiyaları. Alkanların tam oksidləşmə (yanma) məhsulu karbon qazı və sudur. Yanma reaksiyası zamanı isilik ayrıldığına görə alkanlardan müxtəlif sahələrdə (mühərriklərdə və məişətdə) istilik mənbəyi kimi istifadə olunur. Alkanlar oksigenlə adi şəraitdə reaksiyaya girmir. Oksidləşmə katalizatorların iştirakında aparıldıqda şəraitdən asılı olaraq müxtəlif birləşmələr əmələ gəlir. Katalizator kimi metal, manqan duzlarına müxtəlif qatqılar əlavə olunaraq alınan birləşmələr götürülür. Oksidləşmə məhsulu isə spirtlər, aldehidlər, ketonlar, üzvi turşular, hidroksiturşular və.s. alın bilər. Müəyyən olunmuşdur ki, oksidləşmə prosesi oksigen molekulunun daha aktiv biradikal formaya keçməsi ilə başlayır, sonra isə reaksiya radikal-zəncirvari mexanizmi üzrə davam edir.



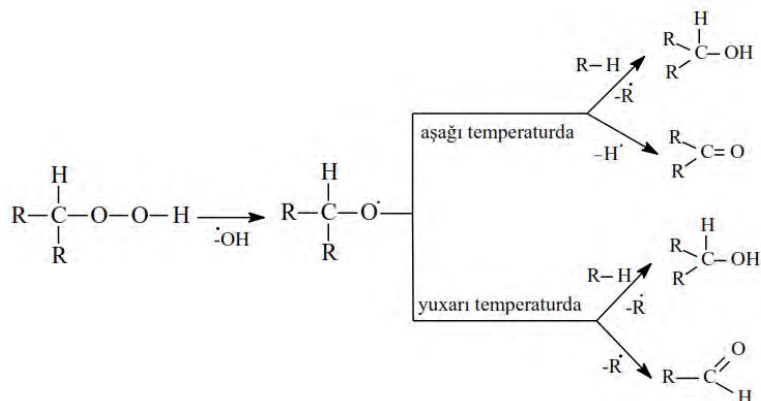
Reaksiya samanı alınan hidroperoksidlərin parçalanmasından müxtəlif oksidləşmə məhsulları əmələ gəlir. Müəyyən olunmuşdur ki, üçlü hidroperoksidlərin parçalanma reaksiyasından spirtlər və ketonlar alınır:



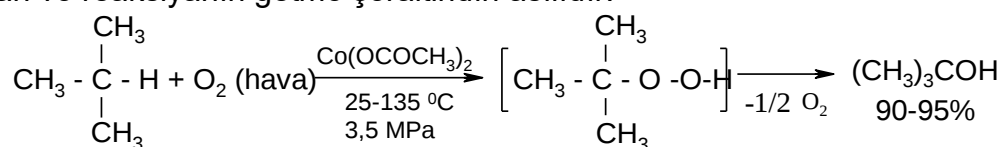
İkili hidroperoksidlərin parçalanma məhsulları:

a) aşağı temperaturda spirtlər və ketonlar

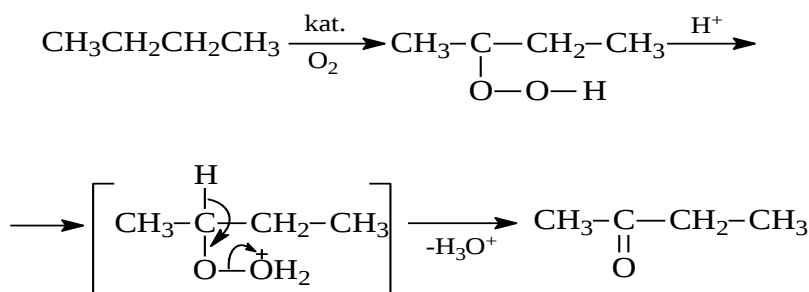
b) yuxarı temperaturda spirt və aldehidlərdir (ketonlar aldehidlərə nisbətən termodinamiki damanlıdır):



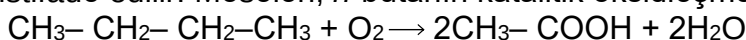
Birli hidroperoksidlərdə ikili hidroperoksidlər kimi eyni reaksiya sxemi üzrə parçalanır. Reaksiya məhsullarının sonrakı oksidləşməsindən turşular hidroksiturşular və.s birləşmələr əmələ gəlir. Parçalanmanın müxtəlif istiqamətlərdə getməsi hidroperoksidin quruluşundan və reaksiyanın getmə şəraitindən asılıdır:



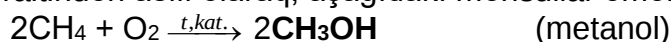
n-Butan HBr iştirakında metiletilketona oksidləşir:



Alkanların çox da yüksək olmayan temperaturda, katalizator iştirakı ilə C–C və C–H rabitələrinin qismən oksidləşməsi ilə karbon turşuları, ketonlar, aldehidlər, spirtlər alınmasında istifadə edilir. Məsələn, *n*-butanın katalitik oksidləşməsindən sirkə turşusu alınır:

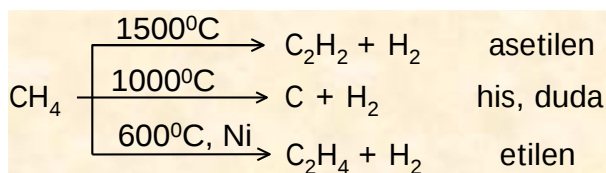


Metanın katalitik oksidləşməsi zamanı katalizatorun təbiətindən və reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq, aşağıdakı məhsullar əmələ gələ bilər:

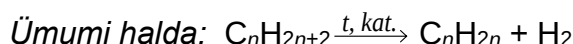
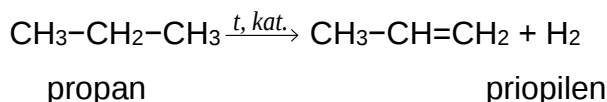
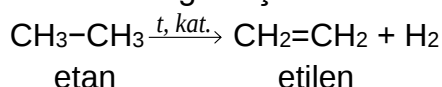


3. Parçalanma reaksiyaları: a) **Dehidrogenləşmə** (hidrogenin ayrılması).

Əmələgələn məhsulların təbiəti temperaturdan və katalizatordan asılıdır.

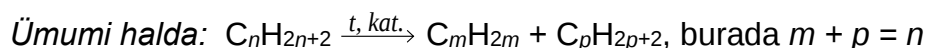
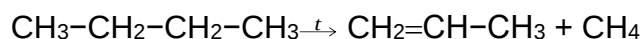


Alkanların dehidrogenləşməsindən alkenlər alınır:

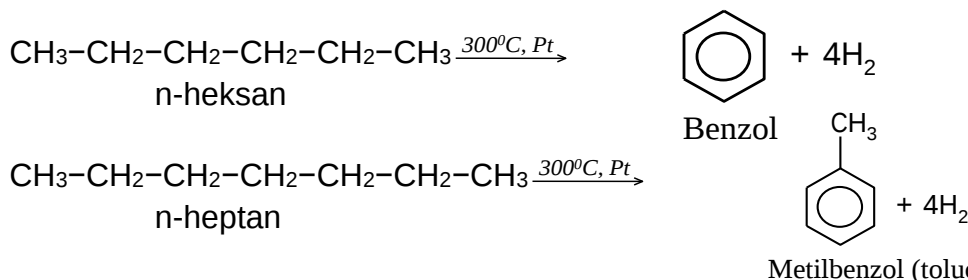


b) **Krekinq**. Krekinq və piroliz – iri alkan molekullarının qızdırıldıqda karbon zəncirinin parçalanması ilə baş verən reaksiyalarıdır.

Alkanların termiki krekinqi 450 – 700°C -də baş verir. Katalitik krekinqi katalizator iştirakı ilə (adətən, alümosilikatlar) 450°C -də və atmosfer təzyiqində aparılır.

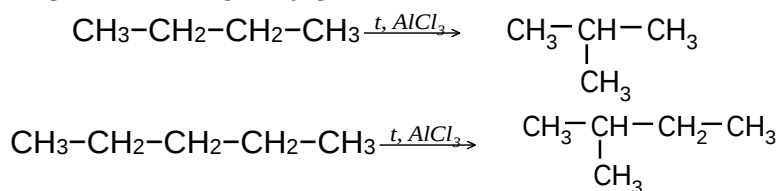


c) **Dehidrotsikləşmə** (aromatlaşdırma, alkanların dehidrogenləşməsindən aromatik birləşmələrin əmələ gəlməsi). Buna **katalitik riforminq** prosesi də deyilir.

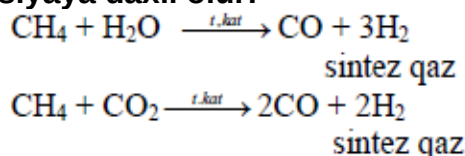


4. İzomerləşmə reaksiyaları:

Bu zaman kimyəvi birləşmə izomerinə çevrilir. *İzomerləşmə zamanı karbon atomlarının birləşmə ardıcılığı dəyişir, katalizator $AlCl_3$ -dür.*



5. Metan yüksək temperaturda (800-900°C) və katalizator iştirakı ilə su və karbon-dioksidlə reaksiyaya daxil olur:



Alkanlar $KMnO_4$ məhlulunu və bromlu suyu rəngsizləşdirmir.

II.1.5. Tətbiqi.

Metan yanacaq kimi istifadə olunur. Ondan, həmçinin hidrogen, dudu, asetilen, sintez-qaz alınır. Bundan başqa, metan formaldehid, metil spirti, qarışqa turşusu, sintetik benzin almaq üçün xammaldır.

CH_3Cl soyuducu qurğularda, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 həlledici kimi, CH_3I təbabətdə, CCl_4 , CH_3Br , CH_2Br_2 yanğın söndürülməsində istifadə edilir.

Metan: 1) Enerji mənbəyidir. 2) Sintez qazın alınması və ondan sonra istifadə.

3) Həlledicilər alınması. 4) Tipografiya rəngləri (dudu – şin sənayesində).

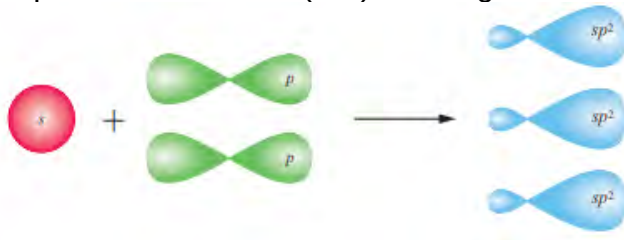
II.2. ALKENLƏR

II.2.1. Alkenlərin homoloji sırası və etilenin quruluşu.

Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən, molekulunda karbon atomları arasında bir ikiqat rabitə olan açıq zəncirli karbohidrogenlər *alkenlər* adlanır. Molekulunda n sayda karbon atomu olan alkenin tərkibi C_nH_{2n} ($n \geq 2$) ümumi formulu ilə ifadə olunur.

Karbohidrogen molekulunda ikiqat rabitə yalnız karbon atomları arasında əmələ gələ bilər. Yəni ikiqat rabitənin əmələ gəlməsi üçün alken molekulunda ən azı iki karbon atomu olmalıdır. Bu səbəbdən alkenlərin ilk nümayəndəsinin molekulunda iki karbon atomu var. Alkanlarda olduğu kimi, alkenlər də bir-birindən bir və ya bir neçə $-CH_2-$ (metilen) qrupu ilə fərqlənir və homoloji sıra əmələ gəlir. (özüünüz yazmağa cəht edin)

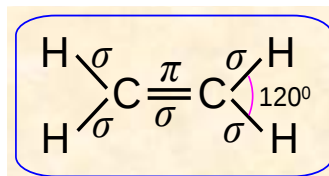
Alken molekullarının fəza quruluşunu homoloji sıranın ilk nümayəndəsi olan eten molekulu misalında nəzərdən keçirək. Eten molekulundan fərqli olaraq, eten molekulunda hər karbon atomu üç deyil, iki hidrogen atomu ilə birləşir və karbon atomları arasında ikiqat rabitə mövcuddur. Həmçinin fiziki tədqiqat metodları ilə müəyyən edilmişdir ki, eten molekulunda atomlar bir müstəvidə yerləşir. Bu eten molekulunda karbon atomlarının hibrid halı ilə izah olunur. Karbon atomunun xarici energetik səviyyəsində olan orbitallardan üçü (bir s- və iki p-orbitalı) hibridləşərək sp^2 -hibrid orbitallar (HO) əmələ gətirir. $1S(AO) + 2P(AO) = 3SP^2$ (HO)



Əmələ gələn sp^2 hibrid orbitallar bir-birindən maksimum uzaqlaşır. Bu halda onlar arasındakı bucaq 120° olur. Hər karbon atomunun hibrid orbitallarından ikisi hidrogen atomunun s-

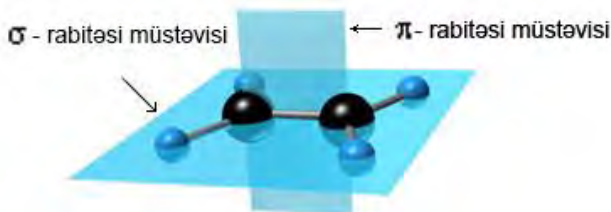
orbitalları ilə örtülərək C – H rabitələrini əmələ gətirir ($sp^2 - s$ örtülməsi). Karbon atomlarının üçüncü hibrid orbitalları isə atomların nüvələrini birləşdirən xətt üzrə qapanaraq C – C σ -rabitəsini əmələ gətirir ($sp^2 - sp^2$ örtülməsi). Karbon atomlarının hibridləşmədə iştirak etməyən p-orbitalları siqma rabitə əmələ gətirən orbitalların yerləşdiyi müstəviyə şaquli istiqamətdə yönəlir. Bu orbitallar atomların yerləşdiyi müstəvinin üst və alt tərəfində yandan qapanaraq karbon atomları arasında ikinci rabitəni – π (pi) rabitəni əmələ gətirirlər (p – p örtülməsi). Etilen molekulunun quruluşuna əsasən aşağıdakıları demək olar:

- 1) C-atamları sp^2 -hibrid halındadır.
- 2) Molekulunda 5 σ - və 1 π - rabitəsi var.
- 3) Molekulun quruluşu müstəvi tiplidir(koplanardır).
- 4) Valent bucaqları 120° -dir.
- 5) $\ell(C=C)$ rabitəsinin uzunluğu 0,134 nm-dir.

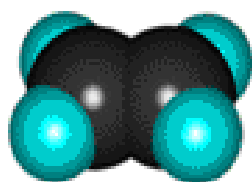
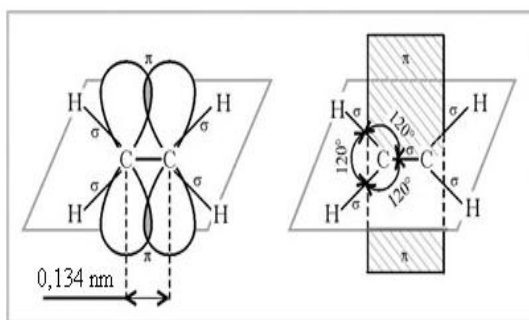


6) Molekulda rabitələrin əmələ gəlməsində 6 ədəd sp^2 -hibrid orbitalı və 6 ədəd qeyri-hibrid orbitalları (4 ədəd s-orbitalı + 2 ədəd 2p-orbitalı) iştirak edir. İkiqat rabitə σ - və π - rabitələrin birləşməsidir, iki cizgi ilə göstərilir, lakin bu rabitələrin eyni olmadığını nəzərə almaq lazımdır.

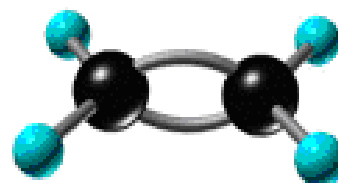
Etilen molekulu əmələ gələrkən, hər bir C-atomundan hibridləşmədə 1 ədəd 2s və 2 ədəd 2p-orbitalı iştirak edir. Nəticədə 3 ədəd sp^2 -hibrid orbitalı yaranır. Bu orbitallar müstəvi üzərində bir-birilə 120° -lik bucaq əmələ gətirirlər. Hibridləşmədə iştirak etməyən 2p-orbitallarının müstəviyə perpendikulyar istiqamətdə bir-birini “yandan” örtməsi nəticəsində π - rabitə əmələ gəlir.



$$\begin{aligned}\sigma(C-H) &= \sigma(sp^2 - s) = 4 \text{ ədəd} \\ \sigma(C-C) &= \sigma(sp^2 - sp^2) = 1 \text{ ədəd} \\ \pi &= \{p_z - p_z\} = 1 \text{ ədəd} \\ \hline \text{Cəmi} &= 5\sigma; 1\pi\end{aligned}$$



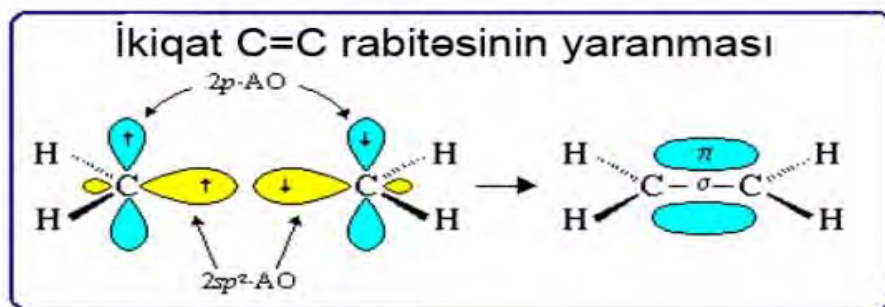
Masştab modeli
(yarımkürə)



Kürə-mil modeli

Etilen molekulunda π -rabitənin əmələgəlmə sxemi

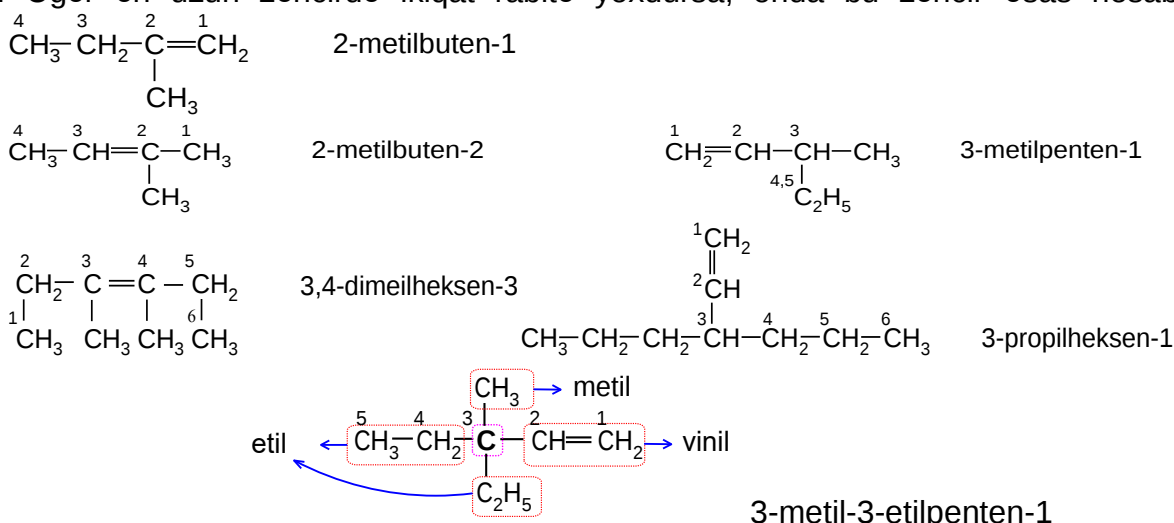
Molekulda C-atamlarının sayından asılı olmayaraq istənilən alkenin molekulunda 1 π – rabitəsi var. Alkenlərdə ikiqat rabitə dedikdə σ - və π - rabitələri nəzərdə tutulur. Etilen molekulunun quruluşu , σ - və π - rabitələrinin əmələ gəlməsi aşağıdakı kimi təsəvvür edilir.



π -Rabitənin örtülmə zonası kiçik olduğundan, σ -rabitedən daha davamsızdır. σ -Rabitəsi π -rabitedən daha davamlıdır. Ona görə ki, σ -rabitəsi atomların mərkəzini birləşdirən düz xətt üzrə atom orbitallarının bir-birini örtməsi hesabına əmələ gəlir. π -rabitəsi isə σ -rabitəsinə perpendikulyar, bir-birinə isə paralel olaraq p- orbitallarının örtülməsi hesabına əmələ gəlir. σ -Rabitəsi boyunca atomlar molekul daxili fırlanmaya məruz qalır. Lakin π -rabitəsi qırılmadan atomların fırlanması mümkün olmur. π -MO elektronları nüvələrarası müstəvidən kənarda olduğundan σ -elektronlarına nisbətən daha mütəhərrik olurlar. Buna görə də, π -rabitəsi σ -rabitəsindən daha çox polyarlaşmış olur.

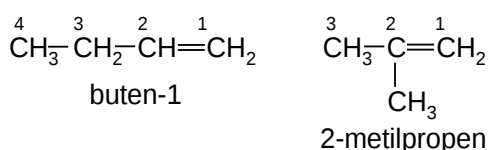
II.2.2. Alkenlərin nomenklaturası və izomerliyi

1. Alkenlərin ən uzun karbon zəncirində ikiqat rabitə olmalıdır.
2. Zəncirdə nömrələnmə ikiqat rabitəyə yaxın tərəfdən aparılır.
3. Əvvəlcə radikalın birləşdiyi karbon atomunun nömrəsi, sonra əvəzləyici qrupun və əsas zəncirin adı, nəhayət, ikiqat rabitə başlayan karbon atomunun nömrəsi qeyd edilir.
4. İkiqat rabitənin yeri rəqəmlə göstərilir.
5. Əgər ən uzun zəncirdə ikiqat rabitə yoxdursa, onda bu zəncir əsas hesab olunmur.

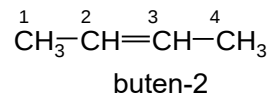
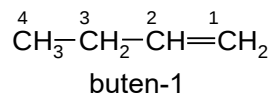


Alkenlər sinifdaxili 3 tip izomerliyə malikdirlər. Karbon zəncirinə görə (quruluş) izomerliyi, ikiqat rabitənin zəncirdə yerinə görə (vəziyyət) izomerliyi, sis-trans (həndəsi) və E - Z izomerlik. Homoloji sıranın ilk iki üzvü – eten və propenin sinifdaxili izomeri yox olur. Etenin həm də siniflərarası izomeri yoxdur.

Quruluş izomerliyi homoloji sıranın 3-cü üzvündən başlayır, yəni - C_4H_8 .



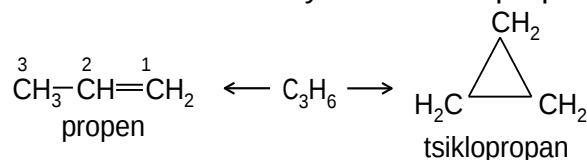
İkiqat rabitənin zəncirdə yerinə görə (vəziyyət) izomerliyi də 3-cü üzvündən başlayır.



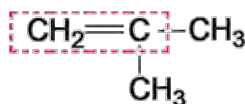
Alkenlərdə həndəsi (sis-trans) izomerliyin olması üçün ikiqat rabitə ilə birləşmiş karbon atomlarının hər birində 2 müxtəlif əvəzləyici atomun və ya radikalın olması zəruri şərtidir. Bu izomerlər ikiqat rabitə müstəvisində əvəzləyicilərin vəziyyətinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Kiçik radikallar (və ya hidrogen atomları) ikiqat rabitənin bir tərəfində yerləşdikdə sis-, müxtəlif tərəfdə yerləşdikdə isə trans- izomer əmələ gəlir. Sis- və trans- izomerlər bir-birindən fiziki xassələri ilə (bəzi hallarda kimyavi xassələri ilə də) fərqlənirlər.

Əgər ikiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomları yanındakı əvəzləyicilərin üçü və ya dördü də müxtəlif olarsa, onda, sis- və trans- izomerləri adi qayda ilə göstərmək olmur. Belə birləşmələrdə kofiqurasiya ikiqat rabitə ilə əlaqəli hər iki karbon atomu yanındakı böyük əvəzləyicilərin sis- və ya trans- vəziyyətləri ilə müəyyən olunur. Bu zaman izomerlərdən biri Z-izomer (almanca birlikdə olmaq mənasını verən **zisammen** sözündən), digəri isə E-izomer (almanca əks tərəf mənasını verən **entgegen** sözündən) kimi qəbul olunur. (Bax II-fəsi, **Sis-, trans və Z, E - nomenklaturalar**).

Siniflərarası izomerlik alkenlərin ikinci nümayəndəsindən propendən başlayır.



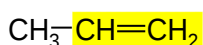
Səmərəli adlandırma zamanı sadə alkenlərə etilenin törəməsi kimi baxılır. Əgər ikiqat rabitəli bir karbon atomundakı hidrogen atomları əvəz olunubsa, onda alken qeyri-simmetrikdir. Əgər ikiqat rabitəli karbon atomlarının hər birindəki radikallar eynidirsə, onda alken simmetrikdir.



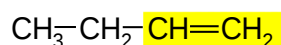
qeyri-simmetrik dimetiletilen



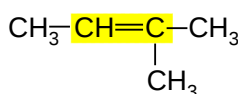
simmetrik dimetiletilen



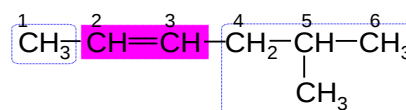
metil-etilen



etil-etilen



trimetil-etilen



5-metilheksen-2

Qeyri- simmetrik metilizobutiletilen

Alken radikalının ümumi formulu **C_nH_{2n-1}** kimidir və alkenil adlanır. Radikalda C-atomlarının nömrələnməsi sərbəst radikaldan başlayaraq nömrələnir. **CH₂=CH-** **vinil (etenil)** **CH₂=CH-CH₂-** **allil (2-propenil)**

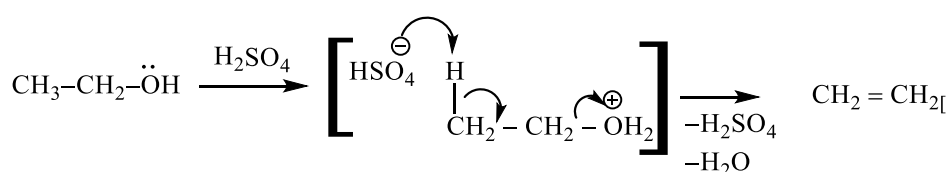
II.2.3. Fiziki xassələri.

Alkenlər zəhərli maddələrdir. Alkenlərin fiziki xassələri homoloji sıra üzrə monoton olaraq artır: **C₂H₄ - C₄H₈ - qaz**, **C₅H₁₀ - C₁₇H₃₄ - maye**, **C₁₈H₃₆ -dan sonra isə bərk haldadırlar**. Alkenlər praktiki olaraq suda həll olurlar, üzvi həlledicilərdə (benzol, toluol,

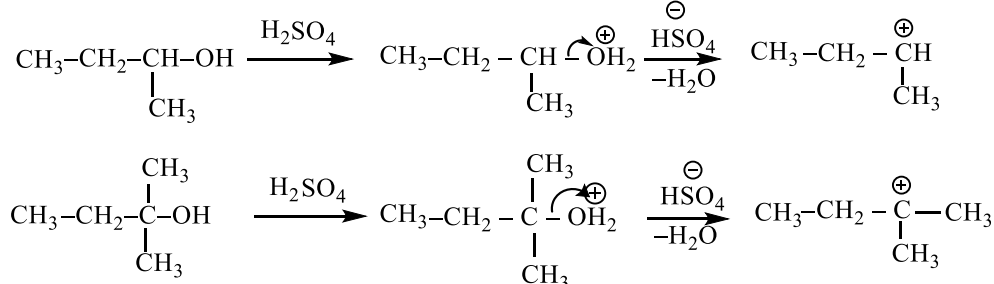
ksilol, xloroform və s.) yaxşı həll olurlar. Bərk halda olan alkenlərin sıxlığı müvafiq alkanlarla müqayisədə çoxdur. Alkenlər də alkanlar kimi sudan yüngüldür. $C_2 \div C_4$ qazların ərimə temperaturu 0°S -dən kiçikdir. Molyar kütlə artdıqca, yəni n-in qiyməti artdıqda izomerlərin sayı artır, sıxlıq artır, ərimə və qaynama temperaturları artır. Karbon və hidrogenin kütlə payı sabitdir

II.2.4. Alkenlərin alınma üsulları.

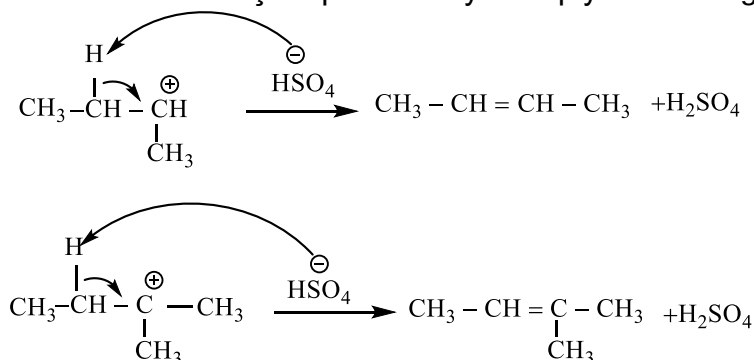
Laboratoriyada alınması. Spirtlərin dehidratlaşması. Yüksək temperaturda ($t > 140^\circ\text{C}$) suuducu reagentlərin iştirakında. Sulfat turşusu iştirakında etil spirtinin dehidratlaşmasından etilen sintez olunur. Reaksiya 180°C temperaturada bimolekulyar eliminləşmə (E_2) mexanizmi ilə gedir. Burada, C-O rabitəsinin qırılması, yəni suyun ayrılması və $C=C$ ikiqat rabitənin əmələ gəlməsi eyni zamanda baş verir.



İkili və üçlü spirtlər isə monomolekulyar eliminləşmə (E_1) mexanizmi ilə gedir. Burada isə ilk olaraq yavaş mərhələdə spirt protonlaşaraq və dehidratlaşaraq karbokationa çevrilir:



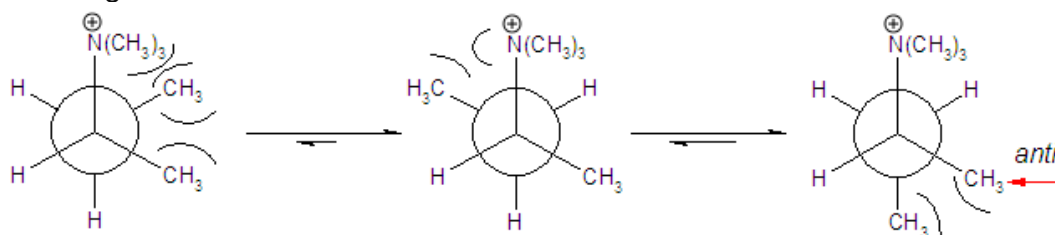
İkinci, sürətli mərhələdə isə karbokationa yaxın və az hidrogeni olan karbonla əlaqəli protonun ayrılması ilə alken alınır. Bu dehidratlaşma proses Zaytsev qaydası üzrə gedir.



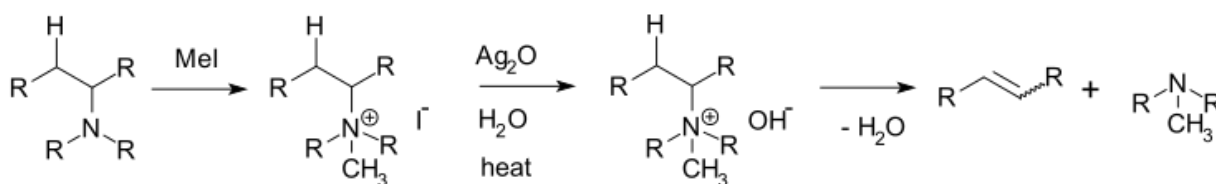
Zaytsev qaydası: dehidratlaşma, dehidrohalogenləşmə, dehalogenləşmə, reaksiyaları zamanı hidrogen atomu qonşu karbon atomlarının hansında hidrogen atomu azdırsa ondan ayrılır. Başqa sözlə reaksiya ikiqat rabitəli karbonda daha çox əvəz olunmuş alkenin alınması istiqamətində gedir. Bu tip alkenlər energetik cəhətdən daha çox əlverişlidir və σ , π - qoşulmanın hesabına davamlıdırlar.



Sterik amillər eyni zamanda ammonium duzlarının müxtəlif konformasiyalarında rəqabət aparan sin- və anti-eliminasiya proseslərinin nisbətini təyin etməklə aminlərin aradan qaldırılmasının stereokimyasına nəzarət edir, bu halda sis-alkenlər əsasən anti-eliminasiya (sağda uyğunlaşma), trans-alkenlər isə sin-eliminasiya (mərkəzdə uyğunlaşma) nəticəsində əmələ gəlir:

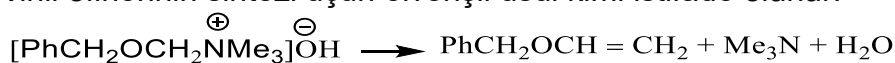


Klassik Hoffmann versiyasında amin metil yodid ilə tam şəkildə metilləşdirilir, bundan sonra tetraalkilamonium yodid sulu və ya sulu-spirtli məhlulda gümüş oksidi ilə qarşılıqlı təsirdə olunaraq hidroksidə çevrilir, bundan sonra tetraalkilamonium hidroksidinin parçalanması onun məhlulunun 100-150 °C-ə qədər buxarlanması ilə həyata keçirilir. Buxarlanma tez-tez aşağı təzyiq altında həyata keçirilir, nəticədə alken distillə edilir:

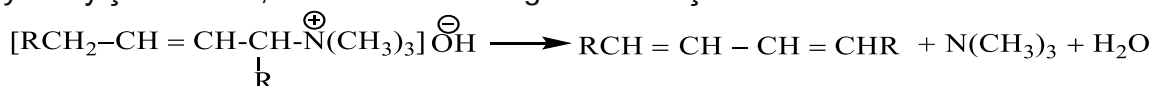


Dimetil sulfoksid və tetrahidrofuran qarışığında parçalanma apararkən, reaksiya temperaturu otaq temperaturuna qədər azaldıla bilər.

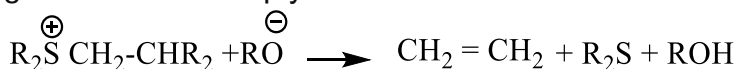
Ammonium qrupuna β-mövqeyində olan heteroəvəzediciləri olan dördlü ammonium duzları da reaksiyaya daxil olur; məsələn, etanolamin efirlərinin dördlü duzlarının Hoffmann eliminasiyası vinil efirlərinin sintezi üçün əlverişli üsul kimi istifadə olunur:



β-Karbon atomunda ekektroakseptor əvəzedicilər, onun CH-turşuluğunu artıraraq, aminin xaric edilməsini və alkenin əmələ gəlməsini asanlaşdırır; əvəz edilmiş allyl ammonium duzları (alkil zəncirinin β, γ-mövqeyində ikiqat rabitə) vəziyyətində deprotonlaşaraq ikiqat rabitənin yerdəyişməsi və 1,3-dienlərin əmələ gəlməsi baş verir:



Alkilsulfonium duzları da Hoffmann bənzər parçalanmaya məruz qalır, reaksiya da E2 mexanizminə uyğun olaraq gedir və ammonium duzlarında olduğu kimi alkenlərin əmələ gəlməsi Hoffman qaydasına tabe olur:



Niyə Hoffman məhsulu alınır?

Dördlü ammonium duzlarının eliminasiya reaksiyasında böyük həcmli (bulk) əsas istifadə olunur (məsələn, OH⁻).

Bu əsas sterik maneələr səbəbilə molekulun mərkəzinə çata bilmir və daha asan çıxarıla bilən kənardakı hidrogeni götürür.

Nəticədə, ən az əvəzli alken yaranır → Hoffman məhsulu.

Zaytsev və Hoffman reaksiyalarının fərqi:

Xüsusiyyət	Zaytsev qaydası	Hoffman qaydası
Alken tipi	Daha çox əvəzli	Daha az əvəzli
İstifadə olunan əsas	Kiçik və ya orta ölçülü əsas	Böyük həcmli əsas (bulky)
Əsas nümunə	Dehidrohalogenləşmə	Dördlü ammonium eliminasiya

Xüsusiyyət

Məhsulun sabitliyi

Zaytsev qaydası

Daha sabit

Hoffman qaydası

Daha az sabit

Reaksiyanın mexanizmini izahı: Dörtlü (kvartenar) ammonium duzlarının (R_4N^+) istilik və güclü əsasın (məsələn, OH^-) təsiri ilə eliminasiya reaksiyasıdır.

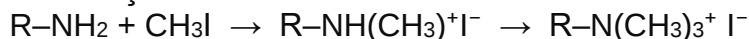
Dörtlü ammonium duzu: $CH_3-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3 I^-$

Bu maddəyə güclü əsas (Ag_2O/H_2O , istilik) əlavə edildikdə Hofmann eliminasiya baş verir.

Mexanizm 3 əsas mərhələdən ibarətdir.

1. Dörtlü ammonium duzunun hazırlanması (əgər ilkin amin varsa)

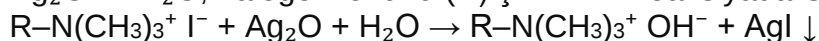
Bu mərhələdə, amin metil halogenlə (məs. CH_3I) ilə reaksiyaya girərək dörtlü ammonium duzuna çevrilir:



(Məsələn üçün bu mərhələni keçmək olar, əgər bizə artıq dörtlü ammonium duzu verilibsə.)

2. Hidroksid ionları ilə reaksiyaya girərək OH^- mühiti yaradılır

Ag_2O və H_2O , halogen ionunu (I^-) çıxarır və reaksiyada OH^- ionu yaradılır:



3. E_2 Eliminasiya mexanizmi baş verir

Bu mərhələdə əsasın təsiri ilə E_2 eliminasiya reaksiyası gedir. Aşağıdakı kimi olur:

1. OH^- – β -karbon atomundakı β -hidrogeni götürür (α -karbon – N-ə bağlı olan, β – qonşu karbon).

2. İkiqat bağ α və β karbonlar arasında əmələ gəlir (alken).

3. Trimetilamin ($N(CH_3)_3$) ayrılır.

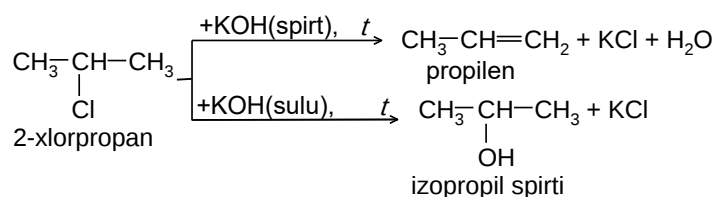
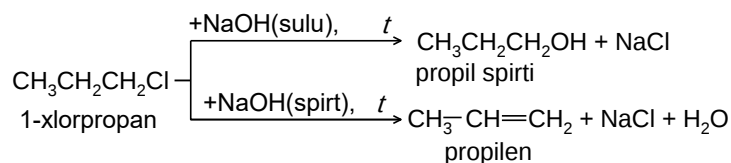
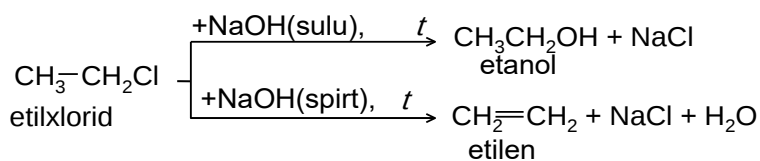
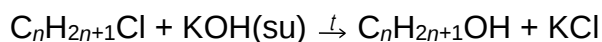
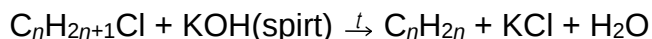
Niyə daha az əvəzli alken (Hofmann məhsulu) alınır?

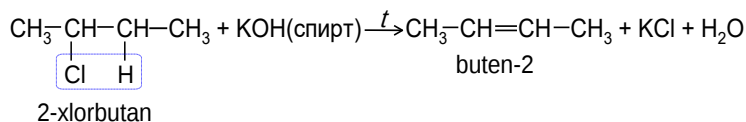
($CH_3)_3N^+$ qrupu böyük həcmli → sterik maneə yaradır.

Əsas daha az əvəzli (kənarda olan) β -hidrogeni götürməyə üstünlük verir.

Beləcə, Zaytsev əvəzinə Hofmann məhsulu üstünlük təşkil edir.

Halogenalkanların dehidrohalogenləşməsi. Doymuş karbohidrogenlərin monohalogenli törəmələrinə qələvinin spirtə məhlulu ilə təsir etdikdə alken alınır. Əgər reaksiya qələvinin suda məhlulu ilə aparılırsa, onda spirt əmələ gəlir.

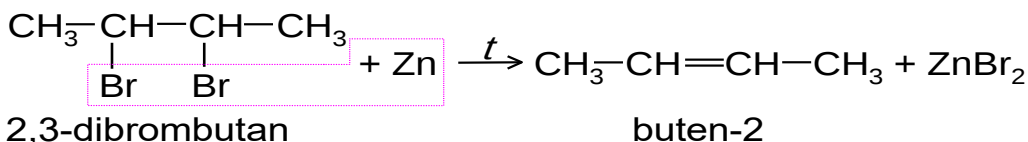
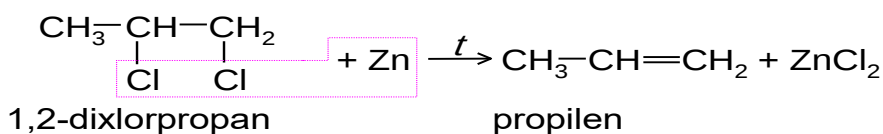
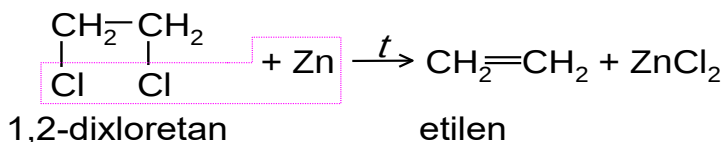
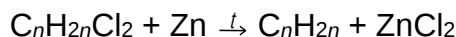




Visinal dehalogenalkanların dehalogenləşməsi.

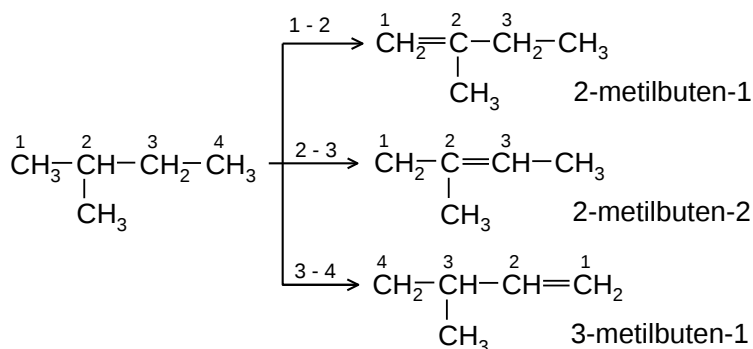
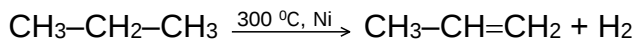
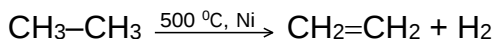
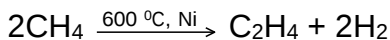
Qustavson reaksiyası.

Alkan molekulundakı iki halogen atomu qonşu karbon atomlarında olarsa, onlara visinaldihalogen alkanlar deyilir. Etilen sırası karbohidrogenləri visinal dihalogenalkanlara aktiv metallarla (Mg, Zn və s.) təsir etməklə almaq olar.



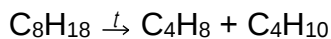
Sənaye üsulları.

Doymuş karbohidrogenlərin dehidrogenləşməsi.



Alkanların krekinqi.

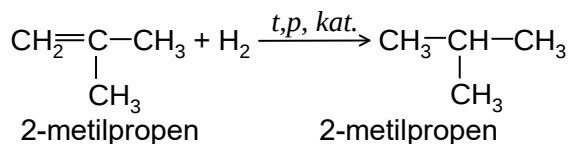
Sənayedə alkenlər (etilen) təbii qazdan, neftin krekinqi və pirolizindən alınır.



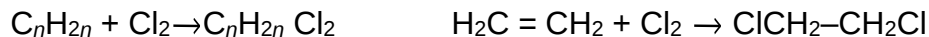
II.2.5. Alkenlərin kimyavi xassələri.

Etilen və onun homoloqlarının kimyavi xassələri ikiqat rabitəyə görə müəyyən edilir. Alkenlər üçün xarakterik reaksiya birləşmə reaksiyasıdır. Onlar həm də oksidləşmə, izomerləşmə və polimerləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Alkenlər kimyavi reaksiyalara girmələrinə görə alkanlardan daha aktivdir. Alken molekulundakı π -rabitəsi σ -rabitələrə nisbətən zəifdir və birləşmə reaksiyası zamanı asanlıqla qırılaraq yeni iki σ -rabitəsi əmələ gətirir. Bunun səbəbi, π -rabitəsi p -elektron buludlarının atomların mərkəzini birləşdirən oxa perpendikulyar və özlərinə paralel örtülərək zəif rabitə əmələ gətirir. Buna görə də alken birləşmə reaksiyalarında π -rabitəsi qırılır və atom qrupları ilə birləşərək sp^2 -hibrid halından sp^3 -hibrid orbitalı yeni σ -rabitələr əmələ gətirir.

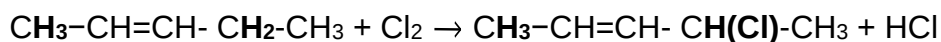
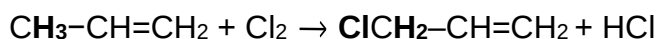
Birləşmə reaksiyaları. Hidrogenləşmə (hidrogenin birləşməsi). Alkenlərin hidrogenləşmə reaksiyası 150-200°C temperaturda Ni, Pd, Pt katalizatorlarının iştirakında alkanların alınması ilə gedir. Alkenlərin hidrogenləşmə reaksiyasının əksi alkanların dehidrogenləşməsidir. Le Şatlye prinsipinə əsasən hidrogenləşmə təzyiqin artması ilə, yəni sistemin ümumi həcmnin azalması ilə gedir. Alken molekulundakı karbon atomlarına hidrogenin birləşməsi onların oksidləşmə dərəcəsinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də alkenlərin hidrogenləşməsi reduksiya reaksiyasıdır. Bu reaksiyadan sənayedə yüksək oktanlı yanacaqların alınmasında istifadə olunur.



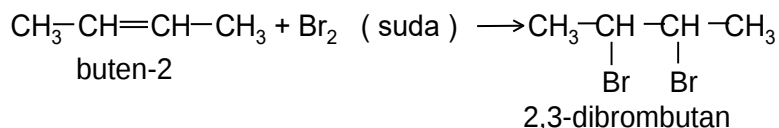
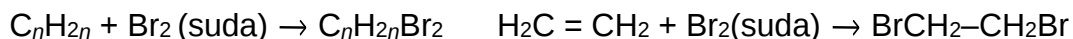
Halogenləşmə. İkiqat (C=C) rabitəsinə halogenlərin birləşməsi adi şəraitdə (otaq temperaturda və katalizatorsuz) çox asan gedir. Bu reaksiyalar halogen molekulundakı rabitənin heterolitik qırılması hesabına elektrophil birləşmə mexanizmi üzrə gedir. Alkenlər xloru asan birləşdirirlər.



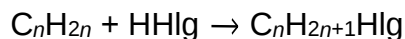
Halogenləşmə reaksiyasını 500°C temperaturda apardıqda ikiqat rabitəyə görə birləşmə reaksiyası getmir. Bu zaman ikiqat rabitəyə nəzərən α -vəziyyətdə olan C-atomundakı H-atomu əvəz olunur. Burada allil vəziyyətdə əvəzlənmə reaksiyası deyilir. Bu reaksiya radikal mexanizmi üzrə gedir.



Alkenlər bromlu suyu rəngsizləşdirir. Alkenləri bromlu sudan buraxdıqda π – rabitəsi qırılır və brom birləşmə reaksiyasına daxil olur.



Hidrohalogenləşmə. Etilen və onun homoloqları hidrohalogenləri birləşdirir.

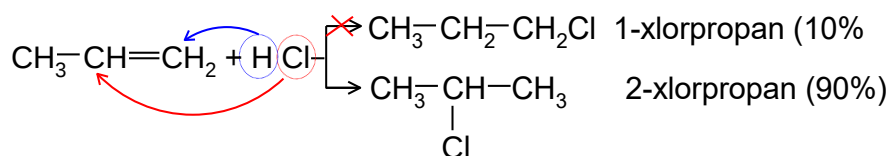


etilxlorid, xloretan



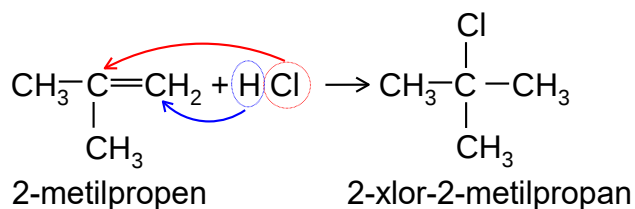
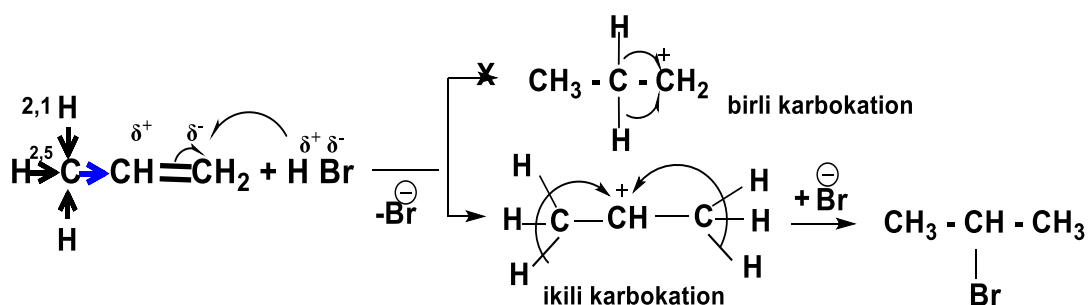
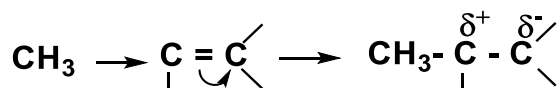
Alkanlardan fərqli olaraq alkenlərdə birləşmə reaksiyaları sərbəst radikal mexanizmi üzrə deyil, ion mexanizmi üzrə gedir. Qeyri-simmetrik alkenlərə hidrogenhalogenirlərin (HCl) birləşməsi B.B.Markovnikov qaydası üzrə baş verir. Markovnikov qaydası statik və dinamik faktorla izah olunur.

Qeyri-simmetrik alkenlərə **HX (HF, HCl, HBr, HI, H₂O, HCN** və s.) tipli maddələrin birləşməsi zamanı H-atomu ikiqat rabitəli hidrogeni çox olan karbon atomuna, Hal⁻ və OH⁻, CN⁻ ionları isə hidrogeni az olan ikiqat rabitəli C-atomuna birləşir.

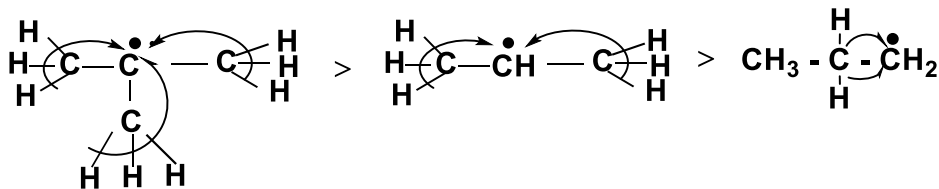


İzahı:

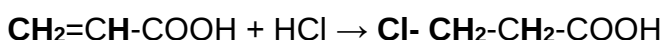
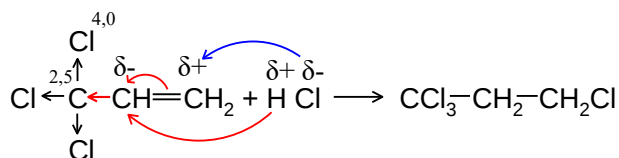
Metil qrupundakı (-CH₃) C-H polyar rabitəsi elektromənfiliiyi fərqli olan C və H- atomlarını elektron buludlarının örtülməsi hesabına yarandığı üçün H-atomunun elektronları C-atomuna tərəf istiqamətlənərək karbon ətrafında mənfi yükün miqdarını artırır və C-atomu qismən δ⁻ yüklənir. CH₃ qrupu öz növbəsində vinil radikalına (-CH=CH₂) təsir edərək π-rabitəsini qırır və elektron buludları hidrogeni çox olan ikiqat rabitəli C-atomuna (=CH₂) tərəf sıxlaşaraq δ⁻ yüklənir. H-atomu az olan ikiqat rabitəli (=CH) karbon atomu isə δ⁺ yüklənərək, sonda polyar molekul əmələ gəlir. Başqa sözlə, metil qrupu elektrodonor xassəyə malik olduğundan ikiqat rabitənin polyarlaşmasına səbəb olur. Bu Markovnikov qaydasının **statik** faktorla izahıdır.



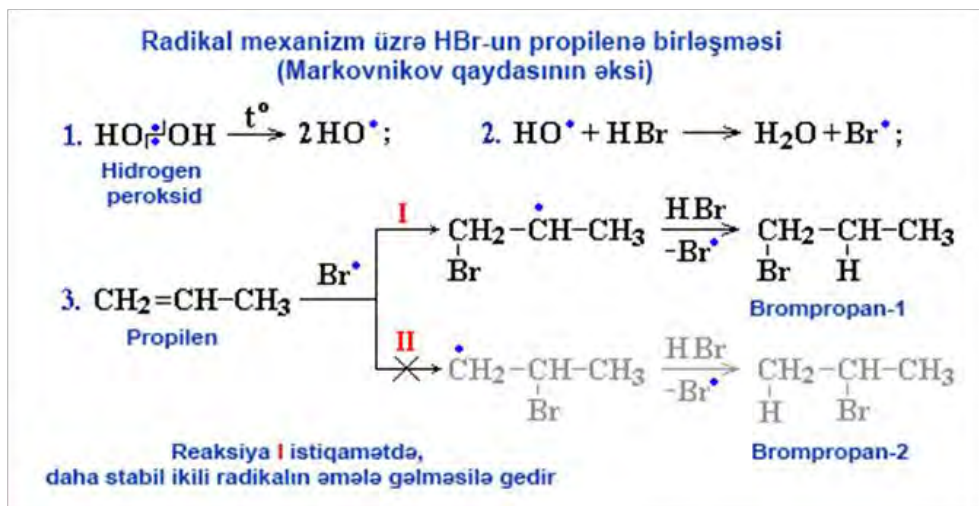
Bu mexanizmi həm də davamlı aralıq məhsul olan davamlı karbokationu əmələ gəlməsilə izah olunur. Karbokationun davamlılığı onu əhatə edən C-H rabitələrinin sayı ilə müəyyən olunur. Daha çox C-H rabitəsi ilə əhatə olunan kationun yaşama müddəti daha çox olur. Deməli, ikili karbokation daha davamlıdır. Bu faktor **dinamik** faktordur. Karbokationların davamlılıq ardıcılığı sərbəst radikallarda olduğu kimidir.



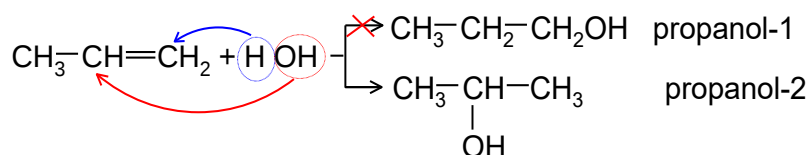
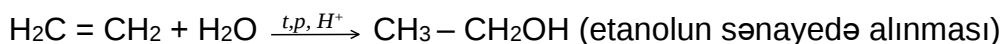
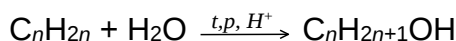
Əgər ikiqat rabitənin yanındakı əvəzləyici elektroakseptor xassəlidirsə (**Cl, CHO, COOR, COOH, F, NO₂, SO₃H, CN**), onda elektronları özünə tərəf çəkərək reaksiya Markovnikov qaydasının əksinə gedəcək. Başqa sözlə, ikiqat rabitəli karbon atomu ilə əlaqəli atom və ya atom qrupu mənfi induktiv (-I) effekə malikdirsə bu tip birləşmələr Markovnikov qaydsının əksinə gedir.



Qeyri-simmetrik alkenlərə HBr birləşməsi reaksiyası hidrogenperoksid iştirakında radikal mexanizmi üzrə Markovnikov qaydasının əksinə gedir. Buna Xaraş effekti deyilir.

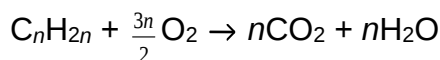


Hidratlaşma. Alkenlər mineral turşuların (H₂SO₄, H₃PO₄) iştirakında Markovnikov qaydası ilə suyu birləşdirir və uyğun spirt əmələ gəlir.



Alkenlərin oksidləşməsi. Alkenlərin oksidləşmə məhsulunun quruluşu reaksiyanın getmə şəraitindən və oksidləşdiricilərin təbiətindən asılıdır.

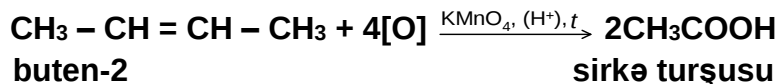
Yanma – tam oksidləşmədir. Alkenlər havada yanırırlar. Etilen və onun homoloqlarının hava ilə qarışığı güclü partlayış verir.



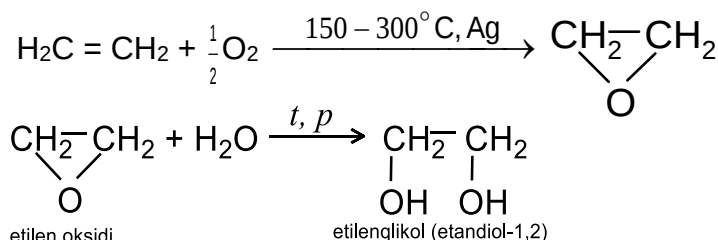
Alkenlər asan oksidləşirlər..Alkenlər $KMnO_4$ -ün suda məhlulu ilə yumşaq şəraitdə asanlıqla oksidləşərək ikiatomlu spirt (etilenqlükol) əmələ gətirir. Bu reaksiya alkenlərin keyfiyyət reaksiyasıdır (Vaqner reaksiyası).



Alkenlər sərt şəraitdə turş mühitdə $KMnO_4$ məhlulunda qaynatdıqda ikiqat rabitə tam qırılaraq oksidləşmə məhsulu olan iki turşu qarışığı və ya turşu və SO_2 əmələ gəlir.

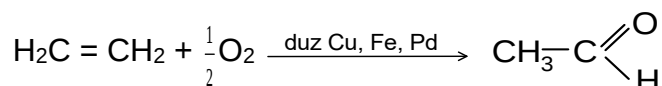


Alkenlərin havanın oksigeni ilə təmiz oksidləşməsi katalizator iştirakında baş verir. Etilenin Ag-katalizatoru iştirakında katalitik oksidləşməsi üzvi sintezdə çox qiymətli maddə olan etilen oksidi (epoksid) əmələ gəlir. etilen oksidindən və onun homoloqlarından sirkə aldehidi, sintetik yuyucu maddələrin, lakların, plastik kütlələrin, sintetik kauçuk, etilenqlükol, ətirli maddələrin istehsalında istifadə olunur.

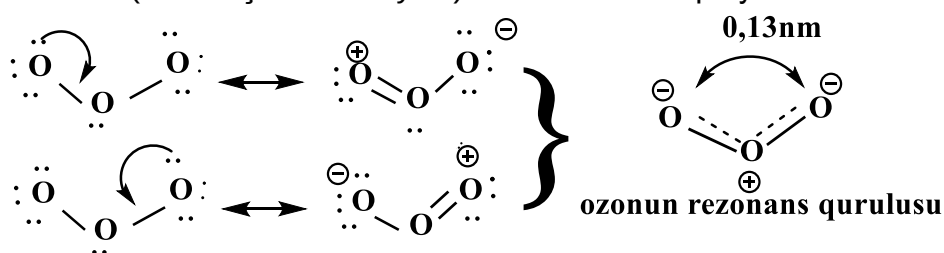


Etilenqlükol sənayedə aşağı temperaturda donan (antifiriz), sintetik lif olan lavsan və partlayıcı maddə alınmasında istifadə olunur.

Alkenlər Cu, Fe və Pd duzlarının iştirakında oksidləşirlər.



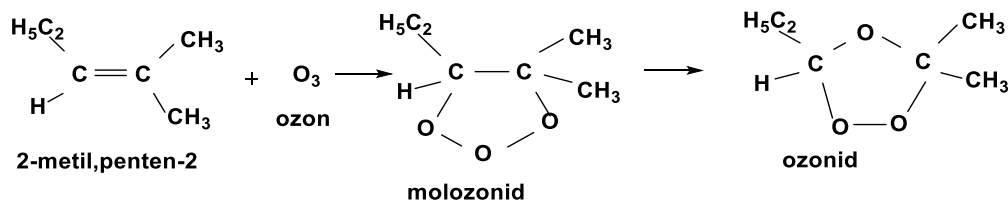
Ozonlaşma. Olefinlərin quruluşunu müəyyən etmək üçün oksidləşdirici kimi ozondan istifadə edilir (Ozonlaşma reaksiyası).Ozon molekulu polyar molekuldur ($\mu=0,53D$)



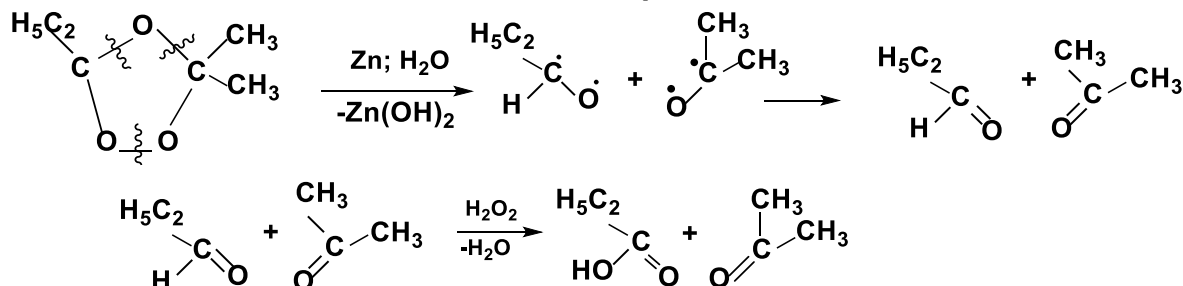
Ozonlaşma iki ardıcıl mərhələ ilə gedir.

1.Alkenə ozonun birləşməsi. Bu zaman molozonid əmələ gəlir.Molozonid davamsızdır və asanlıqla ozonidə çevrilir.

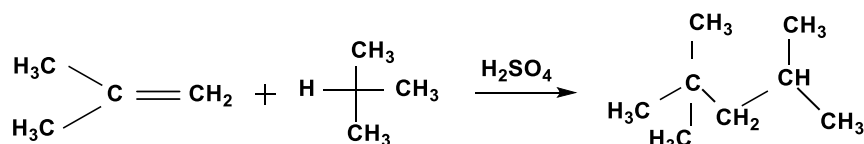
2-Metil, penten-2 ozonlaşdıqda propil aldehidi (propanal) və propanon (aseton) əmələ gəlir.



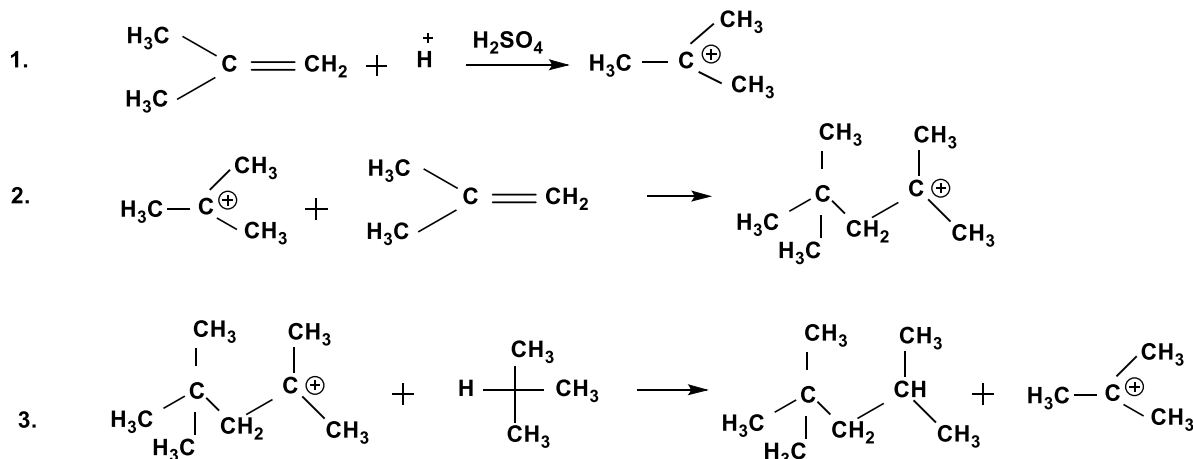
2.Ozonidin parçalanma.



Alkilləşmə. Alkenlərin (olefinlərin) alkanlarla alkilləşmə reaksiyası turşu katalizatoru iştirakında gedir. Məsələn,sulfat və optofosfat turşusu iştirakında izobutilen izobutanla alkilləşərək izooktan əmələ gətirir.

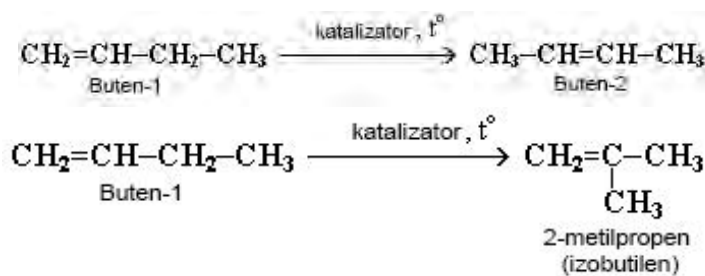


Reaksiya aşağıdakı mexanizm üzrə gedir:



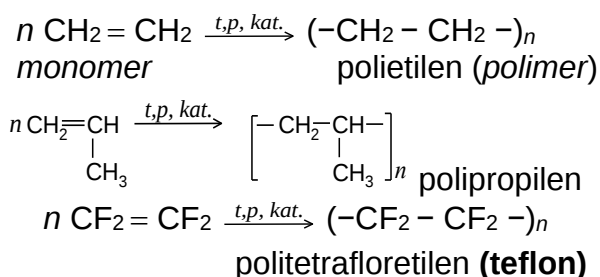
Reaksiyadan 2,2,4- trimetilpentan (izooktan) alınır. Bu yüksək oktan ədədli motor yanacağıdır.

İzomerləşmə. Butenin izomerləşməsi reaksiyası zamanı buten-1 katalizator iştirakında buten-2 və 2- metilpropen (izobutilen) alınır:



Polimerləşmə. Alkenlərin yüksək temperaturda, təzyiqdə və katalizator iştirakında polimerləşmə reaksiyalarından kiçik molekullu birləşmələrdən yüksək molekullu birləşmələr

alınır. Polimerləşmə reaksiyası alken molekulundakı π -rabitənin qırılması nəticəsində molekullararası yeni σ -rabitələrinin əmələ gəlməsi ilə baş verir. Bu reaksiya birləşmə reaksiyası adlanır. Polimerləşmə reaksiyasına daxil olan maddələr *monomerlər* adlanır. Monomer molekulunda ən azı bir ikiqat rabitə olmalıdır. əmələ gələn polimerin molekulunda çoxlu sayda təkrarlanan eyni quruluşlu karbon zəncirli olmalıdır. Buna elementar manqa deyilir. Makromolekulun formulunda monomerin sayı polimerləşmə dərəcəsi adlanır və n -hərflə ilə işarə olunur. $n \gg 1$.



II.2.6. Tətbiqi.

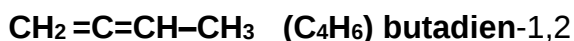
Alkenlər sənayedə polimer materialların (plastmas, kauçuk, plyonka), partlayıcı maddələrin, antifriz, həlledici, yüksək oktan ədədli yanacaqların alınmasında ilkin maddə kimi tətbiq olunur.

Etilen polietilenin, politetrafloretillenin (teflon), strolun, etil spirtinin (ondan da sənayedə divinil alınır), etilenqlikolun, dietilsirkə aldehydinin, halogenlitörəmələrin və müxtəlif üzvi maddələrin alınmasında istifadə olunur. Propilen və butilen spirtlərin və polimerlərin alınmasına, izobutilen (2-metilpropen) sintetik kauçukların alınmasında tətbiq olunur.

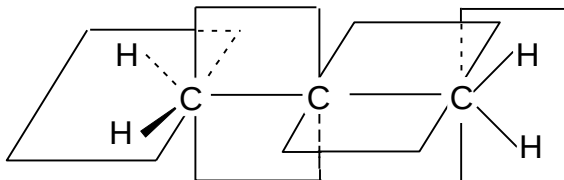
II.3. Dien karbohidrogenləri.

Molekulunda iki ikiqat rabitəsi olan, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ümumi formula malik birləşmələr dien karbohidrogenləri və ya dienlər adlanır. Alkadienlərin xassələri molekullarındakı ikiqat rabitələrin karbon zəncirindəki yerlərindən asılıdır. İkiqat rabitələrin yerinə görə alkadienlər üç tipə bölünür:

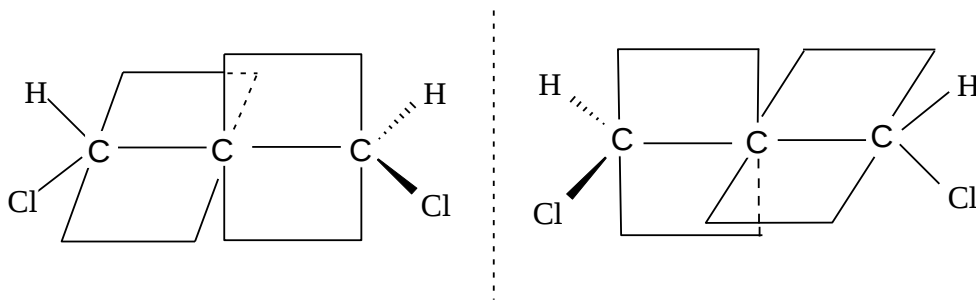
Kumulə olunmuş dienlər – bu dienlərdə ikiqat rabitələr bir karbon atomu ilə ayrılır:



İkiqat rabitələri kumulə olunmuş alkadienlərə adətən allen sırası dienlər də deyilir. Allendə kənar karbon atomları SP^2 -, ortadakı karbon atomu isə SP - hibrid halındadır. Allen molekulunda kənar karbon atomlarının valent əlqələrinin yerləşdiyi müstəvilər, π - elektron orbitallarının əmələ gətirdiyi müstəvi ilə qarşılıqlı perpendikulyardır.



Odur ki, alkenlərdən fərqli olaraq allendə əvəzləyicilər *cis*- və ya *trans*- vəziyyətdə yerləşə bilmir. Lakin, C^1 və C^3 atomlarında müxtəlif əvəzləyicilər olduqda konfigurasiyalarına görə fərqli olan izomerlər əmələ gəlir. Onların bir- birinə münasibəti əşyanın öz güzgü əksinə olan münasibəti kimi olacaq.



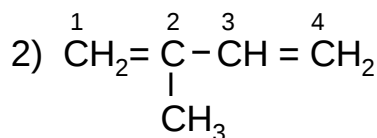
Bu quruluşları bir-birinin üzərinə yerləşdirmək mümkün olmadığından iki müxtəlif əvəzli allenlərdə optiki izomerlərin olmasını ehtimal etmək olar. İkiqat rabitələri təcrid olunmuş və qoşulmuş dienlərə nisbətən allenlər az davamlı birləşmələrdir. Belə ki, hidrogenləşmə istiliyinə görə dienlərin davamlılığı aşağıdakı kimi dəyişir:

qoşulmuş dienlər > izolə olunmuş dienlər > kumulə olunmuş dienlər.

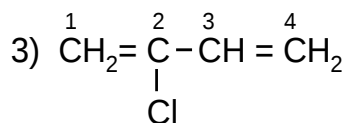
Allenlərdə əlavə gərginlik çox ehtimal ki, ikiqat rabitələrin eyni bir karbon atomu ilə əlaqəli olması hesabına baş verir.

Konyuqə (qoşulmuş) dienlər – ikiqat rabitələr bir σ -rabitə ilə ayrılır:

1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadien-1,3 və ya divinil



2-metil butadien-1,3 və ya izopren

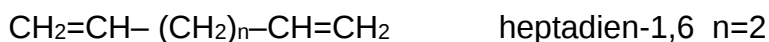
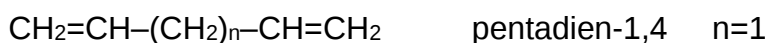


2-xlor butadien-1,3 və ya xloropren

4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ pentadien-1,3

Qoşulmuş dienlərin bəzi nümayəndələri sənayedə sintetik kauçuk və müxtəlif üzvi maddələrin alınmasında geniş tətbiq sahəsi tapıb.

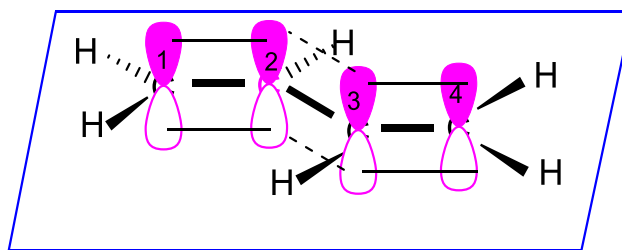
İzoləolunmuş dienlər – ikiqat rabitələr bir-birindən iki və daha çox (ən azı bir C-atomu) σ -rabitələri və ya $-\text{CH}_2-$ qrupları ilə ayrılan dienlərdir.



Bu tip dienlərdəki ikiqat rabitələr sp^3 hibrid orbitalı C-atomları ilə ayrıldıqlarına görə onlar bir-birilə qoşula bilmirlər, yəni qarşılıqlı təsirdə olmurlar və buna görə də alkenlər kimi kimyavi xassə göstərilər.

II.3.1. Butadien-1,3 və 2-metilbutadien-1,3-ün quruluşu.

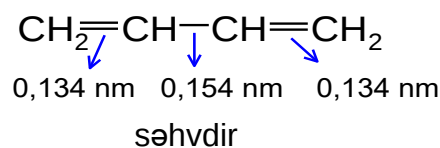
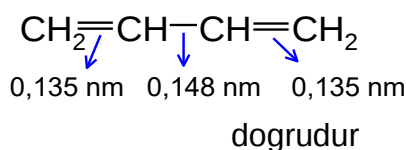
Qoşulmuş dienlərdə (divinil, izopren) əsas zəncirdəki C-atomları sp^2 -hibrid vəziyyətindədir. Karbon atomlarında qalan qeyri-hibrid p-elektronları müstəvinin aşağı və yuxarı hissəsində bir-birini yandan örtərək dörd elektronlu π -sistemi yaradır. Qoşulmuş dienlərin elektron quruluşunun mahiyyəti π -rabitəsinin əmələ gətirən p-elektronlarının əsas zəncirdəki ikiqat rabitəli (sp^2 -hibrid orbitalı) karbon atomları arasında bərabər paylanaraq delokallaşmış elektron buludlarının əmələ gəlməsidir. Başqa sözlə ikiqat rabitələrin π -elektronları bir-birilə qoşularaq vahid π -sistemi (qoşulmuş sistem) əmələ gətirir.



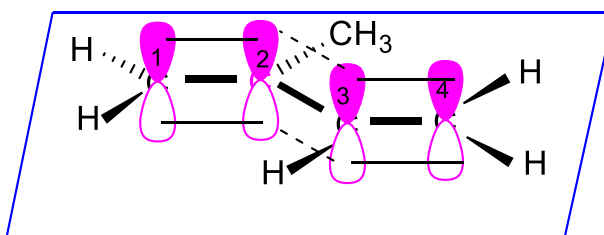
Bu da qoşulmuş dienlərdə təmiz birqat və ikiqat rabitələrin olmamasına səbəb olur. Butadienin quruluşu delokallaşmış sistemin formasını dəqiq ifadəsidir.

C(1) və C(2), C(3) və C(4) atomları arasında rabitələr adi ikiqat rabitəyə nisbətən uzanır, C(2) və C(3) atomları arasında rabitə isə adi birqat rabitəyə nisbətən qısadır.

Dien molekulunun quruluşunda bu hadisə **qoşulma effekti** adlanır. Qoşulma effekti dienlərin reaksiyaya girmə qabiliyyətini müəyyən edir.



Uyğun olaraq izopren molekulunun quruluşunun aşağıdakı kimi göstərmək olar:



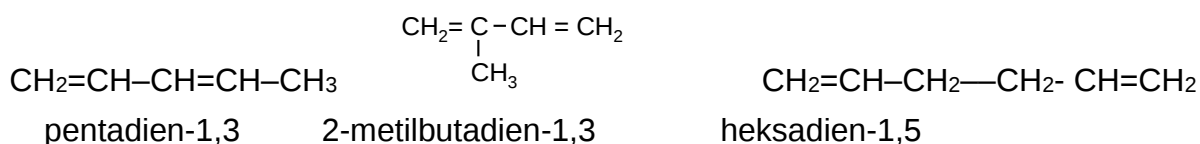
II.3.2. Alkadienlərin nomenklaturası və izomerliyi.

IUPAC (beynəlxalq) qaydaya əsasən dienlərin adlandırılması zamanı ikiqat rabitələr molekulun əsas zəncirində olmalıdır. Nömrələnmə ikiqat rabitələrdən birinə yaxın olmalıdır. Uyğun alkanın adının sonluğuna **-dien** əlavə olunmalıdır. Sonda ikiqat rabitələrin yerləşdiyi C-atomunun nömrələri və əvvəldə isə əvəzləyicilərin birləşdiyi C-atomunun nömrəsi və adı deyilir.

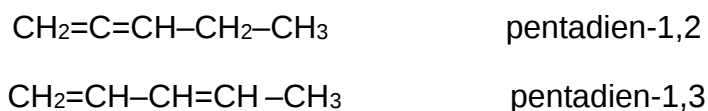
Alkadienlər quruluş, sis-trans və siniflərarası (alkinlərlə) izomerliyə malikdirlər.

Alkadienlərin quruluş izomerliyinə daxildir:

a) karbonun skelet izomerliyi homoloji sıranın üçüncü üzvündən başlayaraq - **C₅H₈**

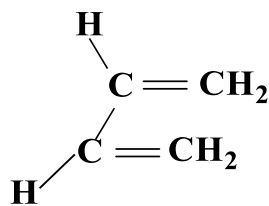


b) ikiqat rabitələrin vəziyyət izomerliyi (ikinci üzvdən başlayaraq - **C₄H₈**):

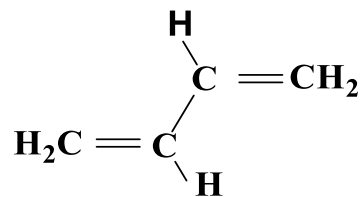


$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	pentadien-1,4
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	pentadien-2,3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	heksadien-1,4
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	heksadien-2,4
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	heksadien-1,3

Sis-trans izomerlik: Butadien-1,3-də C_2-C_3 rabitənin artan çoxluğu onun molekulunun iki konformasiya qəbul etmə qabiliyyəti ilə sübut olunur: (S)-sis - və (S)-trans.

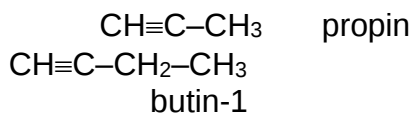
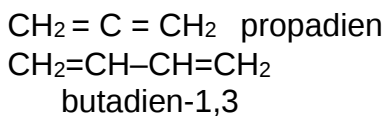


S-sis-butadien -1,3



S-trans-butadien -1,3

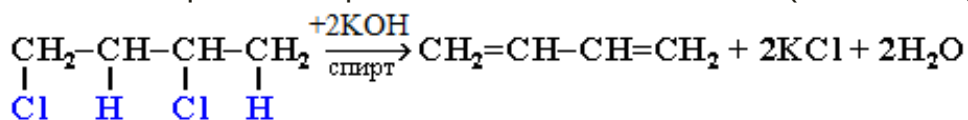
Alkadienlər alkinlərlə siniflərarası izomerliyə malikdirlər. Homoloji sıranın birinci üzvündən başlayır - C_3H_4 .



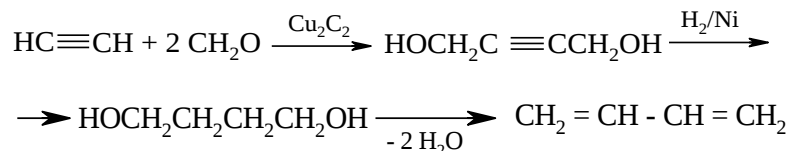
II.3.3. Alkadienlərin alınma üsulları .

Hal-hazırda alkadienlər neft məhsullarının pirolizi zamanı əlavə məhsul kimi alınır. Qoşulmuş dienlər aşağıdakı sintez yolu ilə alınır.

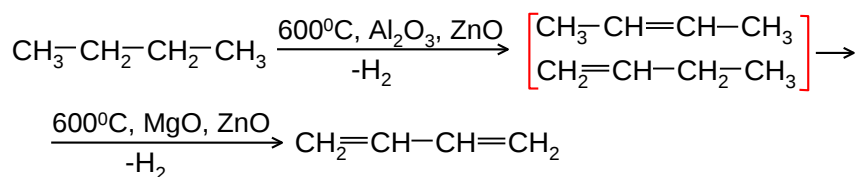
Dihalogenalkanlara qələvilərin spirtdə məhlulu ilə təsir etməklə (dehidrohalogenləşmə):



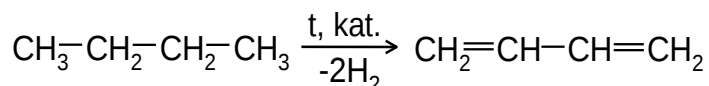
Divinilin digər əhəmiyyətli alınma üsulu mis asetilenid iştirakında asetilenin formaldehidlə qarşılıqlı təsir reaksiyasıdır. Bu reaksiya Reppe reaksiyası adlanır.



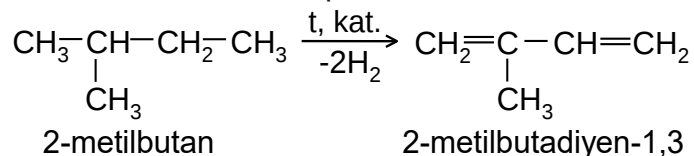
Alkanların dehidrogenləşməsi (proses mərhələləli gedərək əvvəl alken sonra isə dien alınır)



(bəzi mənbələr reaksiyanın 540-575⁰C-də Al₂O₃ və Cr₂O₃ aparıldığını göstərir).
Qısa şəkildə:



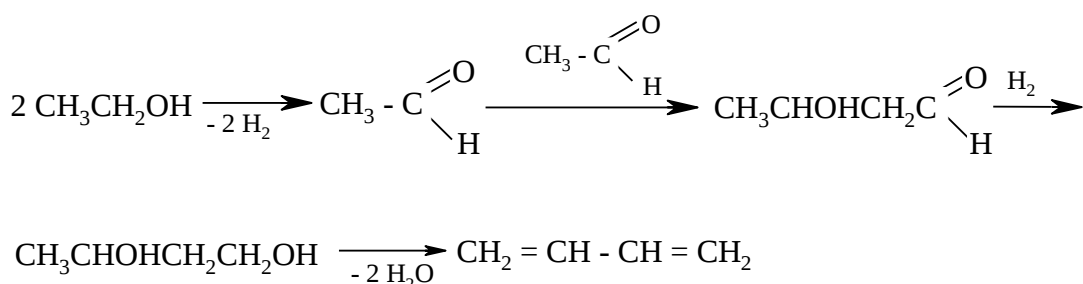
Izopren və ya 2-metilbutadien-1,3 neft qazının tərkibində olan 2-metilbutandan alınır.



Lebedev reaksiyası – etil spirtinin eyni zamanda dehidratlaşma və dehidrogenləşməsindən butadien-1,3 alınır.



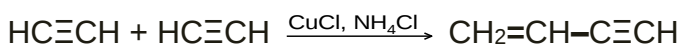
Ehtimal olunur ki, reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



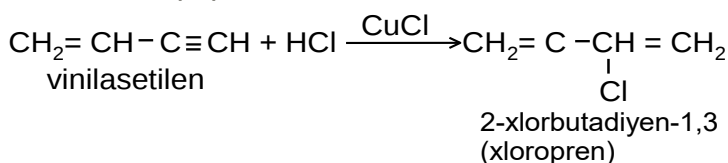
Xloroprenin alınması.

Əvvəllər xloropren aşağıdakı üsulla alınırdı:

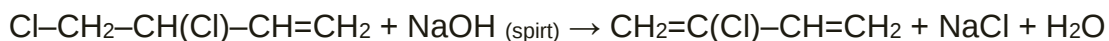
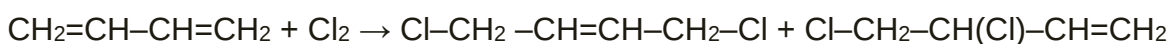
Asetilen tərkibində CuCl və NH₄Cl olan sulu məhluldan (0-5⁰C temperaturda) buraxdıqda vinilasetilen əmələ gəlir:



Vinilasetilenin 0-5⁰C temperaturda hidroxlorlaşması nəticəsində xloropren alınır.



Hal-hazırda xloropreni divinildən alırlar. (300⁰C, Kat)



II.3.4. Fiziki xassələri

Butadien-1,3 (divinil) -normal şəraitdə asan mayeləşən və iyli qazdır. Suda həll olmur, efirdə və benzolda həll olur. 2-metilbutadien-1,3 (izopren) –uçucu maddədir, t°qay.=34,1⁰C, suda həll olmur, karbohidrogenlərdə, efirdə, spirtə həll olur.

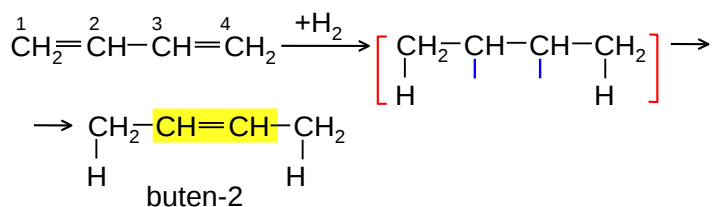
Alkadien molekulunda C-atomlarının sayı (n) artdıqda: izomerlərin sayı artır, sıxlıq artır, ərimə və qaynama temperaturları artır.

II.3.5. Kimyavi xassələri.

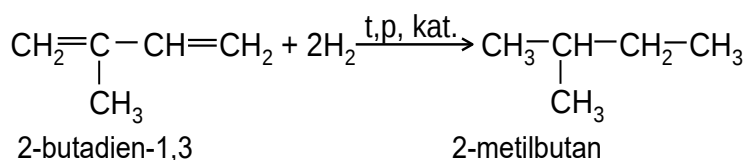
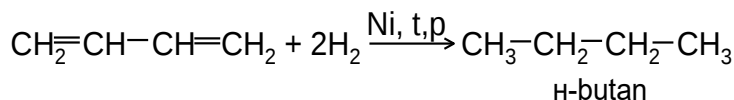
Dien karbohidrogenləri doymamış karbohidrogen olduğundan, onlar üçün birləşmə reaksiyaları xarakterikdir. Dienlər həm də oksidləşmə və polimerləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Kimyavi xassələrinə görə dienlər alkenlərə oxşayır. Alkenlərdən fərqli olaraq dienlərdə delokallaşmış π -elektronların olması bəzi hallarda digər reaksiyaların baş verməsinə səbəb olur.

Dörd karbon atomunda ümumi elektron buludlarının əmələ gəlməsi dienlərdə birləşmə reaksiyaları C₁ və C₄ atomlarını əhatə edir. Buna görə də divinil və izoprendə 1 mol reagentin birləşməsi 1,2 və 1,4 vəziyyətində baş verir. Reaksiya əsasən 1,4 birləşmə istiqamətində gedir. Dien karbohidrogenləri (qoşulmuş) hidrogen, halogen, hidrogen halogenlərin və ya HX tipli polyar molekulların qarşılıqlı təsiri zamanı 1,2 və 1,4 birləşmə məhsullarının qarışığı alınır. Qoşulmuş dienlərin birləşmə reaksiyalarının məhsullarının çıxımı temperaturdan və reaksiyanın müddətindən asılıdır. Adətən yüksək temperaturda ($t > 40^\circ \text{C}$) 1,4-birləşmə məhsulunun %-lə miqdarının çıxımı çox olur. Aşağı temperaturda ($t < 0^\circ \text{C}$) 1,2-birləşmə məhsulunun %-lə miqdarının çıxımı az olur.

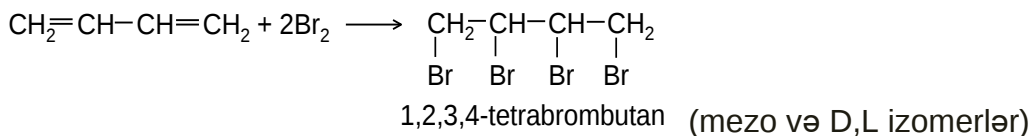
Hidrogenləşməsi. Butadien-1,3 hidrogenləşməsi zamanı 1,4-birləşmə üzrə buten-2 alınır. Bu zaman ikiqat rabitələr qırılaraq H-atomları C₁ və C₄ -ə birləşir, sərbəst radikallar ortaya keçərək C₂ və C₃ -atomları arasında ikiqat rabitə əmələ gətirir:



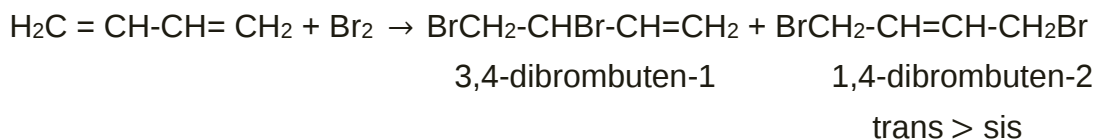
Katalitik hidrogenləşmə zamanı dienlər alkan əmələ gətirir.



Halogenləşməsi: Butadien-1,3 tetraxlorometan (CCl₄) iştirakında artıq miqdarda götürülmüş Br₂ ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda D,L- və mezo- 1,2,3,4-tetrabrombutan qarışığı alınır.

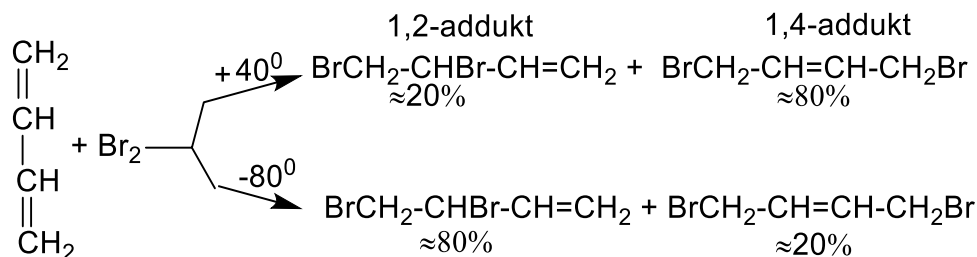


Əgər butadien-1,3 ilə 1 mol Br₂-un ion birləşmə reaksiyası müəyyən şəraitdə aparıldıqda nəticədə 1,4-dibrombuten-2 (trans > sis) və 3,4-dibrombuten-1 birləşmələri alınır.

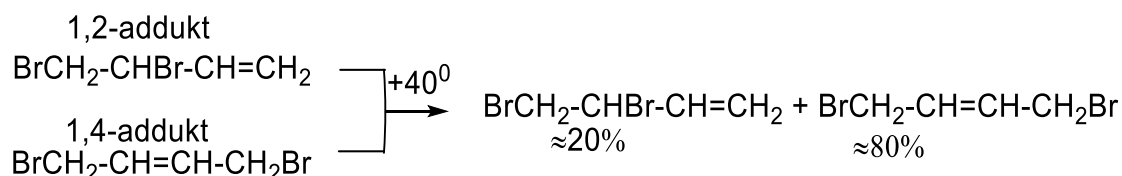


Müəyyən olunmuşdur ki, butadien 1,3 və bromun ion birləşmə reaksiyasından aşağı temperaturda (-80°S) əsasən 1,2 - birləşmə məhsulu olan 3,4 - dibrombuten -1 alınır.

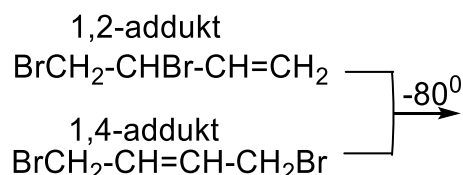
Reaksiya yuxarı temperaturda (+40⁰S) aparıldıqda isə əsasən 1,4-birləşmə məhsulu olan 1,4-dibrombuten-2 əmələ gəlir.



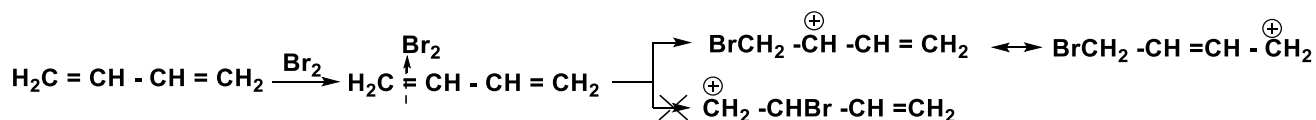
Polyar həlledici mühitində +40⁰S temperaturda 1,2- və 1,4- adduktlar eynilə 1mol bromun ion birləşmə reaksiyasında olduğu kimi çevrilməyə məruz qalır.



Əksinə, -80⁰S temperaturda 1,2- və 1,4-adduktlar çox davamlı olduqlarından hec bir çevrilmə olmur.



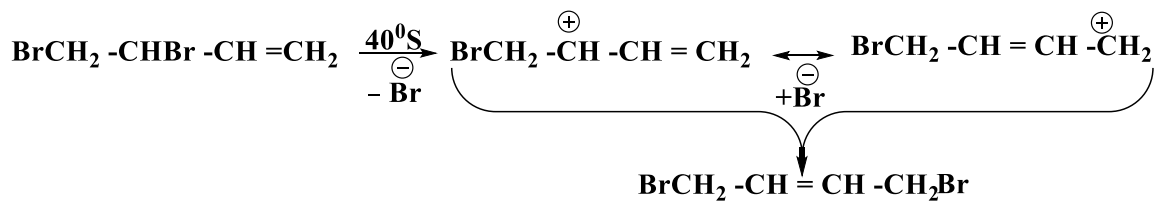
Bu məlumatlardan belə nəticə çıxartmaq olar ki, istənilən temperaturda butadien-1,3-ün reaksiyası bir ikiqat rabitədə (alkenlərdə olduğu kimi) π- kompleksinin əmələ gəlməsi ilə başlayır. Bu isə, prinsipcə təcrid olunmuş ikiqat rabitəyə bromun elektrofil birləşməsinin ilkin mərhələsinə bənzəyir. Lakin bu zaman π- kompleksi tsiklik brom ionunun əmələ gəlməsi ilə müqaisədə rezonansla stabilləşən allil-kationa daha tez çevrilir, çünki bu allil-kationunun enerjisi daha azdır. π-Kompleksi rezonansla stabilləşən ikincili karbokationdan daha yüksək enerjiyə malik birincili kationa çevrilir.



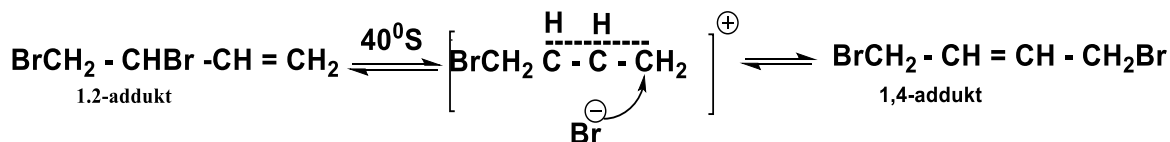
Çox güman ki, -80⁰ S -də bromid anionu yeni əmələ gələn karbokationdan tez uzaqlaşma bilmir və C₂-atomuna birləşərək 3,4-dibrombuten-1 birləşməsinə əmələ gətirir. Burdan aydın olur ki, bu birləşmə ən asan, yəni digərindən daha sürətli əmələ gəlir və ona **kinetik nəzarət** edilən reaksiya məhsulu deyildir.



40⁰S-Temperaturda 1,2-birləşmənin sürəti artır. Bununla belə reaksiya məhsulu olan allilhalogenud, halogenid-ion və resonansla stabilləşmiş allil-kation yaratmaq üçün ionlaşa bilər. Bununla yanaşı olaraq, 40⁰S-də terminal vəziyyətdə olan karbonun müsbət yükünə bromid ionunun birləşməsi enerji baxımından mümkün olur.



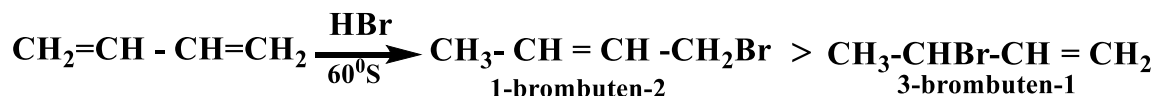
Beləliklə, yüksək temperaturda 1,2-adduktun əmələ gəlməsi sürətlənir, eləcədə onun 1,4-addukta çevrilmə sürəti artır. Müəyyən olunmuşdur ki, 40°S-də 1,2-addukta nisbətən 1,4-adduktdan bromid ionunun ayrılması çox cətin, çünki, 1,4-adduktun enerjisi 1,2-adduktdan azdır. 1,4-Adduktun yüksək stabililiyə malik olması baxımından onu **termodinamiki nəzarət** edən reaksiya məhsulu adlandırılır.



Bununla da, nəticə olaraq bəzi reaksiyaların müxtəlif temperaturda fərqli reaksiya məhsullarının əmələ gəlmə səbəbini aydınlaşdırmış olduq.

Deməli, reaksiya zamanı daha tez əmələ gələn addukt (aşağı temperaturda -80°S-də 1,2-birləşmə) **kinetik nəzarət** olunan reaksiya məhsulu adlanır. Reaksiya zamanı tədricən temperaturun artması ilə əmələ gələn daha stabil və davamlı quruluşa malik olan birləşmə (40°S-də 1,4- birləşmə) **termodinamiki nəzarət** olunan məhsul adlanır.

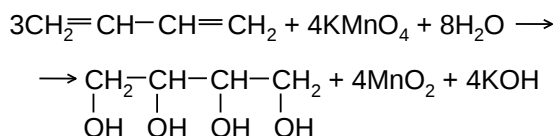
Hidrohalogenləşmə: Bu reaksiyalar zamanı əsasən termodinamiki nəzarət olunan məhsullar alınır.



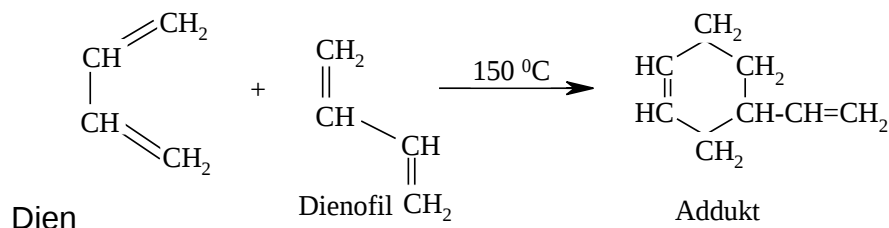
Qeyri- simmetrik dienlərdə (2-metilbutadien -1,3) ilkin elektrofil həmlənin istiqaməti Markovnikov qaydasına görə müəyyən olunur.

Oksidləşmə reaksiyaları.

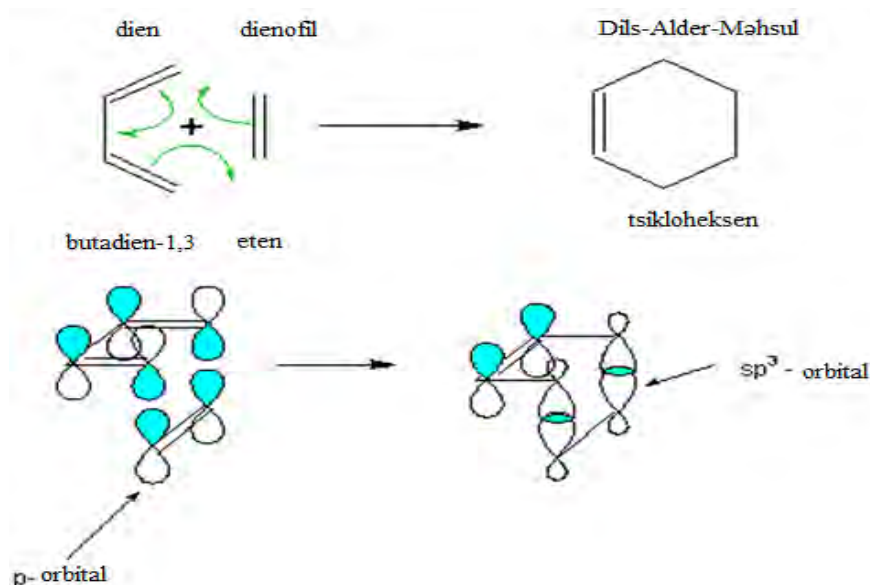
Dienlər kaliumpermanqanatla oksidləşərək dördatomlu spirt (tetrol) əmələ gətirir:



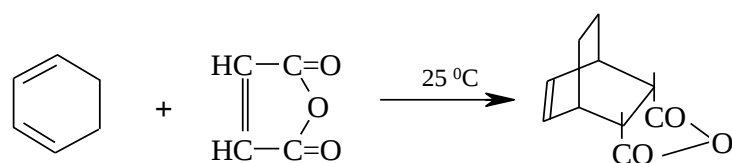
S.B.Lebedev tərəfindən müəyyən edilmişdir ki, 150°S temperaturda divinil tsiklodimerləşir. Bu zaman bir divinil molekulu S-sis-konformasiyada dien kimi 1,4-vəziyyətində, digər divinil molekulu isə S-trans-konformasiyada dienofil kimi 1,2-vəziyyətdə reaksiyaya daxil olur və addukt adlanan məhsul əmələ gətirir.



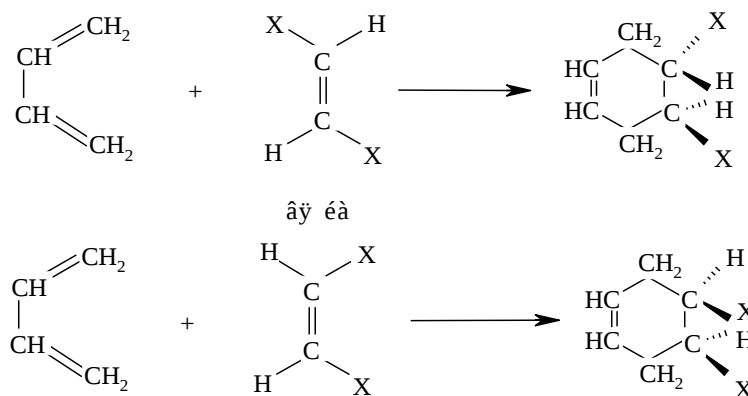
Sonralar uyğun reaksiyalar **Dils və Alder** tərəfindən daha ətraflı öyrənilmiş və dien sintezi reaksiyası adlandırılmışdır. Ümumi halda dien sintezi və ya **Dils-Alder reaksiyası** dedikdə aktivləşdirilmiş ikiqat və ya üçqat rabitələri saxlayan maddələrin 1,4-vəziyyətdə qoşulmuş dienlərə birləşmə reaksiyaları başa düşülür. Bu reaksiyaların tsiklik birləşmələrin alınmasında çox böyük əhəmiyyətinə görə 1950- ci ildə Dils və Alderə kimya elmi üzrə Nobel mükafatı verilmişdir. Qoşulmuş dienlərə alkenlərin 1,4-birləşməsi tsikloheksen və onun törəmələrinin alınması ilə nəticələnir.



Dienofil molekuluna $-\text{COOH}$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ və b.kimi elektroakseptor qrupların daxil edilməsi, dienin isə elektrodonor qrupların olması reaksiyanın getməsinə asanlaşdırır. Belə ki, beş və altıüzvli tsiklik dienlərlə reaksiyanın çox asan getməsi onların S-sis-konfigurasiyada mövcud olmaları ilə izah olunur.

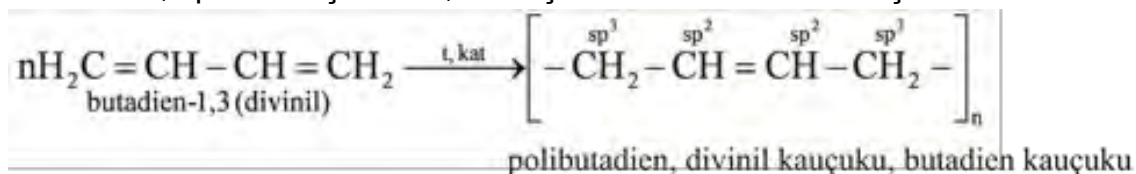


Müəyyən olunmuşdur ki, reaksiya zamanı heç bir aralıq hissəcik əmələ gəlmir və alınan addukt dienofilin konfigurasiysına malik olur.

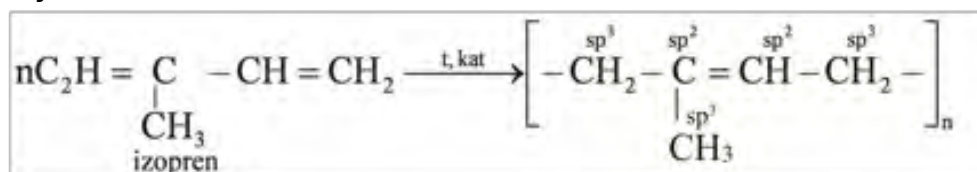


Polimerləşmə reaksiyası

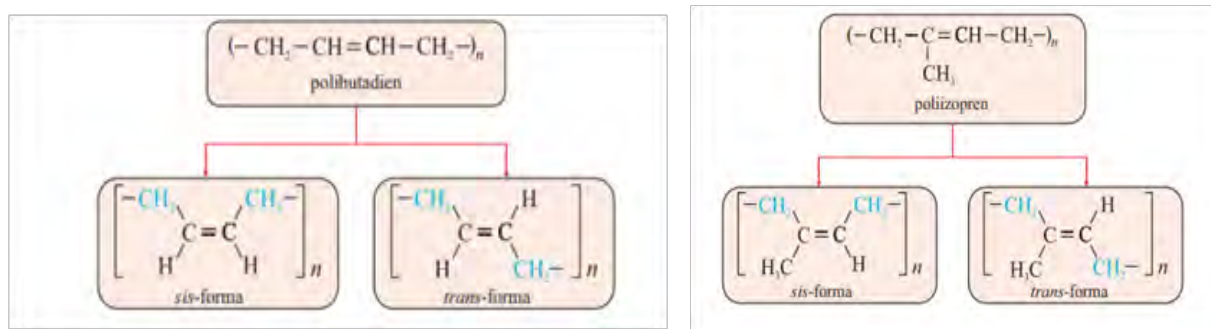
Dienlərin mühüm xassəsi – onların polimerləşməsi nəticəsində sintetik kauçuk alınmasıdır. Butadien-1,3 polimerləşdikdə 1,4-birləşməsi üzrə butadien kauçuku alınır.



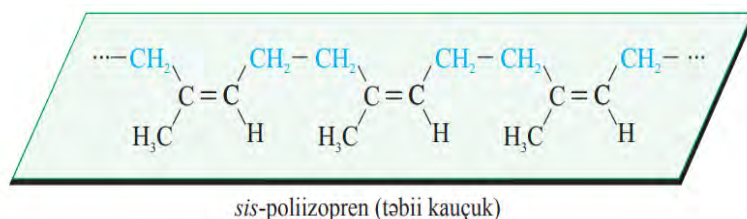
Bu reaksiyada metal üzvi katalizatorlar istifadə etməklə müntəzəm quruluşlu *sis*-polimer almaq olar. Eyni qayda üzrə izoprenin polimerləşməsi zamanı təbii kauçuka oxşar olan sintetik izopren kauçuku alınır.



Bu reaksiyalar əsasında alınan kauçuklar sintetik kauçuklar adlanır. Kauçukların makromolekullarının tərkibində $-\text{CH}_2-$ qrupları ikiqat rabitəli karbon atomlarına nəzərən fəzada müxtəlif cür yerləşə bilər, yəni onlar *sis*- və *trans*-formalara malikdir. Sintetik kauçuklar bu formaların qarışığından ibarət olur.



Amerikanın tropik meşələrində bitən heveya ağacının şirəsinin əsas hissəsi yalnız *sis*-poliizopren makromolekullarından ibarətdir. Makromolekulda monomer qalıqlarının bu cür nizamlı düzülüşü nəticəsində əmələ gələn polimerlər *stereomüntəzəm polimerlər* adlanır.



II.3.6. Təbii kauçuk.

Təbii kauçuku Braziliyada bitən heveya ağacının süd şirəsindən (lateksdən) alırlar. Təbii kauçuku (lateksi) almaq üçün ağacın gövdəsini bıçaqla çətilirlər və şirəni toplayırlar. Təbii lateks kauçukun suda emulsiyasıdır, onun tərkibində 34–37% kauçuk, 52–60% su, həmçinin zülallar, qatranlar, karbohidratlar və mineral maddələr vardır. Lateksdən kauçuku üzvi turşularla koagulyasiya edirlər, su ilə yuyurlar və vərəq şəklinə salırlar, sonra qurudaraq hissə verirlər. Hissəvermə kauçuku sonrakı oksidləşmədən və mikroorqanizmlərin təsirindən qoruyur.

Təbii kauçuk– $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ tərkibli yüksəkmolekullu doymamış karbohidrogendir, burada, $n=1000\div 3000$ intervalında olur.

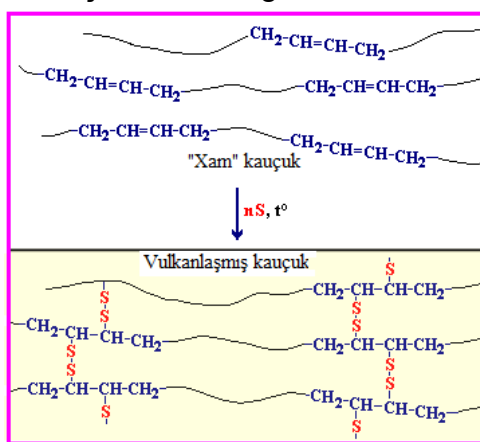
Təbii kauçukun makromolekulunda izopren monomerləri *sis*-formadadırlar və müntəzəm təkrarlanır. Belə quruluşu yuxarıda qeyd olunduğu kimi stereomüntəzəm polimerlər adlandırılır. Məhz, belə quruluş təbii kauçuka elastilik və dağılmaya qarşı davamlılıq verir. Izoprenin *trans*-polimeri təbiətdə, həmçinin **quttaperça** şəklində rast gəlinir.

Kauçuk – çox elastik yüksəkmolekullu materialdır (elastomerdir). Təbii kauçuk unikal kompleks xassələrə malikdir: yüksək axıcıdır, yapışqan xassəlidir, sürtünməyə davamlıdır, suyu və qazı keçirmir, dielektrikdir. Kauçuk suda praktiki həll olmur, üzvi həlledicilərdə (CS₂, CHCl₃ və s.) əvvəlcə şişir, sonra isə həll olur.

Kauçuka lazımı fiziki-mexaniki xassələr: möhkəmlik, elas-tiklik, həlledicilərin və aqressiv kimyəvi mühitin təsirinə davamlılıq vermək üçün – kauçuku kükürd tozu

(ω(S) = 1–3%) ilə qarışdırıb 130-140°C -yə qədər qızdırırlar. Bu prosesə **vulkanlaşma** deyilir.

Rezin – doldurucular (his) əlavə edilmiş vulkanlaşmış kauçuktur. Vulkanlaşmanın mahiyyəti ondan ibarətdir ki, kauçuk və kükürd qarışığını qızdırdıqda kauçukun makromolekullarından ibarət üçölçülü torvari quruluş əmələ gələrək ona yüksək davamlılıq verir. Kükürd atomları makromolekulun ikiqat rabitələrinə birləşərək onlar arasında birləşdirici disulfid körpüləri əmələ gətirir. Vulkanlaşma prosesini sadə çəkildə belə göstərmək olar:



Aktiv hislə doldurulmuş kauçukdan rezin şəklində avtomobil şinləri və digər rezin məmulatlar hazırlamaq üçün istifadə edilir.

Torvari polimer daha möhkəmdir və yüksək deformasiya qabiliyyətinə – yüksək elastikliyə (dönər deformasiya) malikdir. Tikici agentin (kükürd, S) miqdarından asılı olaraq müxtəlif tikilmə ehtimalı torlar almaq olar. Kükürd artıq miqdarda olarsa, *ebonit* alınır (ω(S) = 30–50%). Ebonit elastikliyə malik deyil və bərk materialdır.

II.4.ALKİNLƏR

II.4.1.Alkinlərin homoloji sırası,nomenklaturası, quruluşu və izomerliyi

Molekulunda karbon atomları arasında bir üçqat rabitəsi olan (C≡C) alifatik doymamış karbohidrogenlər **alkinlər** adlanırlar.Ümumi formulu: **C_nH_{2n-2}**. İlk nümayəndəsinin molekulunda 2 karbon atomu olur, **n≥2. 2π - rabitəsi var**

C₂H₂ (HC≡CH, asetilen)

C₃H₄ (HC≡C–CH₃, propin)

C₄H₆ (HC≡C–CH₂–CH₃, butin-1

və ya

CH₃–C≡C–CH₃, butin-2

Üçqat rabitənin uzunluğu 0,120 nm, atomlar arası bucaq 180°

Homoloji sıranın birinci üzvü asetilen adlanır. Ona görə də bu karbohidrogenlərə asetilen sırası karbohidrogenlərdə deyilir.

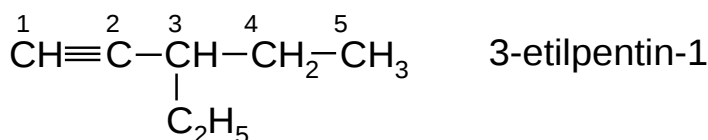
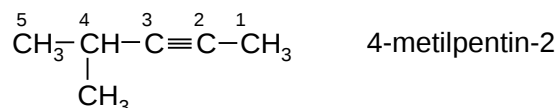
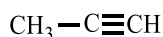
Homoloji sırası

Molekulyar formulu	Quruluş formulu	Səmərəli adı	Beynəlxalq adı
C ₂ H ₂	HC≡CH	–	etin
C ₃ H ₄	CH ₃ –[C≡CH]	metilasetilen	propin
C ₄ H ₆	$\begin{array}{cccc} \boxed{\text{HC}\equiv\text{C}} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{array}$	etilasetilen	butin-1
	$\begin{array}{cccc} \text{H}_3\text{C} & - & \boxed{\text{C}\equiv\text{C}} & - & \text{CH}_3 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{array}$	dimetilasetilen	butin-2

Alkinləri nomenklaturası. Sistematik (beynəlxalq) nomenklaturaya əsasən alkinləri adlandırdıqda müvafiq alkanların **–an** şəkilçisi **–in** ilə əvəz olunur.

etan → etin propan → propin butan → butin pentan → pentin

Şəxəli quruluşlu asetilen sırası karbohidrogenləri adlandırdıqda, ən uzun karbon zənciri seçilir, üçqat rabitə əsas zəncirə daxil olmalıdır. Əsas zəncir ən uzun olmaya da bilər. Nömrələnmə üçqat rabitəyə yaxın tərəfdən aparılır. Sonra yan zəncirdəki əvəzləyicilərin kiçikdən böyüyə doğru birləşdiyi C-atomlarının nömrələri, adı və əsas zəncirin adı **–in-** şəkilçisi əlavə etməklə adlandırılır.



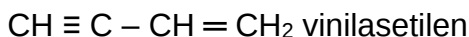
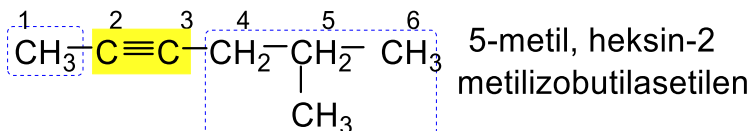
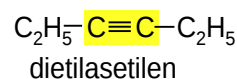
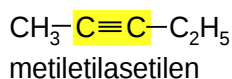
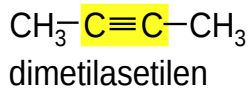
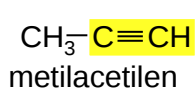
Bəzi alkinləri trivial adlandırmaq olar:

asetilen (etin) allilen (propin) krotonilen (butin-1) valerilen (pentin-1)

Alkinlərdən bir hidrogen atomu ayrıldıqda alınan birvalentli radikalı adlandırdıqda **–inil** şəkilçisindən istifadə olunur.

HC≡C- etinil, HC≡C-CH₂- propalgil, CH₃-C≡C- propinil

Rasional (səmərəli) adlandırılma zamanı sadə alkinə asetilenin törəməsi kimi baxılır. Asetilenin molekulundakı bir və ya iki hidrogen atomları alkil radikalı ilə əvəz olunur.

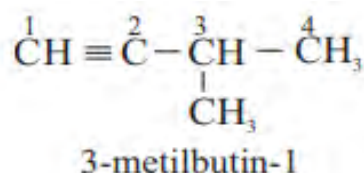
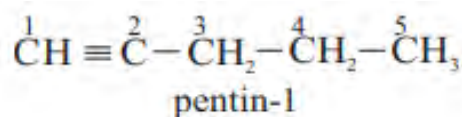


Alkinlərdə karbon zəncirinin quruluş izomerliyi, üçqat rabitənin vəziyyətinə görə **quruluş izomerliyi və siniflərarası izomerlik** mümkündür.

Homoloji sıranın ilk iki üzvünün - C₂H₂, C₃H₄ izomerləri yoxdur.

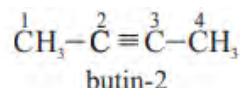
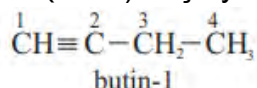
Karbon zəncirinə görə quruluş izomerliyi

Karbon zəncirinə görə quruluş izomerliyi alkanlar və alkenlərdən fərqli olaraq molekulunda beş karbon atomu olan nümayəndədən (C₅H₈) başlayır.



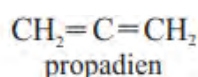
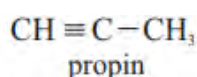
Üçqat rabitənin vəziyyətinə görə quruluş izomerliyi

Üçqat rabitənin vəziyyətinə görə quruluş izomerliyi əsas zəncirdə üçqat rabitənin yerinə (vəziyyətinə) görə yaranır. Bu zaman karbon zəncirinin quruluşu dəyişmir, yalnız əsas zəncirdə üçqat rabitənin yeri dəyişir. Üçqat rabitənin vəziyyətinə görə quruluş izomerliyi homoloji sıranın üçüncü nümayəndəsindən (C₄H₆) başlayır.

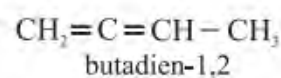
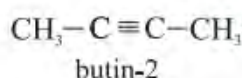
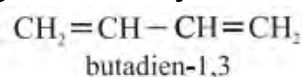
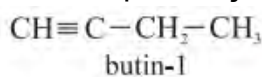


Siniflərarası izomerlik

Alkinlər molekulunda eyni sayda karbon atomu olan alkadienlərlə siniflərarası izomeridir. Alkinlərdə siniflərarası izomerlik propindən (C₃H₄) başlayır.

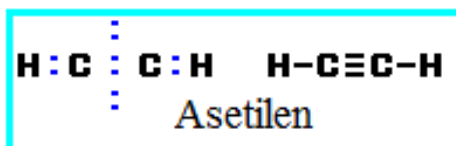


C₄H₆ formullu alkinin quruluş izomerlərinin aşağıdakı sxem şəklində ümumiləşdirmək olar:

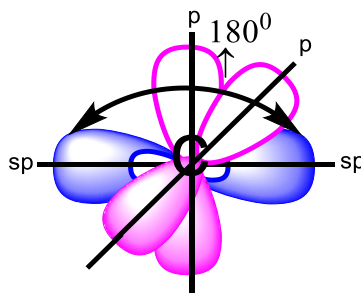


Üçqat rabitəli karbon atomlarına yalnız bir əvəzedici birləşdiyindən alkenlərdən və alkadienlərdən fərqli olaraq alkinlərdə **sis-trans izomerlik** mövcud deyil.

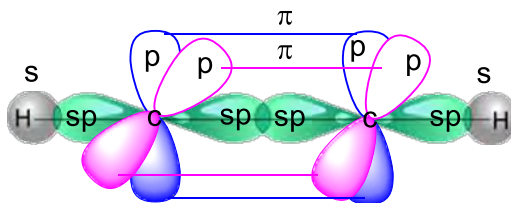
Quruluşu və hibridləşməsi: Asetilen molekulunun quruluşu



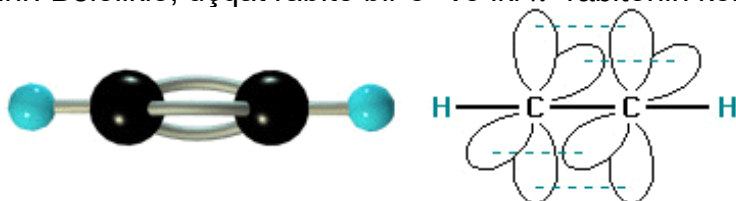
Asetilen molekulunda karbon atomları *sp*-hibrid halındadır. Bu o deməkdir ki, karbon atomunun bir düzxətt üzərində yerləşən və bir-birilə 180° bucaq əmələ gətirən iki *sp*-hibrid orbitalı və qeyri-hibrid halda olan iki *p*-orbitalı vardır.



Karbon atomunun iki hibrid orbitalindən biri qarşılıqlı örtülmə nəticəsində karbon atomları arasında σ -rabitəni əmələ gətirir. Qalan hər bir hibrid orbitalı hidrogen atomunun s-orbitalı ilə örtülərək $\sigma(\text{C-H})$ - rabitəsinə əmələ gətirir.



Karbon atomunun bir-birinə perpendikulyar yerləşən iki qeyri-hibrid p-orbitalı σ -rabitə istiqamətinə perpendikulyar yönələrək, qarşılıqlı örtülmə nəticəsində iki π - rabitəni əmələ gətirir. Beləliklə, üçqat rabitə bir σ - və iki π - rabitənin kombinasiyası kimi xarakterizə olunur.



Mil-kürə modeli

Atom-orbital modeli

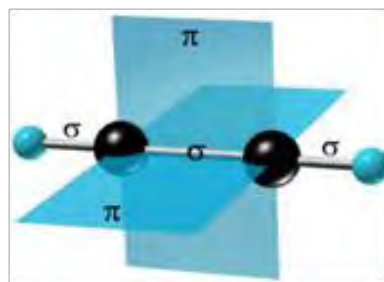
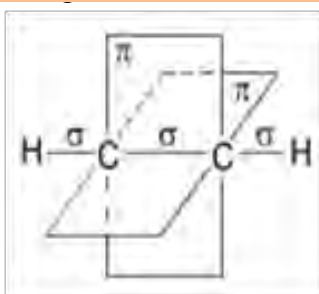
$$\sigma(\text{C-H}) = \sigma(sp - s) = 2 \text{ rabitə}$$

$$\sigma(\text{C-C}) = \sigma(sp - sp) = 1 \text{ rabitə}$$

$$\pi = \{p_z - p_z\} \text{ və } \{p_y - p_y\} = 2 \text{ rabitə}$$

$$\text{Cəmi} = 3\sigma; 2\pi$$

π -Rabitələr bir-birinə perpendikulyar müstəvilərdə yerləşir. Karbon atomlarının sp -hibrid orbitallarının əmələ gətirdiyi σ -rabitələri bir düz xətt üzərində yerləşir (bir-birilə 180° bucaq əmələ gətirirlər). Buna görə də, asetilen molekulu xətti quruluşa malikdir:



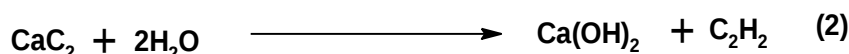
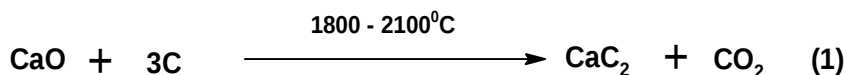
Ümumiləşmə:

- 1) C-atomları sp -hibrid halındadır.
- 2) Molekulunda 3σ - və 2π - rabitəsi var.
- 3) Molekulu xətti quruluşludur.
- 4) Valent bucaqları 180° -dir.
- 5) $\ell(\text{C}\equiv\text{C})$ rabitəsinin uzunluğu $0,120\text{nm}$ -dir.
- 6) Molekulda kimyəvi rabitələrin əmələ gəlməsində 4 ədəd sp -hibrid orbitalı və 6 ədəd qeyri-hibrid orbitalları (2 ədəd s-orbitalı + 4 ədəd $2p$ -orbitalı) iştirak edir.
- 7) Üçqat rabitə ($\text{C}\equiv\text{C}$) 6 ümumi elektron hesabına yaranır

II.4.2. Alkinlərin alınması.

Sənayedə. Asetilen həm sənayedə, həm də laboratoriyada kalsium-karbidin su ilə reaksiyasından (hidrolizindən) alınır.

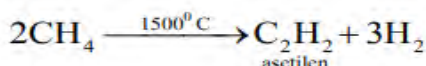




Reaksiyanı sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:

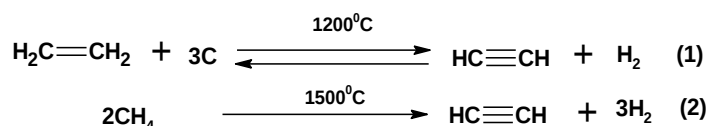


Lakin bu üsul iqtisadi cəhətdən əlverişli deyil. Çünki kalsium-karbidin istehsalına külli miqdarda enerji sərf olunur. Hazırda sənayedə asetilen təbii qazdan alınır. Metanın 1500°C-də qızdırılması zamanı alınan asetilenin bəsit maddələrə parçalanmaması üçün o dərhal su ilə soyudularaq reaksiya mühitindən çıxarılır.

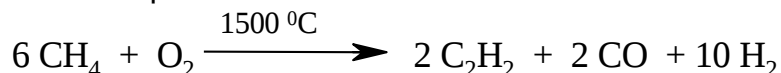


Neft məhsullarının pirolizindən alınan məhsullardan ən mühümü asetilendir.

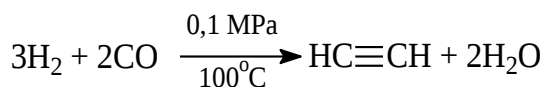
Asetilenin digər sənaye alınma üsulu metanın, həm də neftin birbaşa qovulmasından ayrılan benzin və kerosin fraksiyalarının asetilenə çevrilməsi reaksiyalarına əsaslanır. Metanın asetilenə parçalanma reaksiyası 1500°C-də aparılır.



Asetilen yüksək temperaturda metanın qismən oksidləşməsindən də alınır. Bu üsul iqtisadi cəhətcə səmərəli hesab olunur. Belə ki, reaksiyadan ayrılan istilik və hidrogenin bir hissəsi prosesin temperatur rejimini tənzimləməsinə sərf olunur. Karbon 2- oksidin və hidrogenin qalan hissəsi isə spirtin alınmasında istifadə olunur.

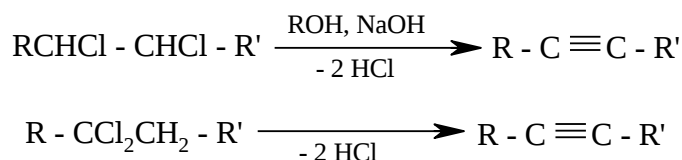


Son illərdə aparılan tədqiqatların nəticələrinə görə asetilen sənaye miqyasında karbon 2- oksid və hidrogendən də alınır.

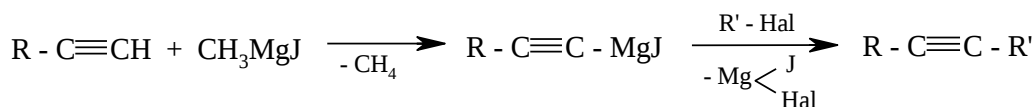
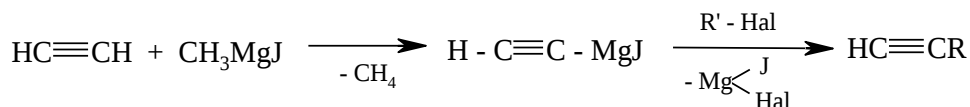
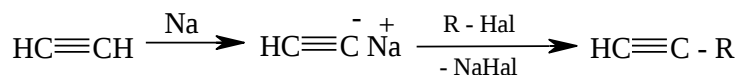


Asetilenin homologları laboratoriya şəraitində müxtəlif üsullarla alınır.

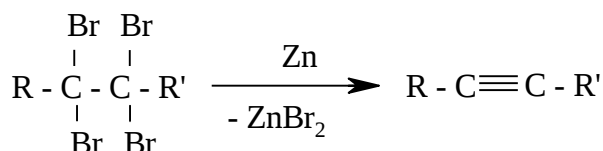
a) visinal- və heminal- dihalogenalkanların dehidrohalogenləşməsi:



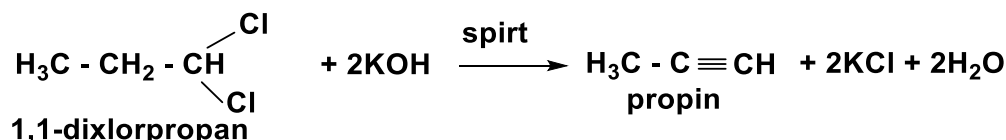
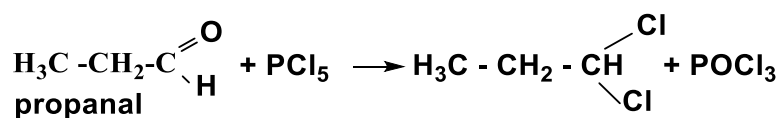
b) asetilenidlərin alkilhalogenidlərlə alkilləşməsi :



v) alkanların tetrahalogenidlərinin dehalogenləşməsi:



Dehidrohalogenləşmə. Adətən bu zaman karbonilli birləşmələrdən(1) və alkenlərdən(2) alınan heminal və visinal dihalogenidlərdən istifadə olunur.



II.4.3. Alkinlərin fiziki xassələri

Ərimə və qaynama temperaturları, həmçinin sıxlıqları molyar kütlələləri artdıqca artır. Alkinlər fiziki xassələrinə görə alkanlara oxşadırlar. $\text{C}_2\text{H}_2 \div \text{C}_4\text{H}_6$ qazlardır; $\text{C}_5\text{H}_8 \div \text{C}_{16}\text{H}_{30}$ mayelərdir; $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ -dan başlayaraq bərk maddələrdir.

Ərimə və qaynama temperaturları, həmçinin sıxlıqları uyğun alkenlərlə müqayisədə böyükdür. Alkinlər praktiki olaraq suda həll olmur, üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar. Hava ilə partlayıcı qarışıqlar əmələ gətirirlər. $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_4\text{H}_6$ alkinlərinin ərimə və qaynama temperaturları sıfırdan kiçikdir. Havada parlaq hisli alovla yanırırlar. Zəhərlidirlər. **Karbon atomlarının sayı (n) artdıqda:**

1. İzomerlər sayı artır.
2. Qaynama temperaturu artır.
3. Sıxlıqları artır.
4. Ərimə temperaturu artır.
5. $\omega(\text{C})$ -azalır.
6. $\omega(\text{H})$ -artır.

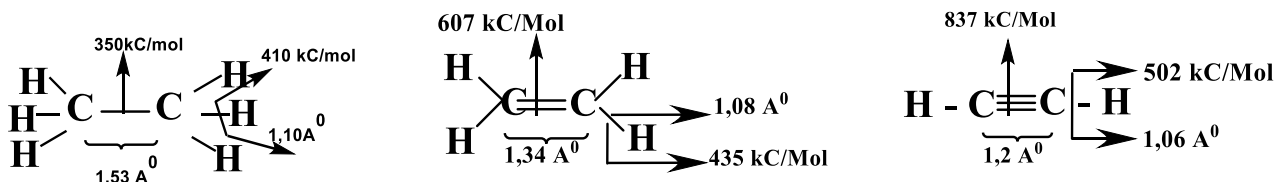
Adi şəraitdə alkinlərin ərimə və qaynama temperaturları uyğun alkendən yüksəkdir.

$\text{C}_2\text{H}_2 \div \text{C}_4\text{H}_6$ – qaz, $\text{C}_5\text{H}_8 \div \text{C}_{16}\text{H}_{30}$ – maye, $\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ – bərk maddə.

II.4.4. Alkinlərin kimyavi xassələri.

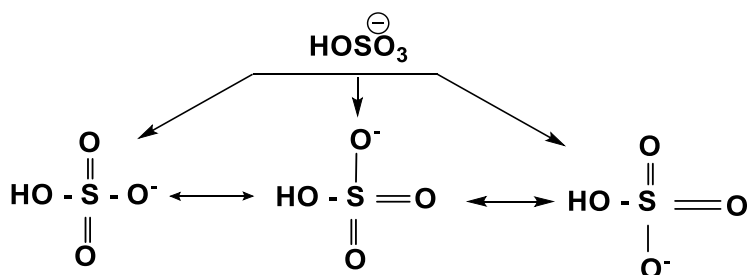
Alkinlər üçün birləşmə, oksidləşmə, polimerləşmə, əvəzlənmə ($\text{C}^{sp}\text{-H}$ rabitəsi terminal vəziyyətdə olan alkinlər) və izomerləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

Alkinlərin kimyəvi xassələrini izah etməyə başlamazdan əvvəl, etan, etilen və asetilen molekullarında rabitə enerjilərinin qiymətlərinə diqqət edək.



Etan, eten və etin molekullarındakı rabitə enerjilərindən göründüyü kimi asetilendə ikinci π -rabitəsinin enerjisi ($837\text{ kC/mol} - 607\text{ kC/mol} = 230\text{ kC/mol}$) birici π -rabitəsinin enerjisindən ($607\text{ kC/mol} - 350\text{ kC/mol} = 257\text{ kC/mol}$) 27 kC/mol azdır. Digər tərəfdən asetilendə karbon atomlarının elektromənfililiyi və C-H rabitələrinin enerjisi etilen və etan molekulundakindən yüksək olub uyğun olaraq $3,1$; 502 kC/mol , $2,8$; 435 kC/mol və $2,5$; 410 kC/mol təşkil edir. Odur ki, etan və etilendən asetilenə keçdikdə yeni xassələr meydana çıxır. Məsələn, asetilendə C-H rabitəsi enerjisinin çox olmasına baxmayaraq etan və etilenə nisbətən asetilen daha güclü turşudur və müəyyən şəraitdə asetilen molekuludakı hidrogen atomları metalla əvəz oluna bilər.

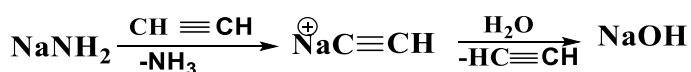
Alkinlərin turşuluq xassəsi. Birləşmənin turşuluq xassəsini, yəni onun proton donorluğu (H^+ ionunun verməsi) mineral turşular (H_2SO_4 və HCl) misalında asanlıqla izah etmək olur. Xlorid turşusunun turşuluq qabiliyyəti suda məhlulunda su molekulu ilə xlorid ionunun hidrogen rabitəsi əmələ gətirməsi və həm də xlor atomunun elektromənfililiyi ilə müəyyən edilir. Sulfat turşusunun turşuluğu daha çox rezonansla stabilləşən bisulfat anionuna əsasən izah olunur.



Məlumdur ki, hidrogen atomunun protonlaşması onunla rabitə əmələ gətirən elementin elektromənfililiyindən asılıdır. Bəzi elementlərin elektromənfililiyinin və onların hidrogenli birləşmələrinin turşuluğunun artma sırası aşağıdakı kimidir:

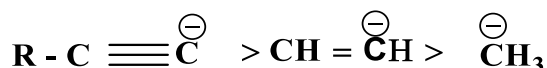


CH-turşular adi turşulara oxşamır: onlar lakmusu qırmızı rəngə boyamır və turş dada malik deyillər. SP-hibrid halında olan karbon atomu ilə birləşmiş hidrogen atomu daha mütəhərrik olur və daha asan deprotonlaşaraq turşuluq xassəsi göstərir. Bu da SP-hibridləşmədə nüvəyə daha yaxın S-elektron orbitallarının payının artması nəticəsində karbon atomunun elektromənfililiyinin artması ilə izah olunur. Başqa sözlə proton ayrıldıqdan sonra onunla əlaqəli atomun elektron cütünü özündə saxlamaq qabiliyyəti artdıqca turşuluq da artır. Buna görə də asetilen ammonyaka nisbətən qüvvətli, suya görə isə zəif turşu xassəsi göstərir.

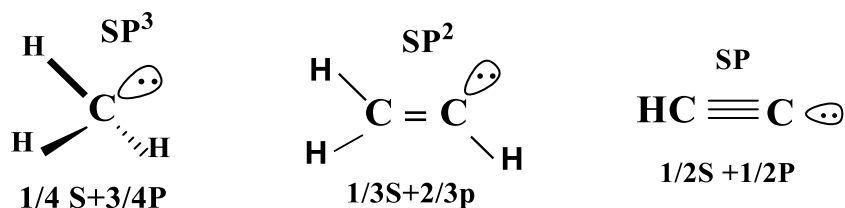


Asetilenin və terminal vəziyyətdə üçqat rabitəli alkinlərin turşuluq xassəsi dissosiasiya zamanı əmələ gələn anionun davamlığından və protonun asanlıqla ayrılmasından asılıdır.

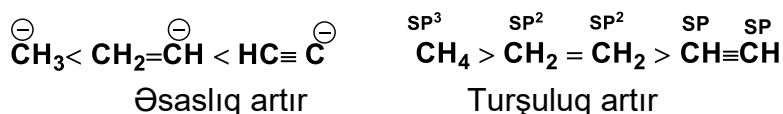
Alkan , alken və α -asetilenlərin (terminal alkinlərin) protonunun ayrılması zamanı əmələ gələn karboanionun davamlığı aşağıdakı sıra üzrə dəyişir.



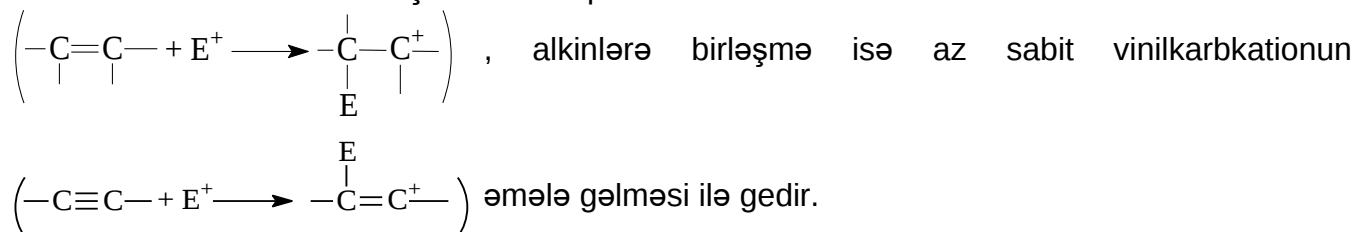
Bu qanunauyğunluğu hər üç anionda bir cüt bölünməmiş elektronların tutduğu orbitalların təbiətini müqayisə etməklə izahını verməyə çalışaq. Məlumdur ki, metil anionu piramida quruluşuna malikdir və bölünməmiş elektronlar təxminən s-xarakterlidir, SP^3 - hibrid tipindədir (1/4 S-orbitalı və 3/4 P-orbitalı). Vinil anionu müstəvi quruluşlu olub, orbitallar SP^2 -hibrid tipindədir (1/3 S + 2/3 P). Asetilenid anionu xətti quruluşludur və SP -hibrid orbitalıdır (1/2 S + 1/2 P).



Məlumdur ki, P-orbitalının elektronlarından fəqli olaraq S-orbitalının elektronları nüvə tərəfindən daha güclü cəzb olunur. Buda S-elektronlarının P-elektronlarına nisbətən az enerjili və az mütəhərrik olduğunun göstərir. Burdanda belə nəticə çıxır ki, hibridləşmədə S-orbitalının payı nə qədər çox olarsa, müvafiq karboanion bir o qədər stabil olar, başqa sözlə, birləşmə daha çox turşuluq xassəsi göstərir.



Alkinlərdə ikinci π -rabitəsinin zəif olmasına baxmayaraq elektrofil birləşmə reaksiyalarında alkinlər alkenlərə nisbətən az, nukleofil birləşmə reaksiyalarında isə əksinə çox aktivdir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, alkenlər kimi alkinlər də nukleofil reagentlərə nisbətən elektrofil reagentlərlə reaksiyaya daha asan daxil olur. Alkinlərin bu xassələri onların quruluşu ilə izah olunur. Məlumdur ki, hibridləşmə zamanı S-elektron orbitallarının payı artdıqca elektronlar nüvəyə daha yaxın yerləşir və bu səbəbdən elektrofil reagentin iştirakında gedən kimyəvi çevrilmələrə çətin cəlb olunur. Digər tərəfdən nəzərə almaq lazımdır ki, bu səbəbdən alkenlərə elektrofil birləşmə aralıq mərhələdə nisbətən sabit alkilkarbkationun



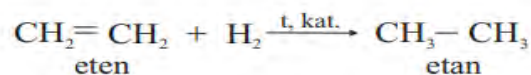
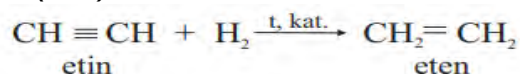
Alkinlərə nukleofil birləşmənin nisbətən asan getməsi molekulun xətti quruluşlu olması səbəbindən onun nukleofil həmləyə daha asan məruz qalması ilə izah oluna bilər. Beləliklə, molekulun quruluşundan asılı olaraq alkinlər müxtəlif istiqamətdə reaksiyaya daxil olur.

Alkinlərin kimyəvi xassələrinə nəzər saldıqda onların molekulunda üçqat rabitənin xüsusiyyətlərini nəzərə almaq lazımdır. Alkenlər kimi alkinlər üçün də birləşmə reaksiyaları xarakterikdir. Üçqat rabitədə iki π -rabitə olduğundan alkinlərə birləşmə reaksiyaları iki

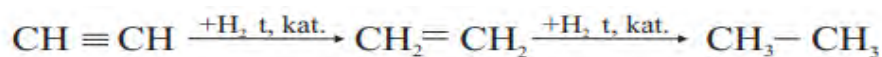
mərhələdə gedir. Birinci mərhələdə alkin ikiqat rabitəli birləşməyə, ikinci mərhələdə isə doymuş birləşməyə çevrilir. Bundan başqa alkinlər oksidləşmə və əvəzetmə reaksiyalarına da daxil olur.

Birləşmə reaksiyaları

1. Hidrogenləşmə (+H₂)



Birinci mərhələdə alken, ikinci mərhələdə alkan olur.



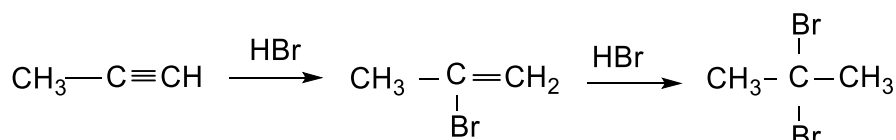
2. Halogenləşmə (Hal₂)

Birinci mərhələdə dihalogenalken, ikinci mərhələdə tetrahalogenalkan olur.

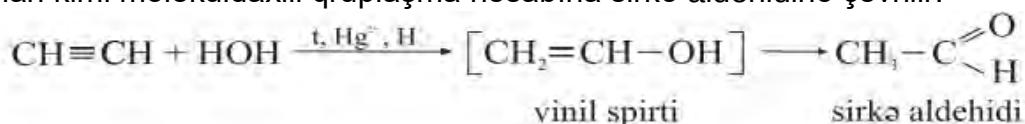


Bromlu su ilə reaksiya alkinlər üçün keyfiyyət reaksiyasıdır. Bu zaman bromlu su rəngsizləşir.

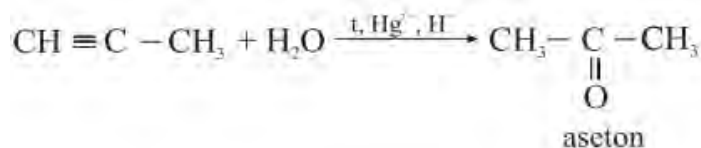
3. Hidrogenhalogenləşmə (+HHal). Birinci mərhələdə monohalogenalken, ikinci mərhələdə dihalogenalkan olur.



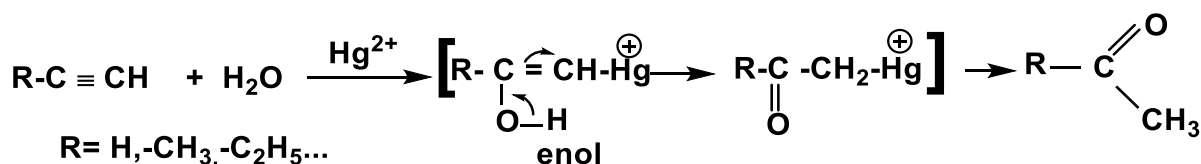
4. Hidratlaşma. Asetilen və onun homoloqları turş mühitdə cəvə duzları iştirakında su molekulu birləşdirir (hidratlaşma). Bu reaksiya Kuçerov reaksiyası adlanır. Asetilenin hidratlaşması zamanı aralıq məhsul kimi vinil spirti əmələ gəlir. İkiqat rabitə saxlayan karbon atomunda hidroksil (–OH) qrupu olan birləşmələr davamsız olduğundan vinil spirti alınan kimi molekul daxili qruplaşma hesabına sirkə aldehydinə çevrilir.



Digər alkinlərin hidratlaşmasından ketonlar alınır.



Reaksiyanın mexanizmi:

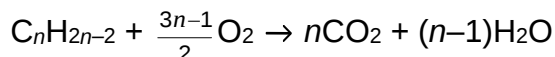


Reaksiya mexanizmindən göründüyü kimi alkinlərə suyun birləşməsi zamanı ilk olaraq enol əmələ gəlir. Bu zaman OH (hidroksil) qrupu ikiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomuna birləşir.

Bildiyimiz kimi, ikiqat və üçqat rabitəsi olan karbon özündə OH- qrupu saxlamadığı üçün daxili izomerləşməyə məruz qalaraq aldehid və ya ketonlara çevrilirlər.

Asetilen və terminal vəziyyətdə üçqat rabitəsi olan alkinlərdə nukleofil birləşmə reaksiyalarının alkenlərə nisbətən asan getməsinə səbəb onlarda atomlar arasında bucağın 180° olmasıdır.

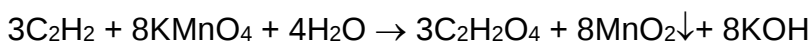
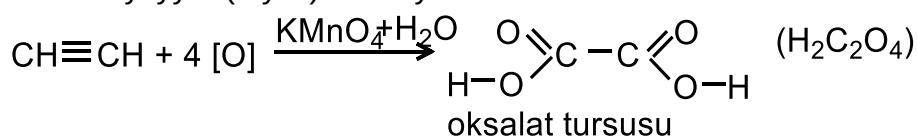
Oksidləşmə reaksiyaları. Yanma.



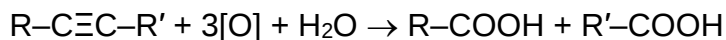
Asetilen hissli alovla yanır. Asetilenin hava və oksigenlə qarışdığı partlayış əmələ gətirir. Bu zaman $3000^\circ S$ temperatur alınır ki, bundan da sənayedə metalların kəsilməsi və qaynaq olunmasında istifadə olunur.



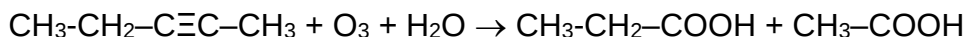
Alkinləri $KMnO_4$ məhlulundan buraxdıqda məhlul rəngsizləşir (bromlu suda da bu hal olur). Bu reaksiyalar alkinlərin keyfiyyət (təyini) reaksiyasıdır.



Asetilenin homologlarını sərt şəraitdə turş mühitdə oksidləşdirdikdə alkin molekulunda üçqat rabitədən qırılma baş verərək uyğun karbon turşuları alınır.

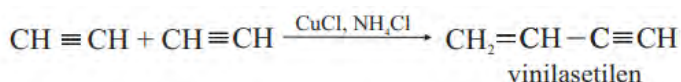


Alkinlərin ozonlaşması zamanı da birəsaslı doymuş karbon turşuları əmələ gəlir.

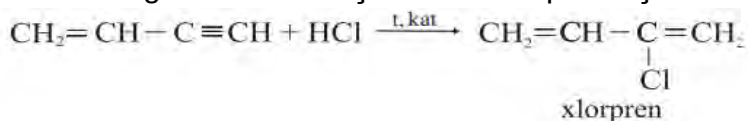


Polimerləşmə.

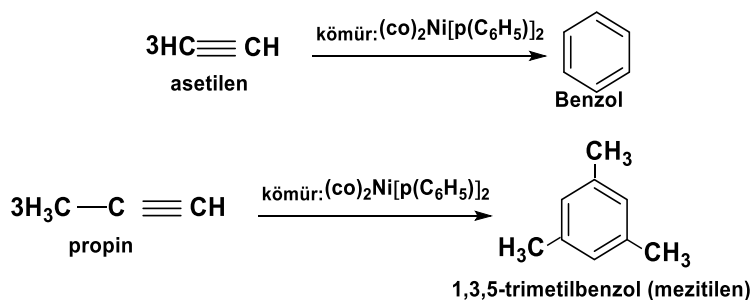
Alkinlər xətti dimer, trimer, polimer və tsiklik trimerlər əmələ gətirə bilər. Mis(I) xlorid və ammonium-xlorid duzlarının suda məhlulunda asetilen dimerləşir və bu zaman *vinilasetilen* əmələ gəlir.



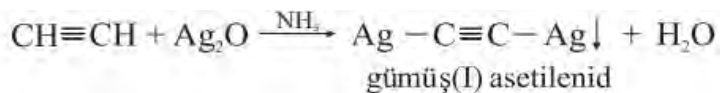
Vinilasetilen bir mol hidrogen-xlorid birləşdirərək xloroprenə çevrilir.



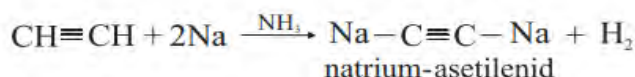
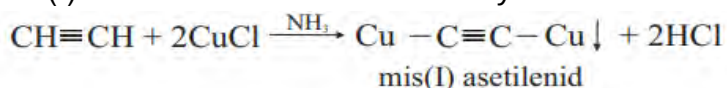
Alkinlərin tsiklotrimerləşməsindən benzol və digər aromatik karbohidrogenlər alınır (Zelinski, Kazanski).



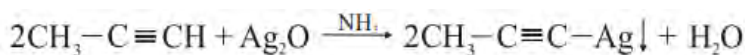
Əvəzetmə reaksiyaları. sp hibrid halında olan karbon atomunun hidrogen atomu ilə əmələ gətirdiyi rabitə sp^3 və sp^2 hibrid halında olan karbon atomlarının hidrogen atomu ilə əmələ gətirdiyi rabitələrdən daha polyardır. Buna görə də sp hibrid halında olan karbon atomuna birləşmiş hidrogen atomu mütəhərrik olur və metal atomları ilə əvəz oluna bilər. Məsələn, asetileni gümüş (I)- oksidin ammoniyakda məhlulundan keçirdikdə gümüş (I)- asetilenid çökür. Gümüş(I)- oksidin ammoniyakda məhlulu *Tollens reaktiv*i adlanır. Reaksiyanı sadə şəkildə aşağıdakı kimi yazmaq olar.



Oxşar reaksiya mis(I) xloridin və natriumun ammoniyakda məhlulu ilə də gedir.

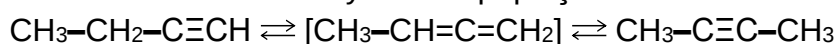


Asetilen molekulundan fərqli olaraq propin molekulunda metal atomu ilə birhidrogen atomu əvəz olunur.



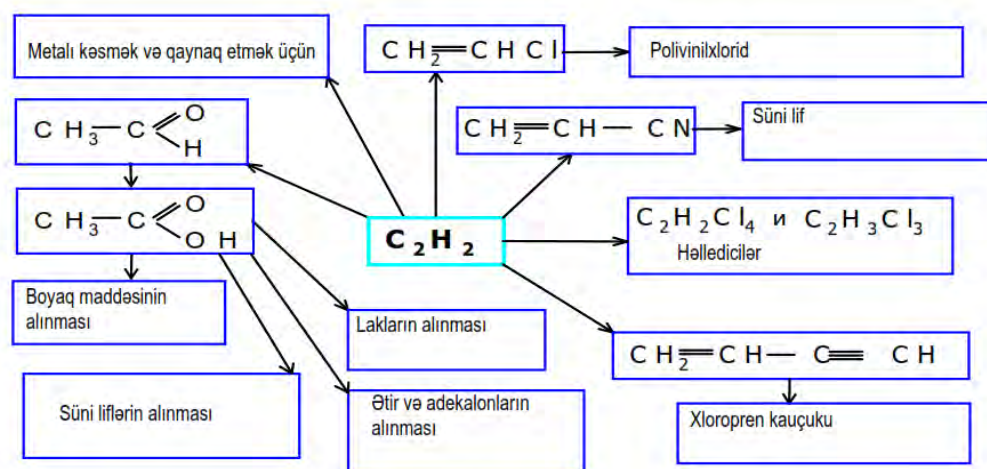
Bu reaksiyalar üçqat rabitə ucda olan alkinləri müəyyən etmək üçün istifadə olunur.

Alkinlərin izomerləşməsi. 1887-ci ildə A.E. Favorski müəyyən etmişdir ki, qüvvətli əsasların təsirindən alkinlər izomerləşirlər (nukleofil hücum). Bu reaksiya Favorskinin adını daşıyır və ya asetilen- allen- asetilen yenidən qruplaşması adlanır:



II.4.5. Asetilenin tətbiqi .

Ən çox praktiki əhəmiyyəti olanları asetilen və vinilasetilendir. Asetilen oksigendə yandıqda alovun temperaturu 3200°C -yə çatır. Buna görə də, asetilendən sənayedə metal-ların kəsilməsi və qaynaq edilməsində istifadə edilir. Asetilendən həmçinin, üzvi sintezdə müxtəlif maddələr, məsələn, sirkə turşusu, etil spirit, həlledicilərin, partlayıcı maddələr (asetilenidlər) və s. alınır. O, sintetik kauçuk istehsalında, polivinilxlorid və digər polimerlərin istehsalında ilkin xammallardan biridir.



II.5.Tsikloalkanlar (tsikloparafinlər).

Tsikloalkanların ümumi formulu - C_nH_{2n} .

Tsikloalkanlar qapalı doymuş karbohidrogenlərdir. Karbon atomları sp^3 -hibrid halındadır.

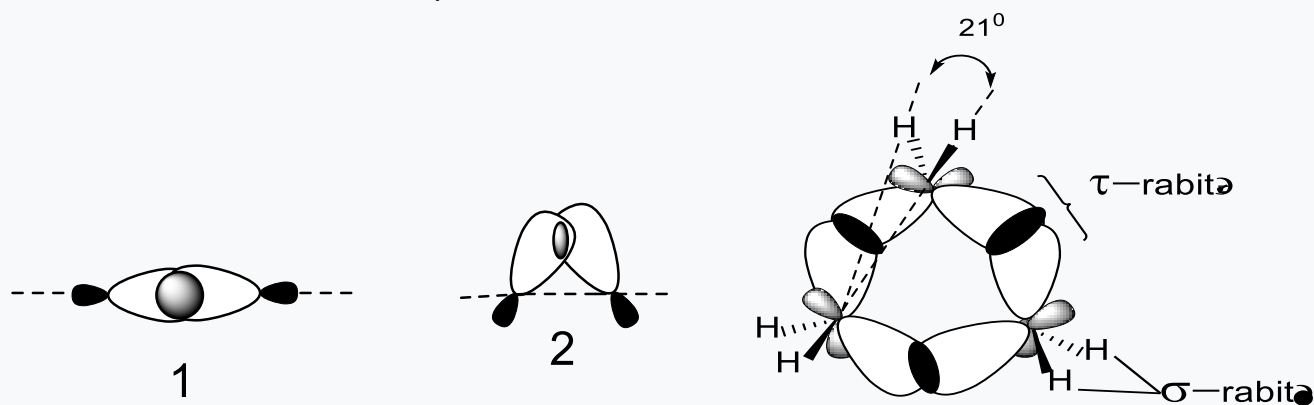
Tsikloalkanların əsas nümayəndələri tsiklopropan, tsiklobutan, tsiklopentan və tsikloheksandır. Tsikloalkanların homoloji sırasının ilkin nümayəndəsində 3-karbon atomu var. $n=3$ C_3H_6 - tsiklopropan

Tsiklopropan molekulunda rabitələrin təbiətini aşağıdakı kimi izah etmək olar.

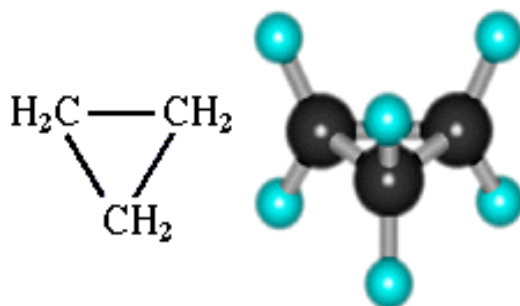
Orta tsikloalkanlarda rabitələrin təbiəti (C_5-C_6) alkanlardakı rabitənin təbiətinə cavab vermir, çünki tsikloalkanlarda bütün karbon atomları SP^3 -hibridləşmə vəziyyətindədir. Kiçik karbon-karbon rabitəli tsikloalkanlar xüsusi xarakter xassəyə malikdirlər. Xüsusilə tsiklopropan molekulunda həndəsi səbəblərə görə C-C-C rabitə bucaqları 60° -yə bərabər olmalıdır. Bununla belə, bu rabitələri meydana gətirən karbon atomlarının SP^3 - hibrid orbitalları nüvələrarası ox boyunca yönəldilmir və şəkildə göstərildiyi kimi müəyyən bucaq altında (21°) örtülür. Tsiklopropan molekulunda, beləliklə, σ – (C-C) rabitələri τ – "tay" adlanan rabitələrə (bunlara əyri və ya banan rabitələri də deyilir) çevrilir.

Təbii ki, τ – rabitələri σ –rabitələrindən zəifdir. Bu, banan rabitələrində müvafiq atom orbitallarının kəsişməsi üçün daha az əlverişli şəraitlə bağlıdır. Rabitənin effektivliyi atom orbitallarının örtülmə bucağından aslıdır. Atom orbitalları müəyyən bucaq altında örtülsə, onda rabitənin effektivliyi azalır. Məsələn: Şəkil-1. effektiv örtülmə, davamlı σ – rabitə. Şəkil-2. az effektiv örtülmə, zəif τ – rabitə

Tsiklopropan molekulunun karbon atomlarının dörd hibrid orbitalları qeyri-ekvivalentdirlər. C-H rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirak edən orbitallar s-xarakterlidir, C-C rabitələrinin orbitalları isə p-xarakterlidir.



Tsiklopropan müstəvi üzərində üç üzvlü qapalı quruluşludur və banan rabitəlidir. Qalan tsikloalkanlar qeyri-müstəvi quruluşludur. Bu karbon atomlarının tetraedrik quruluşa malik olmasıdır.



Tsikloalkanlar bəzi neftlərin əsas tərkib hissəsini təşkil edirlər. Buna görə də onlara, başqa sözlə tsikloparafinlər və ya naftenlər də adlanır. İlk dəfə olaraq beş və altı üzvlü tsikloparafinlər bəzi neftindən B.B.Markovnikov tərəfindən ayrılmışdır.

II.5.1. Tsikloalkanların nomenklaturası və izomerliyi

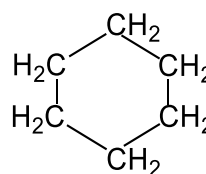
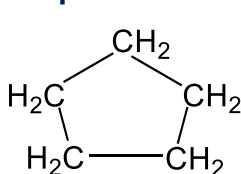
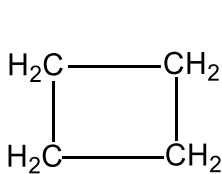
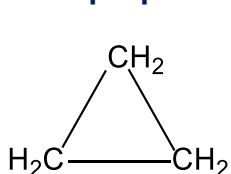
Beynəlxalq nomenklaturaya əsasən monotsiklik karbohidrogenlər adlandırıldıqda müvafiq alkanların adlarına sözlənən "tsiklo" əlavə olunaraq:

tsiklopropan

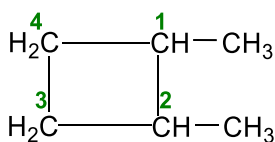
tsiklobutan

tsiklopentan

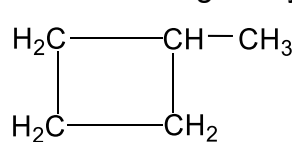
tsikloheksan



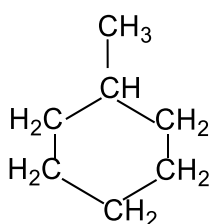
Tsikloalkanlarda nömrələnmə əvəzləyicilərin birləşdiyi C-atomlarının nömrələrinin cəmi kiçik olmalı və oxunma kiçik radikaldan başlayaraq böyük radikala doğru deyilməlidir.



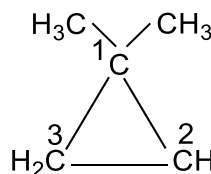
1,2-dimetilsiklobutan



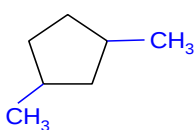
metilsiklobutan



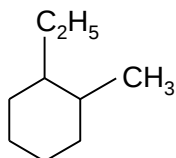
metilsikloheksan



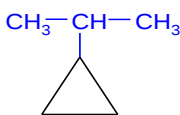
1,1-dimetilsiklopropan



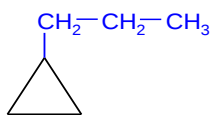
1,3-dimetilsiklopentan



1-metil-2-etilsikloheksan



izopropilsiklopropan



propilsiklopropan

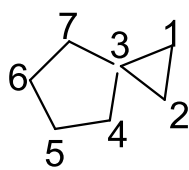
Molekulunda iki tsikloalkan halqası bir ümumi (bağlayıcı) karbon atomuna malikdirsə belə karbohidrogenlər **spiroalkanlar** adlanır. **Spiroalkanların** adı müvafiq alkanın adı ilə bağlıdır. Bu tip molekulalar adlandırıldıqda aşağıdakı qaydaya əməl olunmalıdır;

1. spiro sözü yazılır,

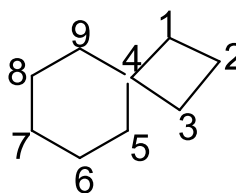
2. böyük mötərizədə molekuldakı hər bir halqaya aid olan karbonun atomlarının sayı göstərilir.

3. spiranmolekulundakı karbon atomlarının sayına uyğun alkanın adı.

Nömrələnmə spiroalkan molekulundakı bağlayıcı karbon atomuna nəzərən az karbon atomu olan halqa tərəfdən saat əqrəbi istiqamətində aparılır.

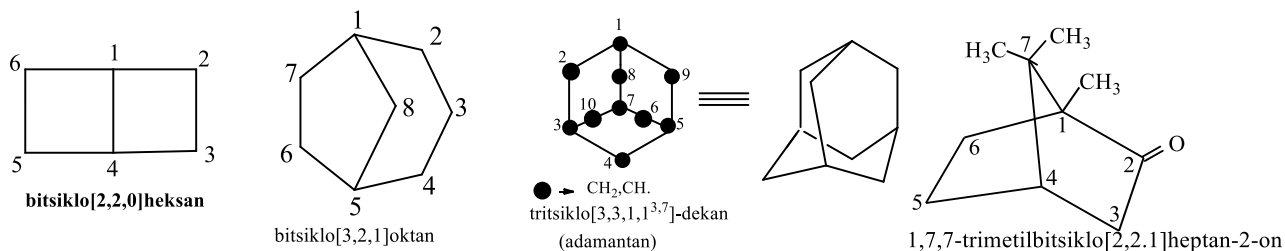


spiro-[2,4] heptan



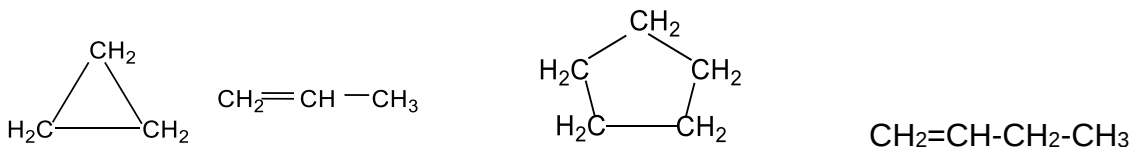
spiro-[3,5] nonan

Əgər, molekuldakı iki tsikloalkan halqası iki ümumi karbon atomuna malikdirsə belə karohidrogen **bitsikloalkan** adlanır. Bitsikloalkanların adlandırılması zamanı böyük mötərizədən əvvəl bitsiklo sözü yazılır, mötərizə daxilində şərikli karbon atomları arasındakı karbon atomunun sayı da göstərilməklə yuxarıda qeyd olunan qayda nəzərə alınmaqla aparılır. Nömrələnmə karbon atomlarının sayı çox olan halqa tərəfdən aparılır.

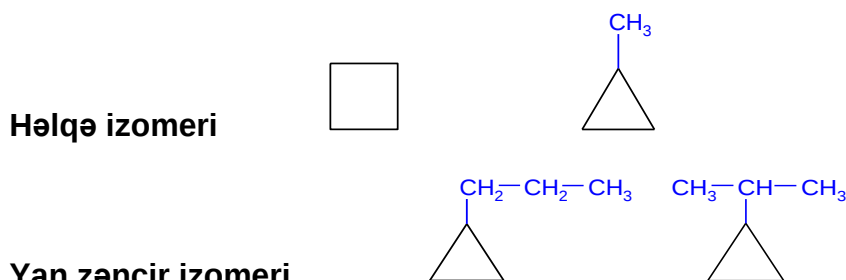


Tsikloalkanlar siniflərarası, quruluş və fəza izomerliyinə malikdirlər.

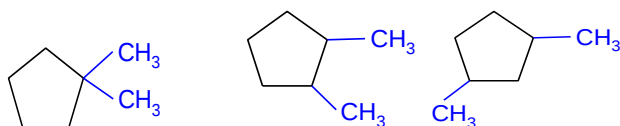
Tsikloalkanlar alkenlərlə siniflərarası izomerdir.



Quruluş izomerinə aiddir:



Həlqədə əvəzləyicilərin vəziyyətinə görə izomerlər



Tsikloalkanlar fəza (həndəsi) izomerliyinə malikdirlər.

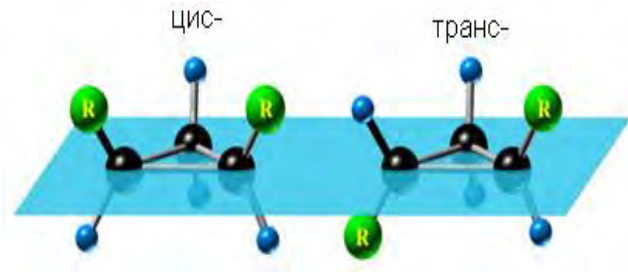
sis-trans-izomerlik : a) əsas şərt molekuldakı iki əvəzləyici müxtəlif C-atomlarında olmalıdırlar. Bu izomerlik halqa müstəvisinə nəzərən əvəzləyicilərin vəziyyətinə görə müəyyən edilir.

b) əgər əvəzləyicilərin hər ikisi halqa müstəvisinin eyni tərəfində yerləşibse, onda sis-izomer, müstəvinin müxtəlif tərəflərindədirsə trans-izomer adlanır.



sis-1,2-dimetilsiklopropan

trans-1,2-dimetilsiklopropan

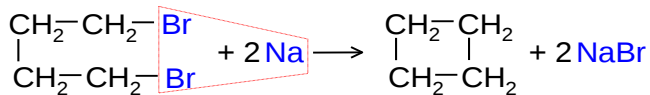


optiki izomerlik

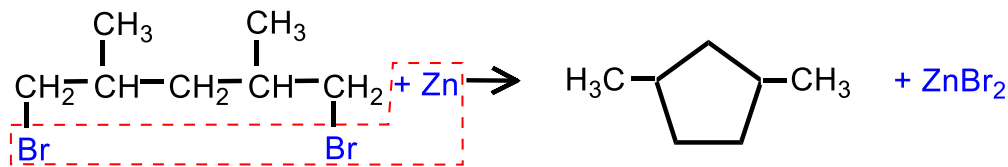


II.5. 2.Alınma üsulları.

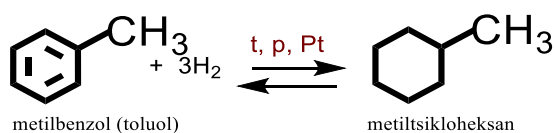
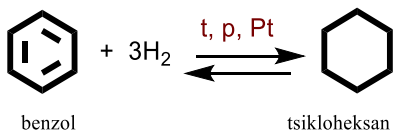
Laboratoriyada tsikloalkanları alkanların izoləolunmuş dihalogenli törəmələrindən molekul daxili Vürs reaksiyası yolu ilə alınır. Bu reaksiya **Freynd** reaksiyası adlanır.



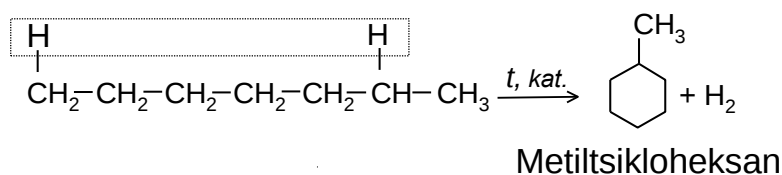
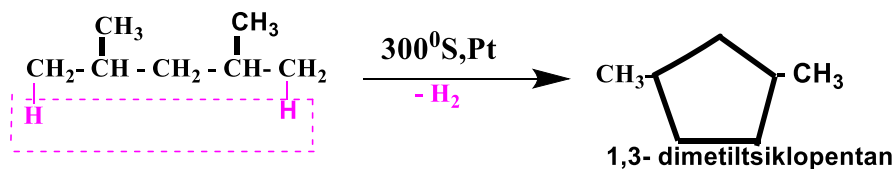
Bu üsulda çox zaman Zn-tozundan istifadə olunur – **Q.Qustavson** reaksiyası adlanır.

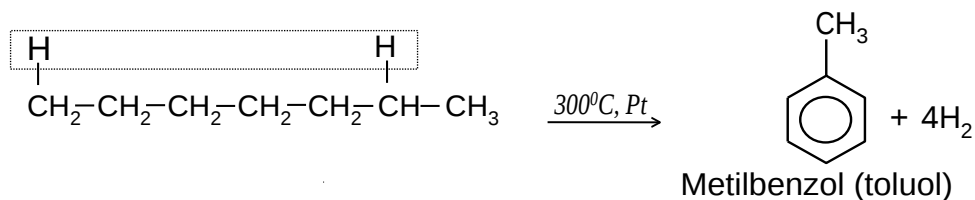


Benzol və onun homoloqlarının dehidrogenləşməsindən tsikloalkanlar alınır.

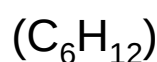
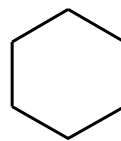
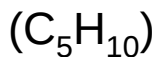
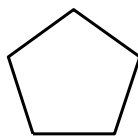
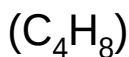
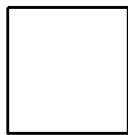
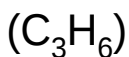
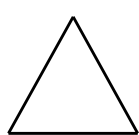


Əsas zəncirində 4-dən çox C-atomu olan (C₅-dən başlayaraq) alkanları Pt-katalizatoru iştirakında qızdırıldıqda davamlı hal saxlayan tsikloalkan alınır. Bu zaman dehidrogenləşmə prosesi baş verir.





II.5.3.Fiziki xassələri.



(C₃ – C₄) – rəngsiz qaz, (C₅ – C₁₁) – maye , C₁₂ və yuxarılar bərk maddədir.

Tsikloalkanların ərimə və qaynama temperaturları uyğun n-alkanlardan yüksəkdir. Bu onunla əlaqədardır ki, onların molekulları bir-birinə daha çox sıxlaşırlar və molekullararası qarşılıqlı təsir daha güclüdür.

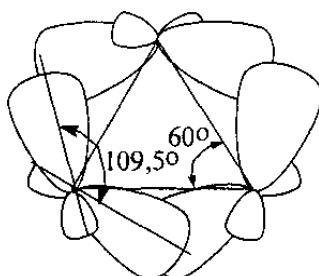
Tsikloalkanlar suda praktik olaraq həll olmur, onlar üzvi həlledicilərdə həll olurlar.

Molekul kütləsi artdıqca $\omega(\text{C})$ və $\omega(\text{H})$ – dəyişmir, sabitdir.

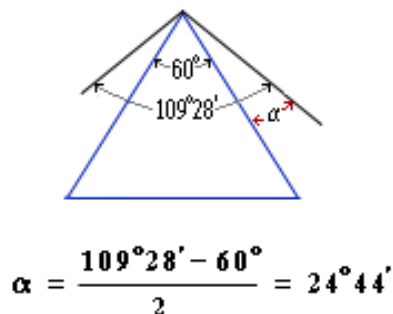
II.5.4.Kimyavi xassələri.

Tsikloalkanlar üçün birləşmə, əvəzlənmə, parçalanma, oksidləşmə və izomerləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

Alkanlarda olduğu kimi tsikloalkanlarda da bütün rabitələr doymuşdur. Alkanlardan fərqli olaraq onlardakı C-C rabitəsi az davamlıdır, buna görə də tsikloalkanlar birləşmə reaksiyalarına daxil olaraq həlqə açılır. Tsikloalkanların kimyavi xassələri halqadakı C-atomlarının sayından asılıdır. Kiçik halqalı tsikloalkanlar (tsiklopropan, tsiklobutan) alkenlər kimi birləşmə, böyük halqalı isə (tsiklopentan, tsikloheksan) alkanlar kimi əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olurlar. Tsikloalkanların kimyavi xassələri halqanın ölçüsündən çox asılıdır. Başqa sözlə, tsikloalkanlara bucaq və torsion gərginlik xarakterikdir. Tsiklopropan və tsiklobutanda valent bucağı normal tetraedrdən ($109^\circ28'$) azdır. Tsiklopropan üçün bucaq gərginliyi $\alpha = 24^\circ44'$ -dir.



«banan rabitəsi»



Bu da tsiklin gərginliyinə səbəb olur. Bu gərginliyə Bayer gərginliyi deyilir. Bu zaman bucaq $60^\circ-90^\circ$ olur ki, reaksiya zamanı asanlıqla qırılır. **Bayer** gərginliyini aşağıda verilən düsturla hesablamaq olar.

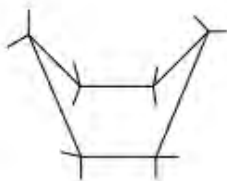
$$\alpha = \frac{1}{2} \left[109^{\circ} 28' - \frac{2(n-2)}{n} 90^{\circ} \right]$$

n-tsiklin ölçüsüdür, n=3 tsiklopropan, n=4 tsikloheksan və.s.

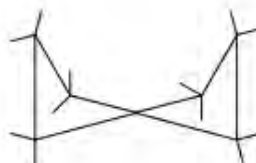
Tsikloheksan halqası bucaq gərginliyindən azad olan üç formada: "kürsü"(kreslo),"qayıq"(vanna) və burulmuş qayıq (twist) formalarda mövcud ola bilər:



"KÜRSÜ" kreslo

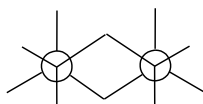


"QAYIQ" vanna

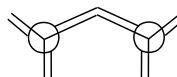


"BURULMUŞ QAYIQ" twist

Nyümen proyeksiyası:



«KÜRSÜ» forma



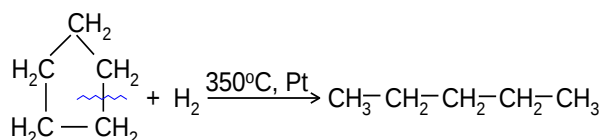
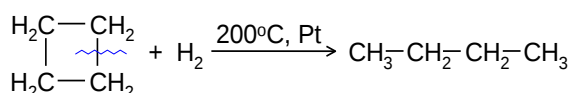
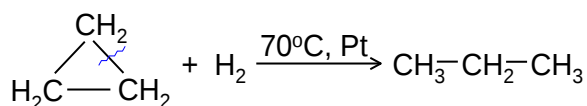
«QAYIQ» forma

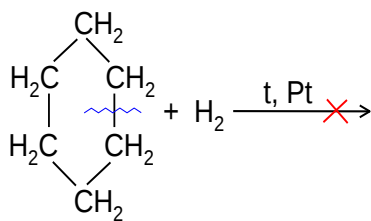
Müəyyənləşdirilmişdir ki, "kürsü" formalı tsikloheksanın enerjisi "qayıq" və "burulmuş qayıq" formaldan azdır. Bu onunla izah olunur ki, "kürsü" formalı tsikloheksanda bütün altı karbon-karbon cütləri tək konformasiyaya aid olduğu halda, "qayıq" formada altı karbon-karbon cütlərindən ikisi cüt konformasiyaya mənsubdur. Cüt (tormuzlanmış və ya örtülmüş) konformasiyada karbon atomları ilə əlaqəli aromlar bir-birinin qarşısında yerləşir.

Verilmiş istiqamətdə tsikloalkanların birləşmə reaksiyaları azalır, əvəz olunma reaksiyaları isə artır, ən davamlı tsikloalkan 6-üzvlüdür (tsikloheksan).

tsiklopropan > tsiklobutan >> tsiklopentan

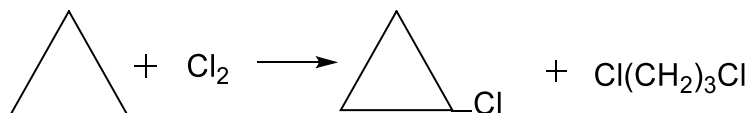
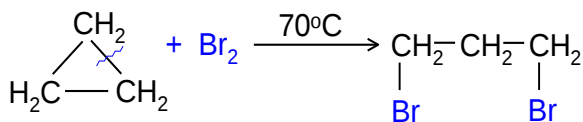
Hidrogenləşmə.



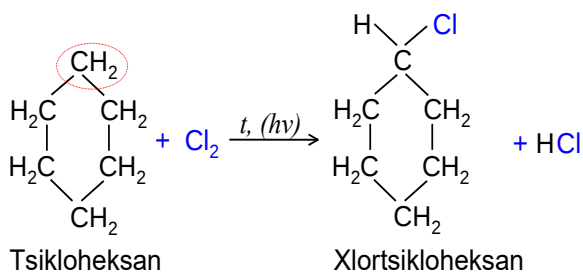


Tsikloheksan hidrogenləşmir

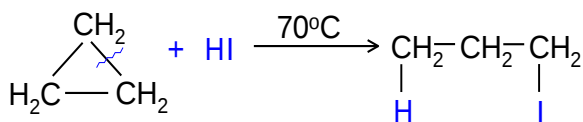
Hallogenləşmə. Tsikloalkanların hallogenləşmə reaksiyaları sərbəst radikal mexanizmi üzrə gedir. 3-cü və 4-cü nümayəndələr birləşmə reaksiyasına daxil olurlar.



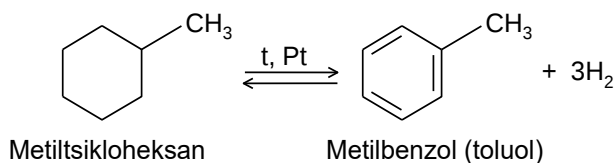
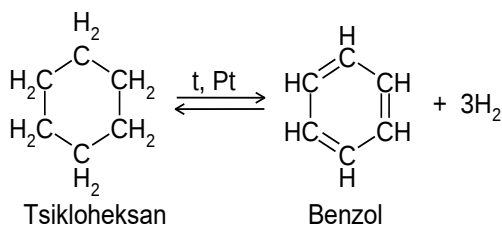
Tsikloalkanların C₅ və sonrakı nümayəndələrində bucaq gərginliyi azaldığından, onların molekulları qeyri-müstəvi formaya keçdiyindən əvəzlənmə reaksiyasına daxil olaraq halqanı saxlayırlar.



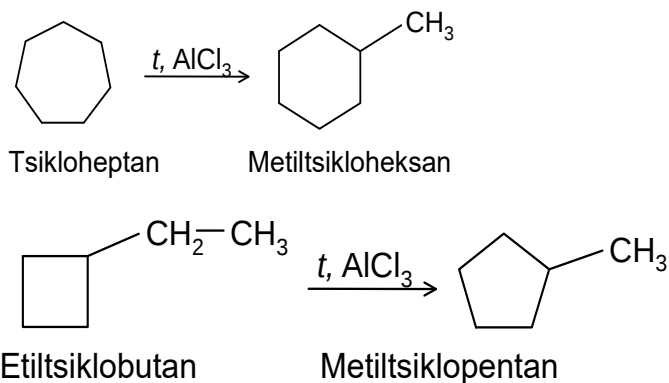
Hidrohallogenləşmə. 3-cü və 4-cü üzvlər tsiklin qırılması ilə birləşmə reaksiyasına daxil olurlar, 5 və 6-üzvlər isə hidrohallogenləşmə reaksiyasına daxil olurlar.



Dehidrogenləşmə (parçalanma).

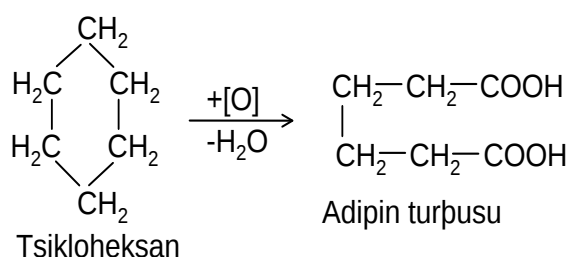


İzomerləşmə. İzomerləşmə AlCl₃ katalizatoru iştirakında halqada 4 və daha çox C-atomu və ya yan zəncirli tsikloalkanları qızdırdıqda baş verir.



Oksidləşmə. Yanma reaksiyası: $C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$

Tsikloalkanlar $KMnO_4$ məhlulunu rəngsizləşdirmirlər. Tsikloalkanlar qüvvətli oksidləşdiricilərin iştirakında qızdırdıqda ikiəsaslı karbon turşularına oksidləşirlər.



II.5.5.Tətbiqi.

Tsiklopropan tibdə keyləşdirici təsirli maddə kimi istifadə edilir.

Tsiklopentan müxtəlif sintezdə və mator yağlarına aşqar kimi əlavə olunaraq, onun keyfiyyətini artırır.

Tsikloheksan benzol və onun homoloqlarının alınmasında, boyaq maddələrinin alınmasında, neftin aromatləşməsində istifadə olunur. Həm də həlledici kimi istifadə olunur.

II.6. AROMATİK KARBOHİDROGENLƏR

Maykl Faradey 1825-ci ildə işıq qazından (H_2 , CH_4 , CO və b..qaz qarışığı) yeni özünəməxsus kəskin iyli maddə ayırmışdır. O bu maddəni bezol adlandırmışdır.

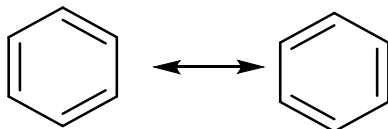
Erix Mitserlix 1834-cu il də benzoy turşusunu dekarboksilləşdirərək benzol almış və onun empirik formulu $(CH)_n$ və ya C_nH_n müəyyən etmişdir. Benzol buxarının sıxlığını ölçərək onun molekulyar formulu C_6H_6 kimi müəyyənləşdirilmişdir.

Kimyəvi formuluna görə benzol doymamış birləşmələrin xassələrinə malik olmalıdır. Lakin, benzol doymamış birləşmələrin xassələrinin çoxuna uyğun gəlmir (bir neçə müstəsna halları nəzərə almaq lazımdır) Məsələn: benzol doymamış karbohidrogenlərdən fərqli olaraq hidrogenhalogenidlərlə birləşmə reaksiyalarına daxil olmur, lakin nitrat turşusu ilə əvəzetmə reaksiya məhsulu əmələ gətirir. Benzol $700^\circ S$ temperaturada davamlıdır, oksidləşmə və piroliz proseslərinə məruz qalır. Benzol soyuq şəraitdə kaliumpermanqanat məhlulunu rəngsizləşdirmir, onun homoloqları isə alkil radikalı üzrə oksidləşərək benzoy turşusu və müvafiq doymuş birəsaslı karbon turşusu əmələ gətirir. Beləliklə, benzolun ümumi kimyəvi xassələrinə aid aşağıdakıları demək olar:

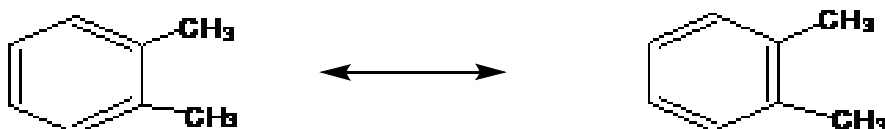
a)Benzol birləşmə reaksiyalarına qarşı inerti.

b)Benzol əvəzetmə reaksiyalarına qarşı aktivdir.

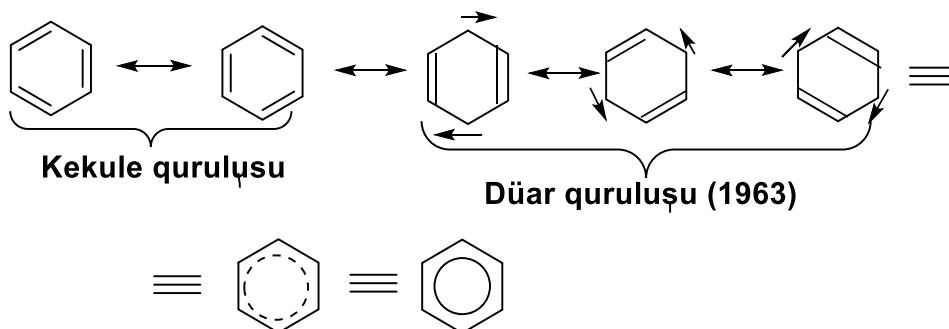
Deməli, birləşmə reaksiyası üçün inert və əvəzetmə reaksiyası zamanı özünü aktiv göstərən birləşmələr "aromatik" adlanır. Bu adlandırılma tarixə əsaslanır. Belə birləşmələrin aromatik iyli olması və onların bəzi törəmələrinin təbii ətirli maddələrdən ayrılması bu fikri söyləməyə əsas verir. **Fridrix Kekule 1865-ci ildə** benzol molekulunun qapalı (tsiklik) quruluşlu olmasını və tsiklin daxilində karbon atomları arasındakı ikiqat və təkqat rabitələrin bir-birini ardıcıl əvəz etməsi fikrini təklif etmişdir.



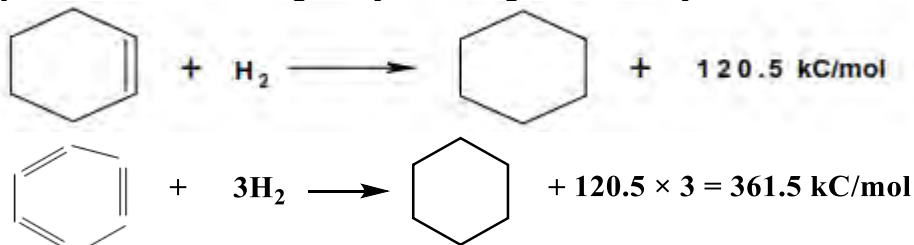
Uyğun halı benzolun diəvəzli törəmələrində göstərir. Bu da benzoldakı ikiqat rabitələrin yerdəyişməsi ilə izah olunur. Bu zaman yerdəyişmədə fərq müşahidə edilməmişdir.



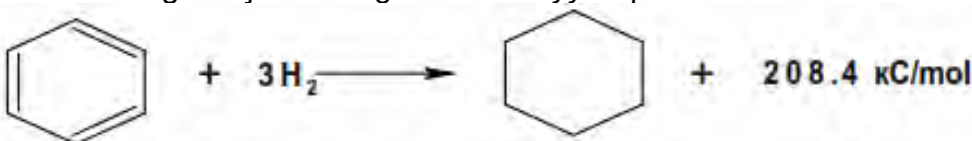
Amerika alimi **Mayk Dür 1930-cu ildə** benzolun rezonans quruluşunu vermişdir. Sonralar, 1963 -cü ildə bəzi düzəlişlər olunmuşdur.



Molekulun rezonans quruluşda olması benzol molekulundakı qeyri-hibrid orbitallarının yüksək delokallaşma dərəcəsinə malik olmasını sübut edir. Bizə məlumdur ki, molekulda elektron sıxlığı yüksək delokallaşmaya malikdirsə, belə molekullar çox davamlı olurlar. Benzol molekulunun davamlı olmasını onun hidrogenləşmə enerjisi təsdiq edir. Məlumdur ki, tsikloheksenin hidrogenləşmə enerjisi 120,5 kÇ/mol-dur. Əgər, benzolda üç izolə olunmuş belə rabitə olsaydı onda, onun hidrogenləşmə enerjisi 361.5 kÇ/mol olmalı idi.



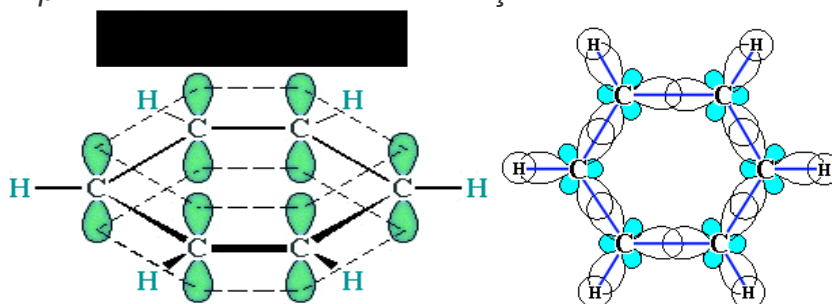
Lakin, təcrübi olaraq müəyyən olunmuşdur ki, benzolun hidrogenləşmə enerjisi tsikloheksatrienin hidrogenləşmə enerjisindən kifayət qədər azdır.



$$361.5 - 208.4 = 153.1 \text{ kC/mol}$$

Deməli, 1,3,5-tsikloheksatrien və benzolun hidrogenləşmə energilərinin fərqi 153,1 kC/mol olur. Bu enerji stabilizasiya enerjisi adlanır. Stabilizasiya enerjisi isə benzol nüvəsindəki π -elektronlarının delokallaşmasına və molekulun termodinamik davamlılığının artmasına səbəb olur. Bu da nəticə olaraq benzol nüvəsinin oksidləşdiricilərə qarşı davamlılığını artırır.

Benzol nüvəsinin quruluşunun müasir nəzəriyyə ilə izahı karbon atomlarının hibridləşməsinə əsaslanır. Müasir nəzəriyyəyə əsasən benzol molekulundakı karbon atomları sp^2 -hibrid halındadır, başqa sözlə iki qonşu karbon atomları və hidrogen atomu bir-biri ilə σ -rabitəsi vasitəsilə birləşərək bir karbon atomu ətrafında üç σ -rabitəsi əmələ gətirir. Nəticədə C—C və C—H arasındakı σ -rabitələr bir altıbucaqlı müstəvi üzərində yerləşir. Karbon atomunun bir elektronu qeyri-hibrid halında olduğundan hantel formada benzol halqasının müstəvisinə perpendikulyar halda olur. Belə p -elektron buludları bir-birilə halqa müstəvisinin yuxarı və aşağı hissəsində örtülərək 6-karbon atomları arasında bir π -sistemi əmələ gətirir. Bu da benzol nüvəsindəki p -elektron buludlarının delokallaşması deməkdir.



Aromatiklik şərtləri: Birləşmənin aromatik xassəyə malik olması üçün o aşağıdakı şərtləri ödəməlidir:

1. Birləşmə doymamış qapalı cüt p -elektrondan ibarət olmalıdır;
2. Birləşmənin molekulu koplanar olmalıdır;
3. Tsiklin əmələ gəlməsində iştirak edən atomlarda $4n+2$ sayda π (p)-elektron olmalıdır ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). *Hückel qaydası*;
4. Birləşmə stabilizasiya enerjisinə malik olmalıdır;
5. Birləşmə delokal rəqətlərdən ibarət olmalıdır.

Göstərilən şərtləri ödəyən istənilən birləşmə və ya ion aromatik xarakterli olur.

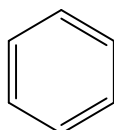
Aromatiklik şərtləri – tsiklik quruluşu, iki qat rəqətlərin yerlərinin dəyişməsi və yüksək stabilliyə malik birləşmələrə deyilir. Tsiklik quruluşa malik olma, yüksək stabillik xassəsinin və iki qat rəqətlərin ardıcıl yerdəyişməsi birləşmənin aromatik olduğunu göstərir. Aromatik karbohidrogenlərə arenlər də deyilir.

Aromatik birləşmələr xüsusi xassə göstərərək *Hückel qaydasına* və ya aromatiklik xassəsinə tabe olmalıdırlar. Qoşulmuş sistemli, müstəvi quruluşlu və tsikldə $4n+2$ π -elektrona malik olan üzvi birləşmələr aromatikdir.



Tsiklopropenil kationu

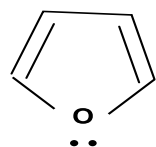
$n=0$ olduqda 2π -elektron olur, şərt ödənilir



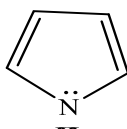
Bezol

$n=1$ olduqda 6π -elektron olur.

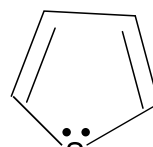
Heterotsiklik aromatik birləşmələr. Bu tip birləşmələrdə sekstet əmələ gəlməsində hetero atomun elektron cütü iştirak edir.



Furan

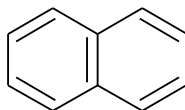


Pirrol



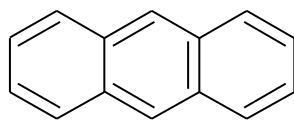
tiofen

$n=2$ olduqda tsikl 10π -elektronlu olmalıdır.

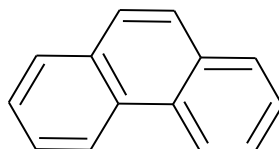


Naftalin

$n=3$ olduqda tsikl 14π -elektronlu olmalıdır.



Antrasen

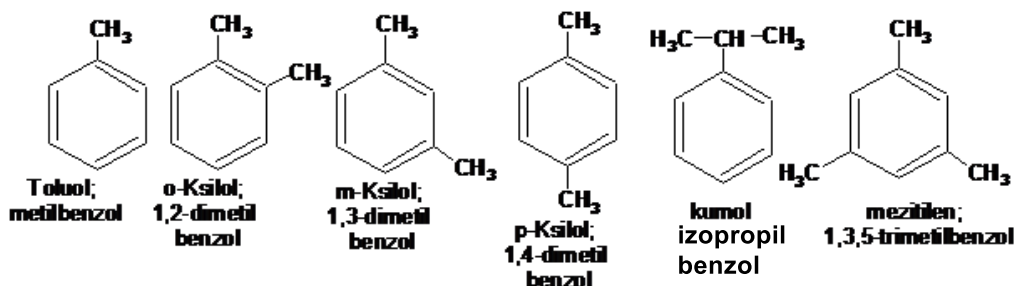


Fenantren

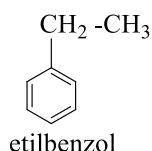
II.6.1. İZOMERLİYİ VƏ NOMENKLATURASI.

Aromatik birləşmələrin homoloji formulu C_nH_{2n-6} -dir. Homoloji sıranın ilkin nümayəndəsi benzoldur. Benzol – trivial adlanmadır. Diəvəzli birnövəli arenlər üç cür adlanır. Benzol nüvəsinə birləşmiş əvəzləyicilər 1,2 vəziyyətdə olduqda **orta-**; 1,3 – **meta** və 1,4 – **para** adlanır.

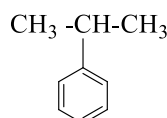
Benzolun homoloqlarına misal aşağıdakıları göstərmək olar.



Rasional adlandırılmadan da istifadə olunur.

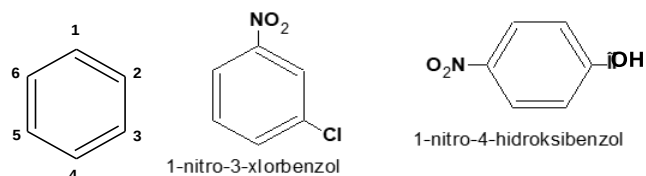


etilbenzol

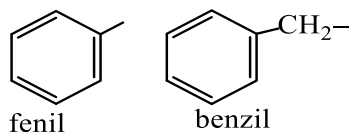


izopropilbenzol

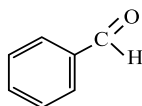
Sistematik nomenklatura nömrələnmə qaydası üzrə aparılır. Nömrələnmə benzol nüvəsinə birbaşa birləşən və ən az kütləyə malik atomdan başlanır.



Üzvi kimyada daha çox istifadə olunan aromatik radikalların kimyəvi quruluşu və adları aşağıdakı kimidir:



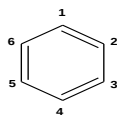
Benzaldehidiñ radikalı yoxdur, lakin o, benzen halqası və aldehid qrupundan (CHO) ibarət bir kimyəvi birləşmədir. Benzaldehid, həmçinin fenilmetanal və ya benzolkarbaldehid kimi tanınır, ən sadə aromatik aldehiddir və badam qoxusuna malikdir. Onun kimyəvi formulu C_6H_5CHO -dur.



Benzaldehidin strukturu:

Benzen halqası:

Bu, altı karbon atomundan ibarət bir halqadır, burada hər karbon atomu bir hidrogen



atomuna bağlıdır.

Aldehid qrupu:

Bu qrup (-CHO) benzen halqasına bağlıdır və benzaldehidə aldehid xüsusiyyətlərini verir. Niyə "radikal" deyil?

"Radikal" kimyada, adətən, bir və ya daha çox cütləşməmiş elektronu olan bir atom, molekul və ya ion mənasını verir. Benzaldehidin molekulu bütün cütləşmiş elektronlara malikdir və buna görə də stabilləşmişdir.

Benzaldehid bir radikal deyil, lakin onu reaksiyalar zamanı formalaşan radikallarla reaksiyaya girən bir birləşmə kimi düşünə bilərik.

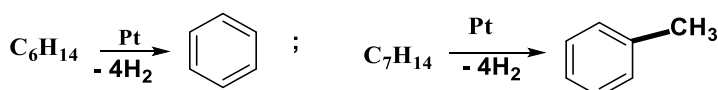
II.6.2. ALINMA ÜSULLARI.

Sənaye üsulları:

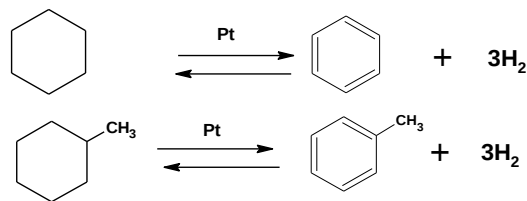
1. Aromatik karbohidrogenlərin əsas təbii mənbəyi neft və daş kömürdür. Kömürün kokslaşması zamanı əlavə məhsul olaraq daş kömür qatranı alınır ki, onun da tərkibində benzol sırası aromatik karbohidrogenlər olur.

Aromatik əsaslı neftlərin (Maykop, Ruminiya) tərkibində çoxlu miqdarda benzol və onun homoloqları vardır ki, onları da müxtəlif həlledicilərlə və silikagel vasitəsi ilə adsorbsiya edərək ayırmaq olur.

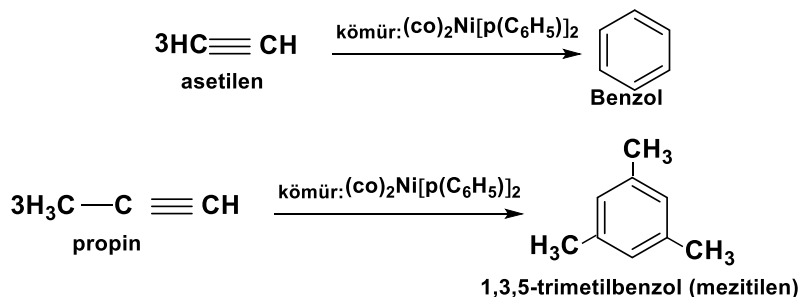
2. **N.D.Zelinski, B.A.Kazanski və A.F.Plate** ilk olaraq parafin karbohidrogenlərini aromatləşdirmişlər. Alkan qarışığını (əsasən heksan-heptan fraksiyası) $300^{\circ}C$ temperaturda platin katalizatoru üzərindən buraxdıqda aromatik karbohidrogenlər alınır:



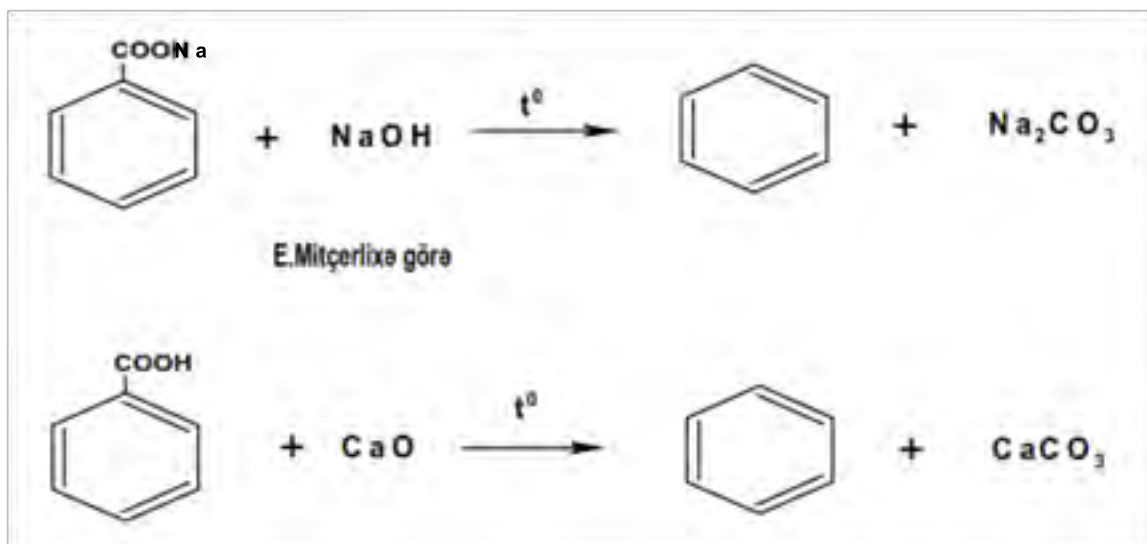
3. Tsikloheksan və onun homoloqlarının dehidrogenləşməsi:



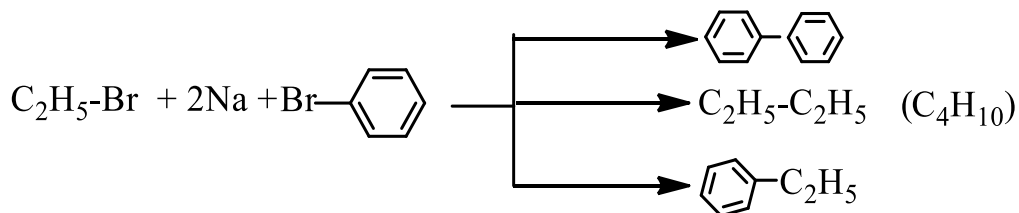
Laboratoriya üsulu: 1. Asetilen və onun homoloqunu 400-500°C temperaturda aktivləşdirilmiş kömür üzərindən keçirdikdə (**Zelinski reaksiyası**) və ya kompleks katalizator iştirakında (Reppe reaksiyası) aromatik birləşmə əmələ gəlir.



2. Benzoy turşusu duzunun dekarboksilləşməsindən benzol alınır (**E.Mixcerlix-reaksiyası**).



3. Benzolun homoloqlarının **Vürs-Fittiq reaksiyası** ilə almaq olar. Bu reaksiyadan üç məhsul alınır:



4. Homoloqları benzolun alkilləşməsindən də almaq olar. Kimyəvi xassələrdə bu üsul haqqında məlumat veriləcək.

II.6.2. FİZİKİ XASSƏLƏRİ

Aromatik karbohidrogenlər – ilkin nümayəndələri maye, karbon atomlarının sayı artdıqca bərk halda olan, xarakterik iyli və zəhərli maddələrdir. Benzol insan orqanizmi üçün çox təhlükəlidir. Toluol və ksilol isə ona nisbətən təhlükəsizdir. Benzol 80,1°C-də qaynayır, -5°C-də donur.

Benzolun bir radikallı izomerlərinə nisbətən çox radikallı izomerləri yüksək temperaturda qaynayır. Orto- izomerlər yüksək temperaturda, para- izomer yüksək ərimə, orto- izomer isə aşağı ərimə temperaturuna malikdilər.

II.6 .3. KİMYAVİ XASSƏLƏR

Aromatik birləmələrin kimyavi xassələri iki qrupa bölünür:

1. Aromatik nüvənin kimyavi xassəsinə görə.(Aromatik nüvədə gedən reaksiyalar)

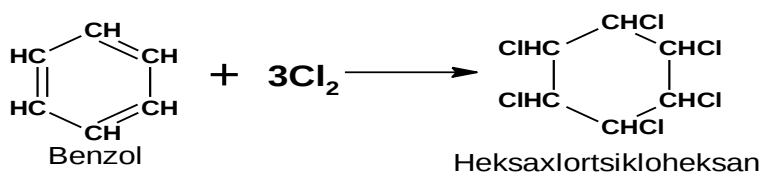
2. Əvəzləyicinin kimyavi xassəsinə görə.(Əvəzləyicidə gedən reaksiyalar)

Aromatik nüvə və əvəzləyici bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq reaksiyanın istiqamətini dəyişir. Buna görə də nüvədə gedən reaksiyalar əvəzləyicinin nüvəyə təsiri ilə baş verir. Yan zəncirdə gedən reaksiyaların xassələri isə nüvənin əvəzləyiciyə təsiri ilə izah olunur. Aromatik nüvənin kimyavi xassəsi benzolun kimyavi xassəsi misalında izah olunur. Benzol üçün elektrofil əvəzlənmə (S_EA_r) reaksiyası xarakterikdir. Eyni zamanda benzol bəzi birləşmə reaksiyalarına da daxil olur. Benzol digər üzvi birləşmələr kimi oksidləşmə reaksiyalarına malikdir. Benzol hisli alovla yanır.

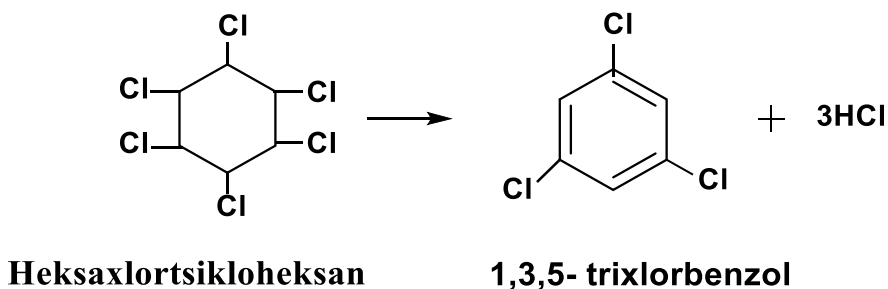
BİRLƏŞMƏ REAKSİYASI

1. Benzolun hidrogenləşmə reaksiyası 300°C temperaturda, Pt və Pd katalizatoru iştirakında tsikloheksanın əmələ gəlməsi ilə gedir.

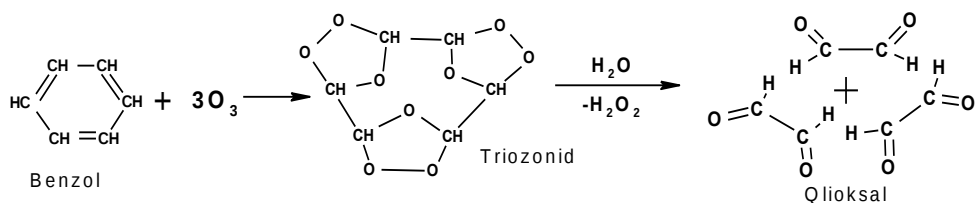
2. Maye şəraitdə ultrabənövşəyi və işıq şüasının təsiri ilə benzol üç molekul xlorla birləşərək heksaxlorcikloheksan əmələ gətirir:



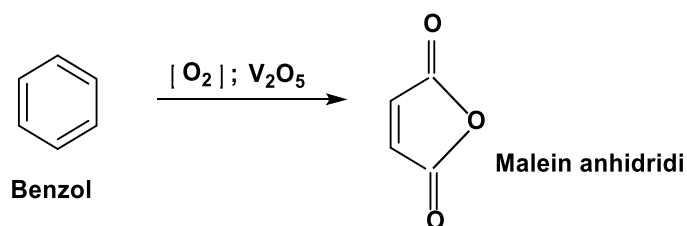
Heksaxlorcikloheksan tədricən və ya qızdırıldıqda üç mol HCl ayrılaraq 1,3,5-trixlorbenzola çevrilir:



3. Benzol ozonlaşma reaksiyasına daxil olur. Bu zaman triozonid (patlayıcı maddə) əmələ gəlir və suyun təsirindən ozonid üç molekul qluksalə çevrilir.



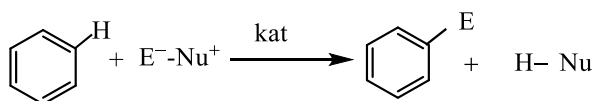
Benzolun oksidləşməsi. Benzol nüvəsi alkan və alkenlərin oksidləşməsi şəraitində oksidləşmir. Benzol havanın oksigeni ilə vanadium 5-oksid iştirakında oksidləşərək malein anhidridi əmələ gətirir. Bu reaksiya ilə sənayedə malein anhidridi alınır.



Arenlərdə elektrofil əvəzlənmə reaksiyaları (S_EAr)

Benzolun nitrolaşması, sulfolaşması, halogenləşməsi, alkilləşməsi, asilləşməsi elektrofil əvəzlənmə mexanizmi üzrə baş verir.

Benzol nüvəsində elektrofil əvəzlənmə reaksiyasının ümumi sxemi:

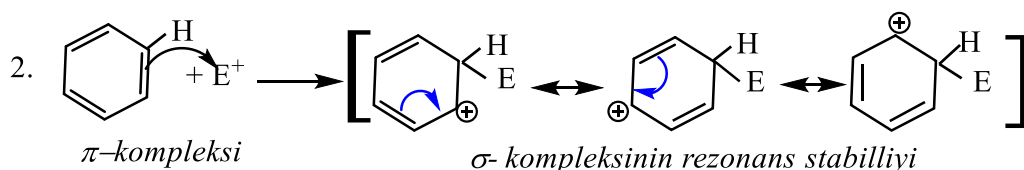


Reaksiyanın mexanizmi.

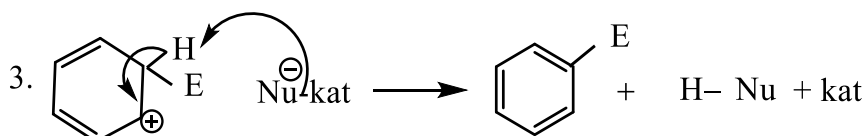
Reaksiyanın mexanizminin ilkin mərhələsində elektrofil hissəciyin əmələ gəlməsi üçün reagentlə katalizator qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman E^+ və nukleofil katalizator ilə kompleksi əmələ gətirir.



Sonrakı mərhələdə benzol molekulu ilə elektrofil reagent (E^+) arasında π -kompleksi yaranır. Bu halda substrat molekulundakı bütün karbon atomları sp^2 -hibrid halında olur ki, bu da π -kompleksinin əsas xüsusiyyətlərindən biridir. π -Kompleksi əmələ gəldikdən sonra benzol nüvəsindəki karbon atomlarından biri sp^3 -hibrid vəziyyətinə keçərək rezonansla sabilləşən σ -kompleksi və ya benzoion(arenoin) ionu əmələ gətirir.



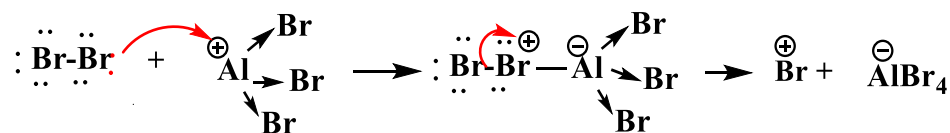
σ -Kompleksi əsas kimi $Nu^- kat$ kompleksi ilə reaksiyaya girərək nüvəni deprotonlaşdırır və karbon atomunda əvəzlənmə hesabına ikinci π -kompleksinə pərqəqləşir.



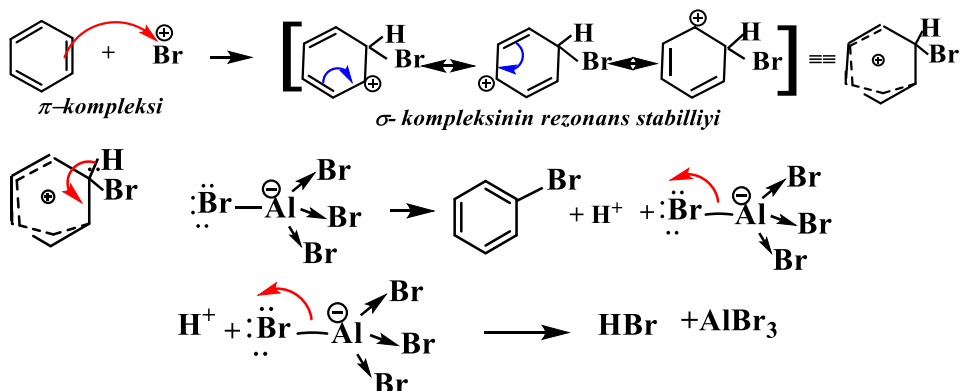
Lyüis turşusu iştirakı ilə Fridel-Krafts reaksiyası üzrə benzolda **halogenləşmə** reaksiyasının ümumi sxemi:



Raksiyanın mexanizmi:

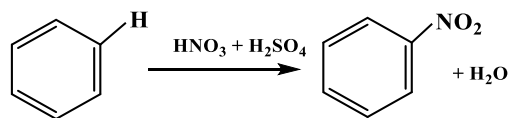


Donor-akseptor kompleksi



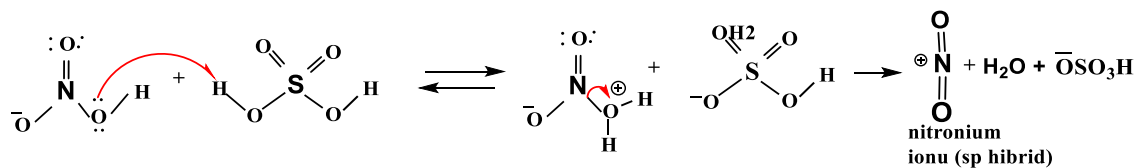
Aromatik nüvədə nitrolaşma reaksiyası

Reaksiyanın ümumi sxemi:

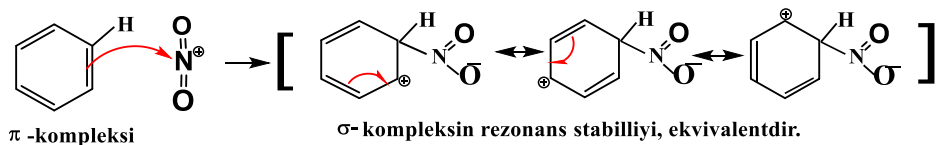


Reaksiyanın mexanizmi.

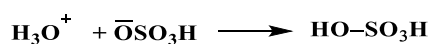
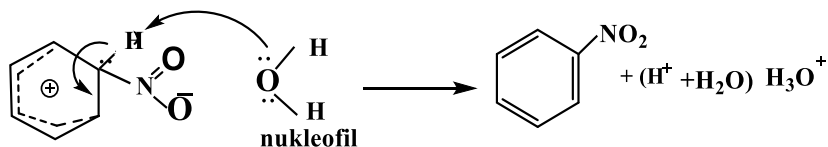
Reaksiya üçün götürülən turşulardan biri özünü əsas kimi (nitrat turşusu) elektrodonor, digəri isə turşu kimi (sulfat turşusu) elektroakseptor xassə göstərərək π-kompleksinin yaranmasına səbəb olan elektrofil hissəcik rolunu oynayan sp-hibrid orbitallı nitronium ionu əmələ gətirir.



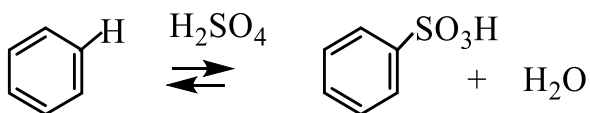
Alınan nitronium ionu elektrofil hissəcik olaraq aromatik nüvə ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq π-kompleksi əmələ gətirir və benzol nüvəsindəki karbon atomlarından biri SP³ hibrid vəziyyətinə keçir. Sonrakı σ-kompleks prosesini üç rezonans stabil və ekvivalent formada yazmaq olar.



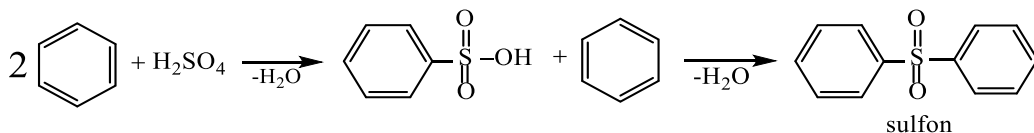
Sonrakı mərhələdə sistemdə olan su molekulları əsas(LB), yəni nukleofil rolunu oynayaraq σ -kompleksinin deprotonlaşmasına səbəb olur. Nəticədə əvəzlənmə prosesi tamamlanaraq ikinci π -kompleksi bərpa olunur.



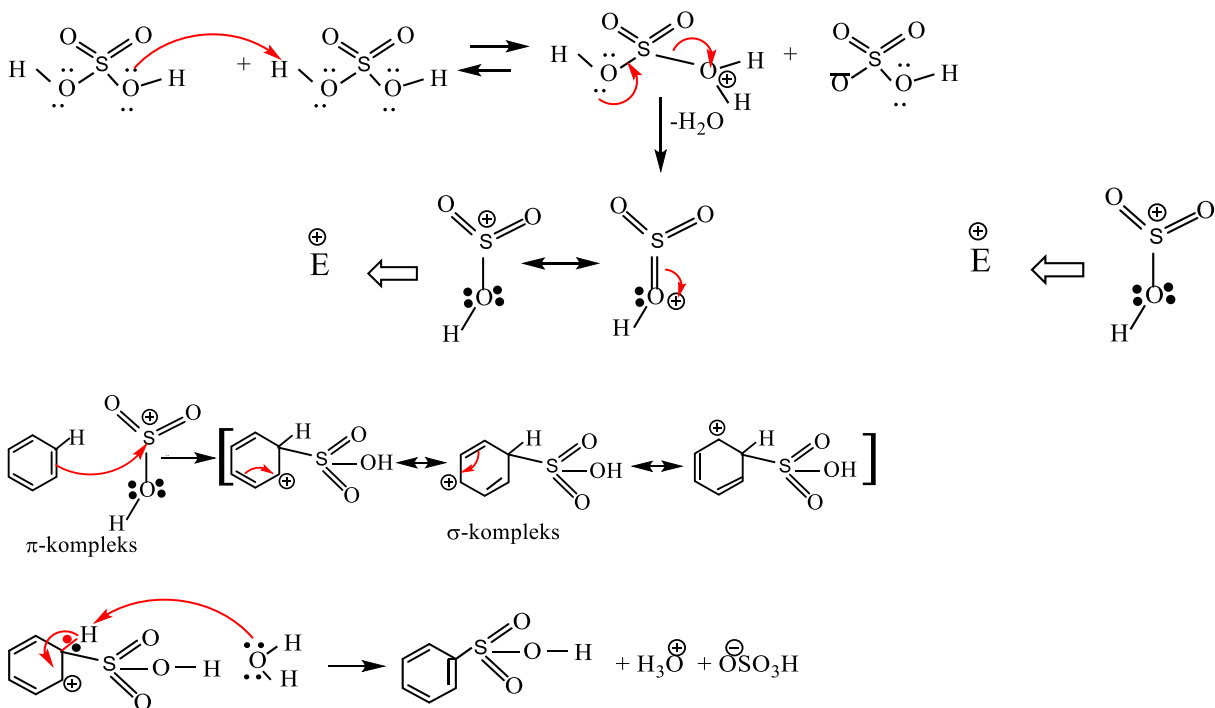
Aromatik nüvədə sulfolaşma reaksiyası

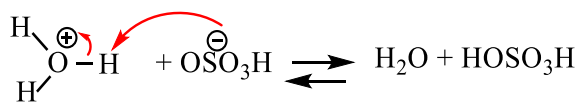


Benzolun artıq miqdarında reaksiya məhsulu kimi sulfon alınır.

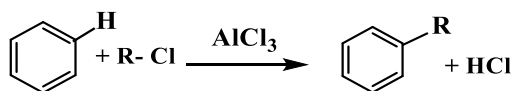


Reaksiyanın mexanizmi:

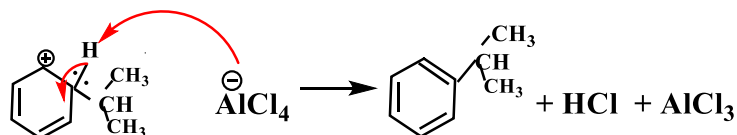
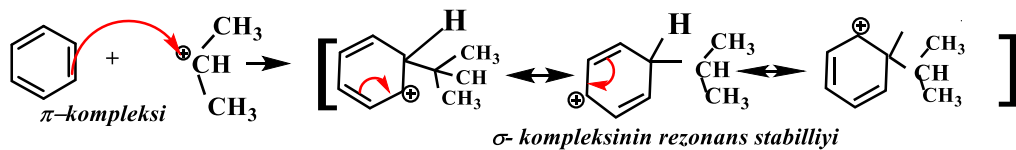
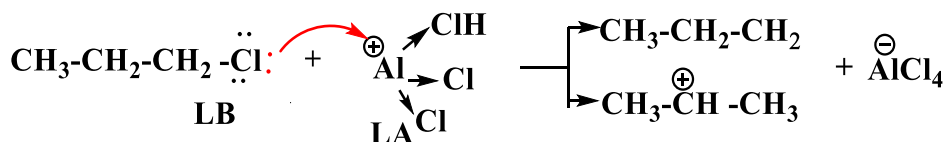
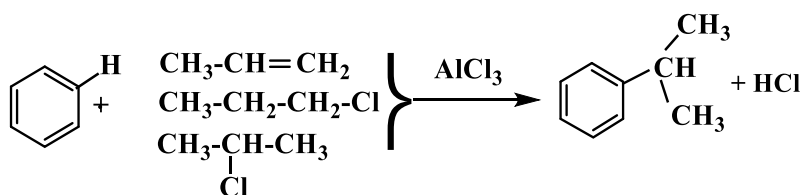
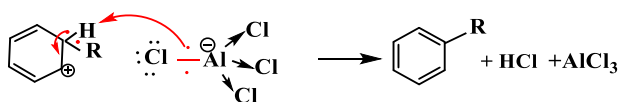
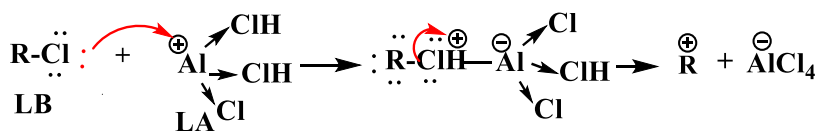




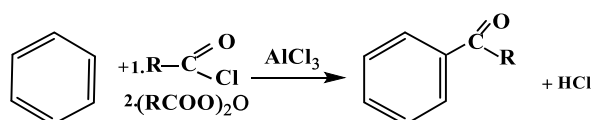
Lyüis turşusu iştirakı ilə Fridel-Krafts reaksiyası üzrə benzolda alkiləşmə reaksiyasının ümumi sxemi:



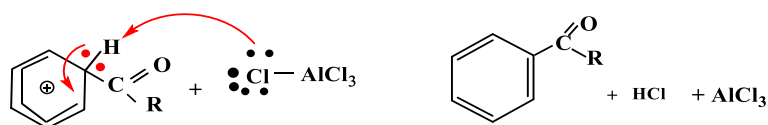
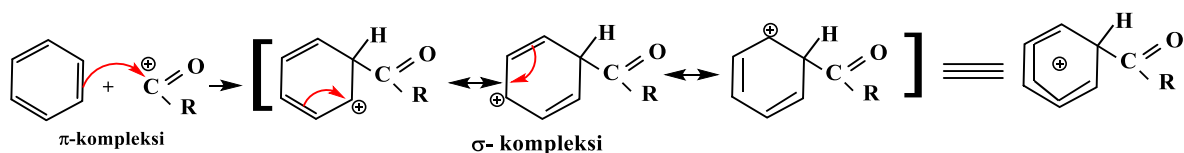
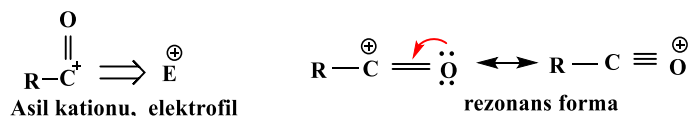
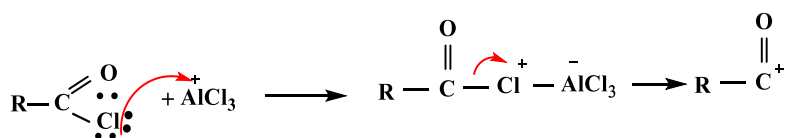
Reaksiyanın mexanizmi:



Asilləşmə reaksiyası:

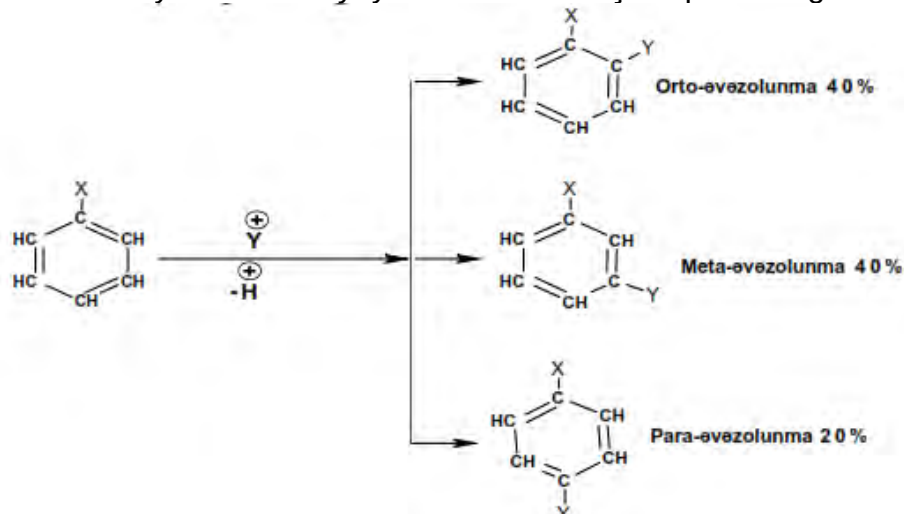


Reaksiyanın mexanizmi:



II.6.5. I və II növ əvəzləyicilər haqqında ümumi məlumat. İstiqamətlənmə qaydaları.

Benzol molekulundakı karbon atomlarının elektron sıxlığı eyni olduğundan hansı karbon atomunun əvəzləməyə daxil olması bir o qədər əhəmiyyət kəsb etmir. Əgər benzol molekulunda hər hansı bir X əvəzləyicisi olarsa, onda əvəzləmə reaksiyasının istiqaməti bu əvəzləyicinin nüvəyə təsirindən asılı olaraq müxtəlif karbon atomlarında gedə bilər. Bu tip birləşmələrdə ikinci əvəzləyicinin reaksiyaya daxil olması üç istiqamətdə gedə bilər.



Göründüyü kimi statistik faktora əsasən reaksiya 40% -orto əvəzlənmə, 40% meta-əvəzlənmə və 20% para-əvəzlənmə məhsulunun əmələ gəlməsi istiqamətində gedir. Lakin təcrübədən alınan nəticələr bu faktla üst-üstə düşmür:

Cədvəl 1. Monoəvəzli benzolların nitrolaşmasının nəticəsi.

Əvəzləyici	Nitrobirləşmələrin izomerlərinin %-lə çıxımı			Nitrolaşma reaksiyasının sürətinin benzolun nitrolaşma sürətinə olan nisbəti
	Orto-əvəzlənmə	Meta-əvəzlənmə	Para-əvəzlənmə	

Metil	58	4	38	24
Xlor	30	izi	70	0.033
Nitro qrup	1	98	1	10⁻⁷

Cədvəldən göründüyü kimi təcrübi nəticələr statistik proqnozdan kifayət qədər fərqlidir. Bu zaman qanunauyğun olaraq demək olar ki, metil radikalı və xlor elektrofil həmləni orto- və para vəziyyətə istiqamətləndirir, nitro qrup isə daha çox meta vəziyyətə göndərir. Bundan başqa metil radikalı nitrolaşma reaksiyasının sürətini artırır, xlor və nitro qrup isə azaldır. Deməli, benzol nüvəsində elektrofil əvəzləmə reaksiyasının sürəti və istiqaməti halqada olan əvəzləyicinin təbiətindən asılıdır. Benzol nüvəsində əvəzləmə reaksiyasının istiqamətini qanunauyğun təyin edilməsi istiqamətlənmə (orientasiya) qaydası adlanır. Cədvəldən göründüyü kimi əvəzləyiciləri təsirinə görə iki böyük qrupa bölmək olar:

1. Əvəzləyicilərin elektrofil həmləni istiqamətləndirmə qabiliyyətinə görə.

2. Benzol nüvəsinin aktivləşdirən və dezaktivləşdirən əvəzləyicilər.

Əvəzləyicilər elektrofil həmləni istiqamətləndirmə qabiliyyətinə görə orto-para-istiqamətləndiricilər və meta-istiqamətləndirici olaraq iki yerə bölünür. Orto-para-orientantlar birinci (I) növ, meta-orientantlar isə ikinci (II) növ adlanırlar.

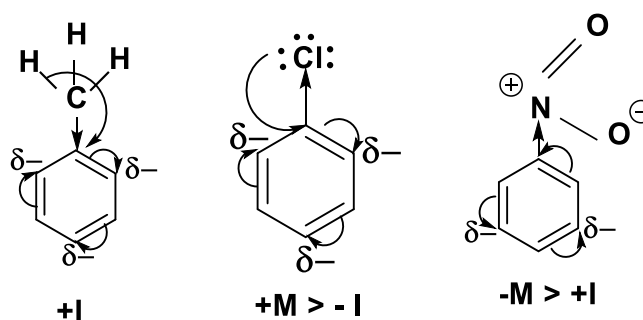
(I)Növ orientantlar benzol nüvəsini aktivləşdirən və dezaktivləşdirən olmaqla iki qruplara bölünürlər.

Birinci növ aktivləşdirici orientantlara **+J və +M** effektə malik funksional qruplar, başqa sözlə, elektrodonor xassə göstərən funksional qruplar aiddir. Bunlara misal olaraq: **-Alk; -O⁻; -OH; -OCH₃; -NH₂; -NHR; -NR₂** göstərmək olar.

Birinci (I) növ dezaktivləşdirici orientantlar **-J və +M** effektə malik, elektroakseptor xassəli funksional qruplara aiddir. Bunlara xlor və bromu misal göstərmək olar.

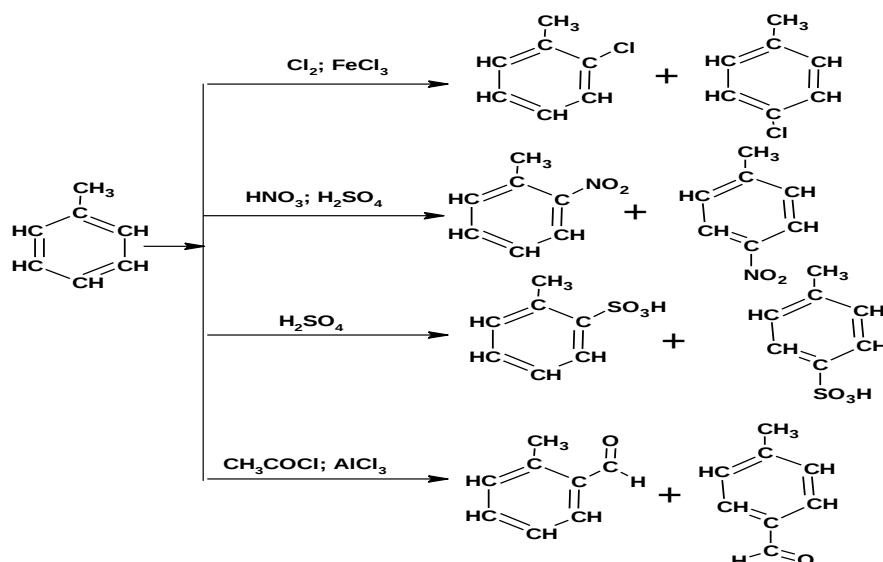
İkinci (II) növ istiqamətləndirici (orientantlar) **- M** effektə malik olub, benzol nüvəsini dezaktivləşdirirlər. Bu tip qruplar ikiqat, üçqat rabitəli, sp²-hibrid halında karbon atomu və heteroatomu olanlar aiddir. Məs: **-NO₂; -SO₂H; -COOH; -CHO; -COR; -COOR; -C≡C; -C=C; -C≡N.**

Bu qrupların elektromənfiliyi benzol nüvəsindəki karbon atomunun elektromənfiliyindən yüksək olduğu üçün nüvənin elektron buludunun sıxlığını azaldaraq onu dezaktivləşdirir. Əvəzləyicinin (istiqamətləndiricilərin və ya orientantların) təsir mexanizmini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

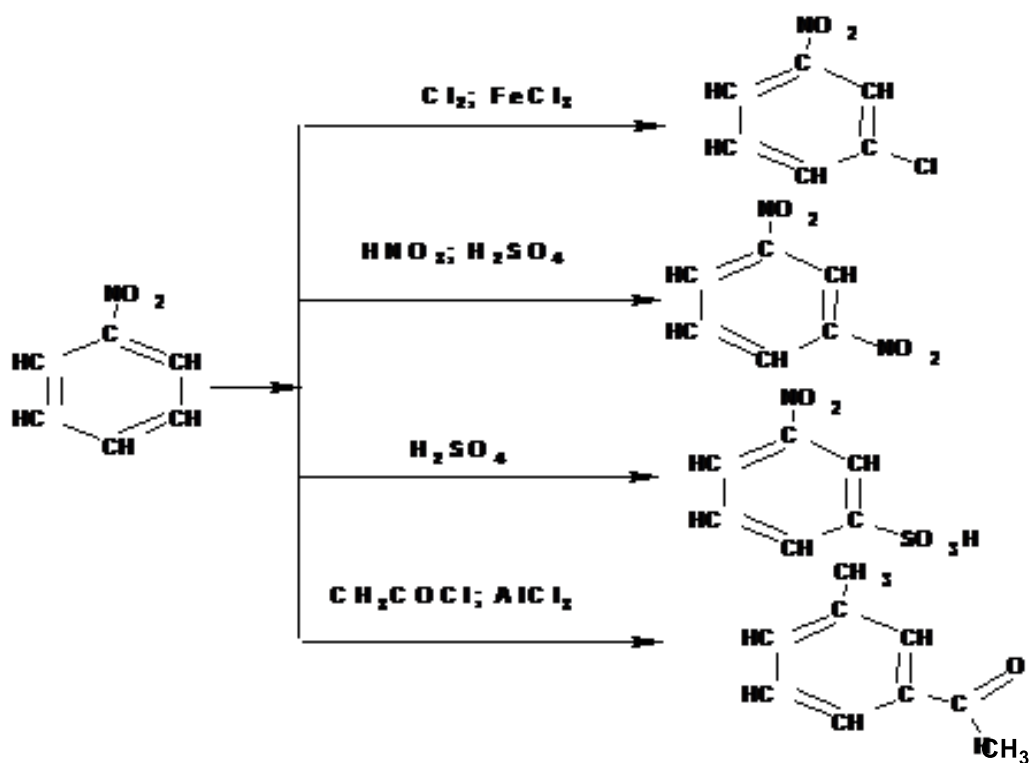


Əyri oxlar atomda elektron sıxlığının artıqlığını göstərir.

Birinci növ yönəldicilər nüvədə elektron sıxlığını orto- və para- vəziyyətdə artırdığı üçün elektrofil hissəciyin həmləsi zamanı iki əvəzləmə məhsulu alınır:

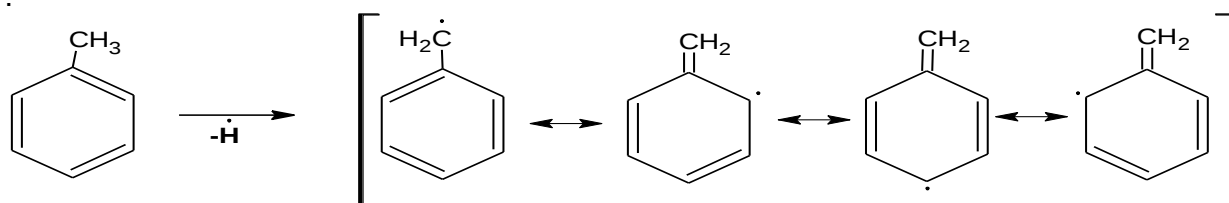


İkinci növ yönəldicilər nüvədə elektron sıxlığını meta- vəziyyətdə nisbətən artırdığı üçün bu zaman bir reaksiya məhsulu alınır:

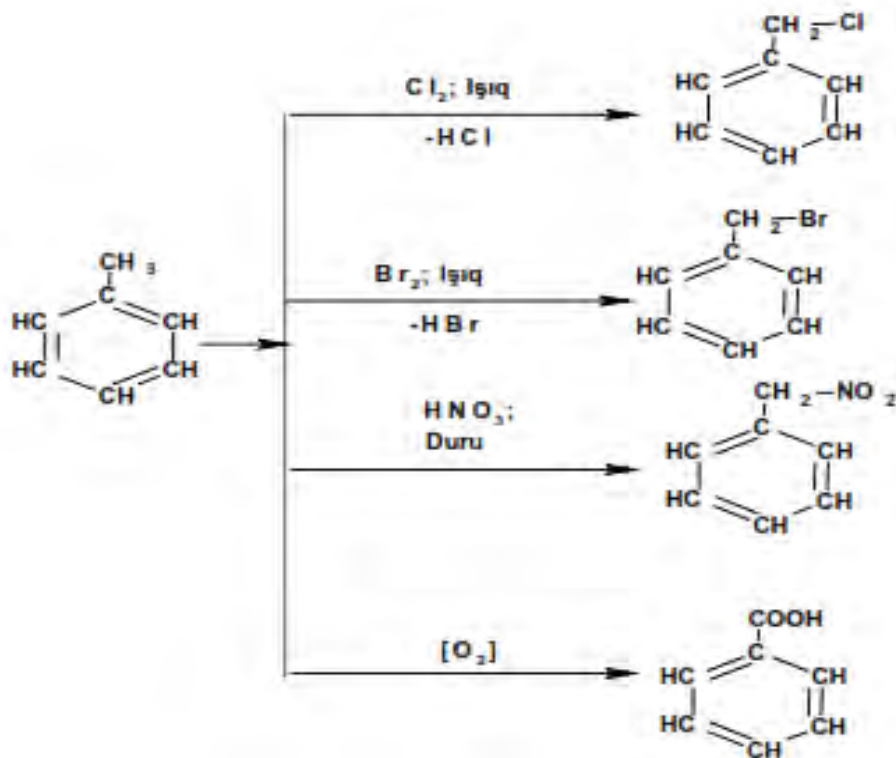


Yan zəncirin kimyavi xassəsi.

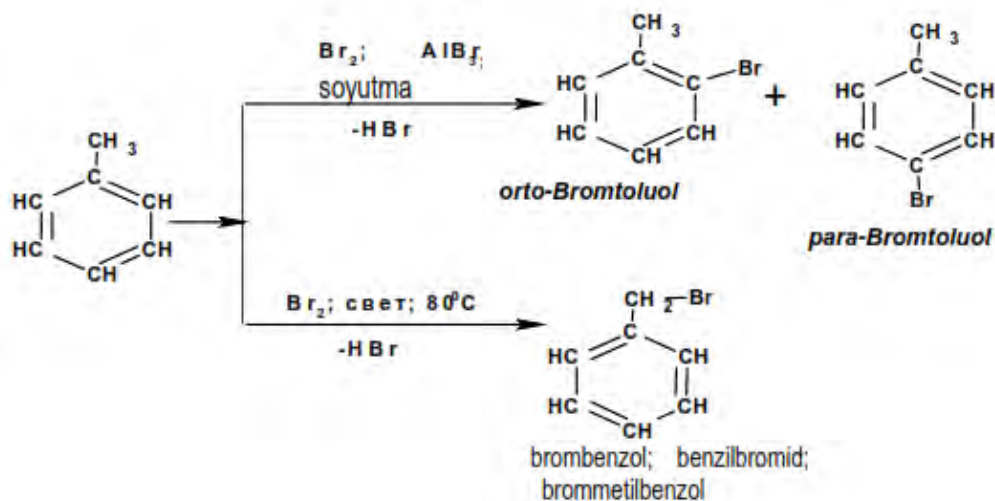
Yan zənciridə alkil radikalı olan arenlərin kimyavi xassələrinə baxaq. Əgər toluol molekulundakı metil radikalından bir hidrogen atomu ayırsaq bu zaman alınan radikal benzil adlanır :



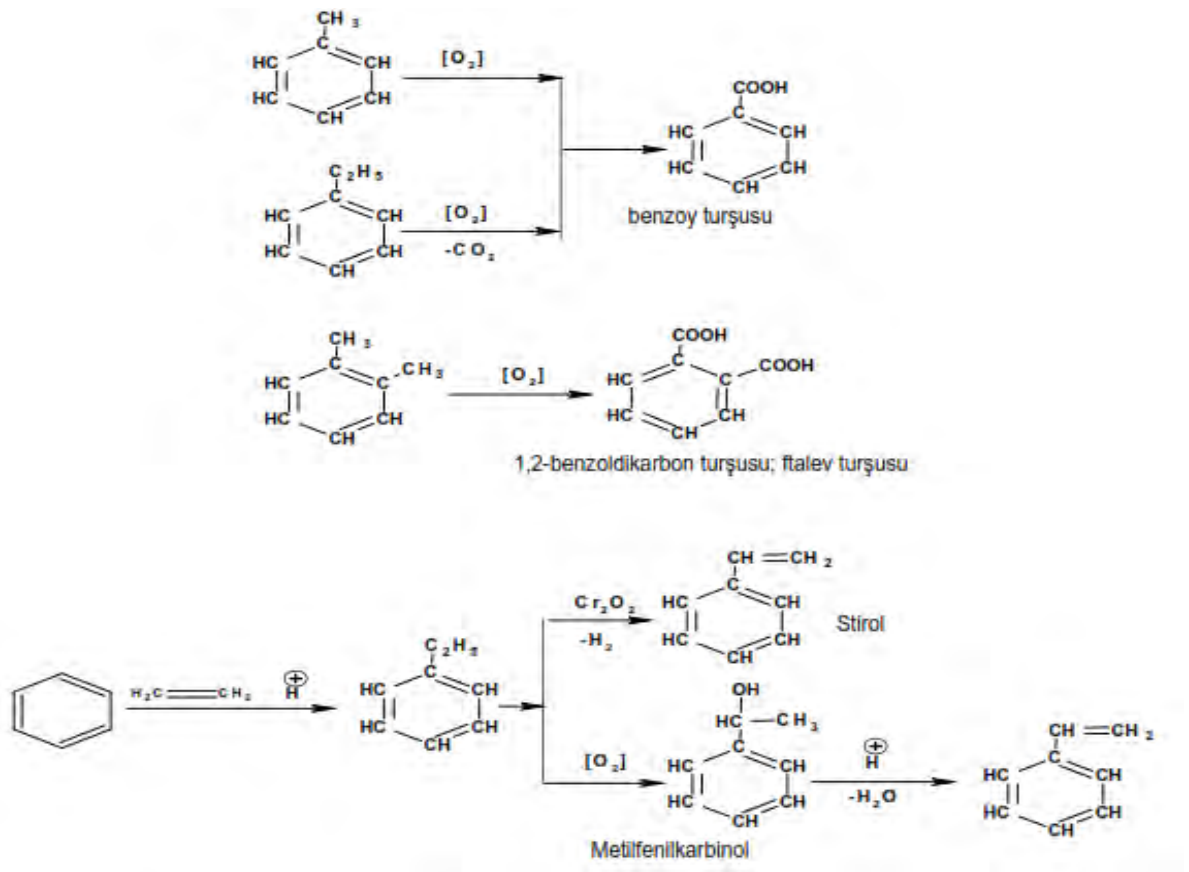
Rezonans quruluşunun belə olması benzil radikalının yüksək stabilliyə malik olmasını göstərir. Benzil radikalı allil və alkil radikallarından daha stabil quruluşa malikdir. Oxşar rezonans quruluşlar benzil anionu və benzil kationu üçün də xarakterikdir (özünüz sərbəst bu rezonansı yazın). Yan zəncirdə benzil radikalına görə gedən reaksiyalara misal göstərək :



Toluol və onun homoloqlarının Br-laşma məhsulu şəraitindən asılı olaraq fərqlidirlər. Əgər bromlaşma soyuq şəraitdə AlCl_3 -ün iştirakında aparılırsa, onda reaksiya məhsulu o- və p- bromtoluol olar. Reaksiyanı 80°C -də işıq şüası təsiri ilə aparsaq benzilbromid əmələ gəlir:



Benzol oksidləşdiricilərə qarşı davamlı olduğu halda, onun homoloqlarının oksidləşməsi zamanı yan zəncirin uzunluğundan asılı olmayaraq həmişə reaksiya məhsullarından biri benzoy turşusu, digəri isə karbon atomunun sayına uyğun doymuş birəsaslı karbon turşusu əmələ gəlir (kumoldan başqa)



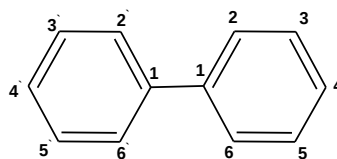
II.6.6. POLİTSİKLİK AROMATİK KARBOHİDROGENLƏR

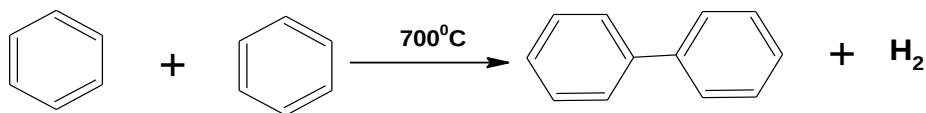
Molekulunda bir neçə benzol halqası olan aromatik karbohidrogenlər çox nüvəli arenlər adlanır. Onlar iki qrupa bölünürlər.

1. Kondensləşməmiş (izolə olunmuş) politsiklik arenlər. Bunlara bifenil, (di) və trifenil metan aiddir.

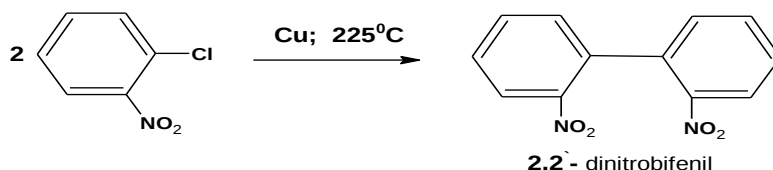
2. Kondensləşmiş politsiklik arenlər-naftalin, antrasen və fenantren

İki və daha çox aromatik nüvənin bir-biri ilə sadə (təqat) rabitə əmələ gətirən arenlərə izolə olunmuş politsiklik arenlər deyilir. Bunların ən sadə nümayyəndəsi bifenildir. Sənayədə bifenil benzolun pirolizindən alınır.

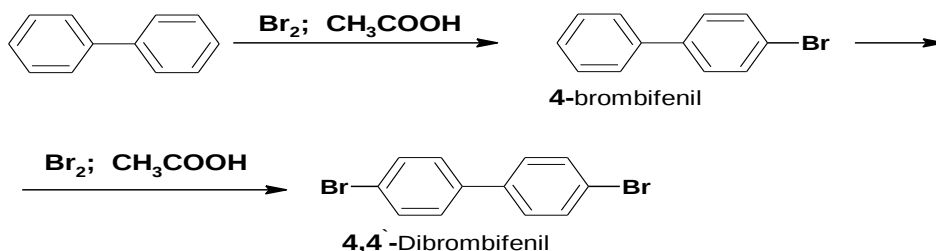




Laboratoriyda natriym və misin iştirakında yodbenzola və ya elektroakseptor əvəzləyişi olan arilhalogenidlərdən (bu zaman halogenin mütəhərrikiyi artır) alınır.

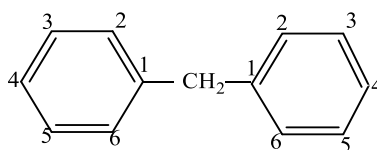


Bifenil kristal maddə olub, 70°C -də əriyir, 254°C -də qaynayır. Termodinamik davamlıdır. Sənayedə istilikdaşıyıcı kimi istifadə olunur. Bifenil elektrofil əvəzetmə reaksiyaları zamanı benzola nisbətən kifayət qədər aktivdir. Bifenil və brom ekvimolekulyar miqdarda bromlaşaraq 4-brombifenil, bromun artıq miqdarında isə 4,4'-dibrombifenil əmələ gətirir.

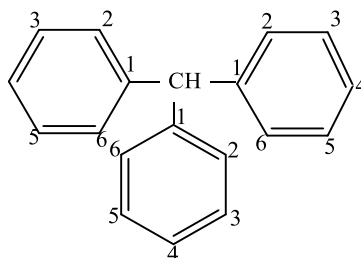


Analogi olaraq bifenil nitrolaşma, asilləşmə və digər elektrofil əvəzetmə reaksiyalarına daxil olur

Polifenilmetan molekulunda sp^3 -hibrid orbitli bir karbon atomu ilə ikidən dördə qədər benzol nüvəsi sadə rabitə ilə birləşmiş olur. Polifenilmetanın homoloqlarına toluolun molekulundakı metil qrupunun hidrogenlərinin əvəz olunmuş törəməsi kimi baxmaq olar. Bunların ilkin nümayyədəsi difenilmetandır.

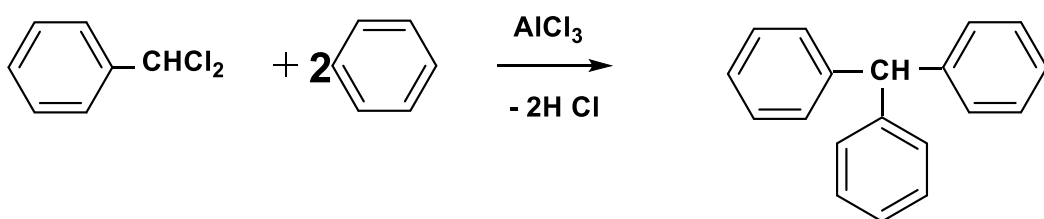
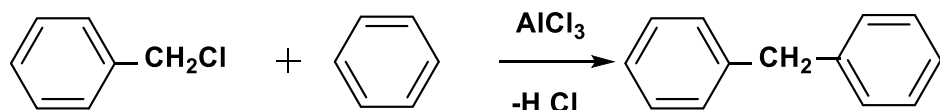


Sonrakı trifenilmetandır

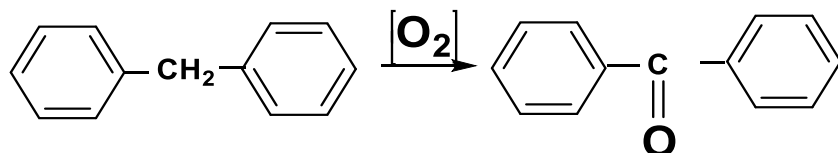


Di- və trifenilmetan Fridel-Krafts mexanizmi üzrə benzoldan iki üsulla alınır.

1. Metilxlorid və xloroform üsulu.
2. Benzilxlorid və benzilidenxlorid üsulu.

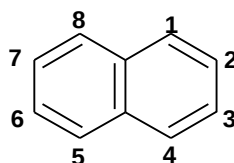


Difenilmetan –kristalik maddədir. 26-27⁰S- də əriyir və ananası iyidir. Difenilmetanın oksidləşməsi zamanı benzofenon əmələ gəlir.



II.6.7.KONDENSLƏŞMİŞ ARENLƏR

İki ümumi karbon atomlu iki və daha çox benzol halqalı karbohidrogenlər kondensləşmiş arenlər adlanır. Bunların ən sadə nümayəndəsi naftalindir.

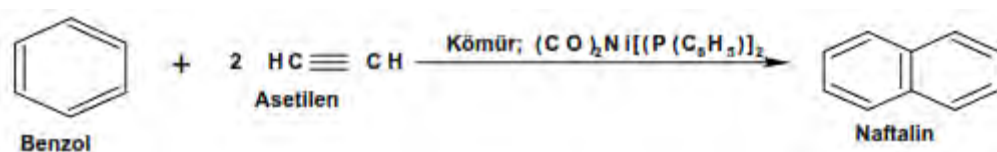


Formuldan göründüyü kimi 1, 4, 5 və 8 vəziyyətlər α-, 2, 3, 6 və 7 vəziyyətlər isə β-adlanır.

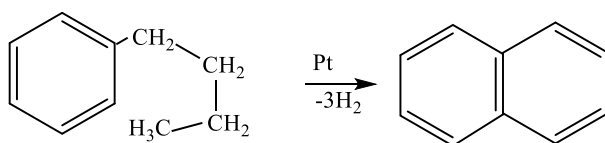
II.6.8 Alınma üsulları:

Naftalin əsasən daş kömür qatranından alınır.

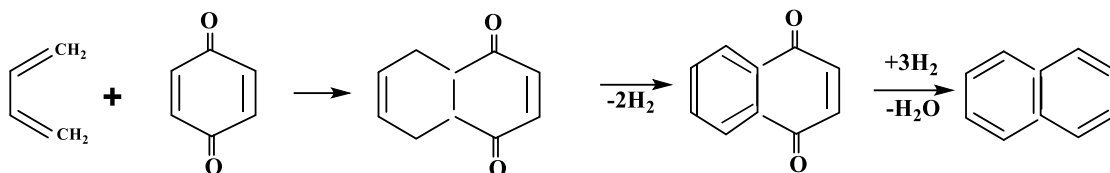
Labaratoriyada naftalin benzol və asetilen buxarını ağac kömürü üzərindən katalizator iştirakında keçirdikdə alınır:



Yan zəncirdə dörd və daha çox karbon atomu olan benzolun homoloqlarının dehidrotsikləşməsindən almaq olar.

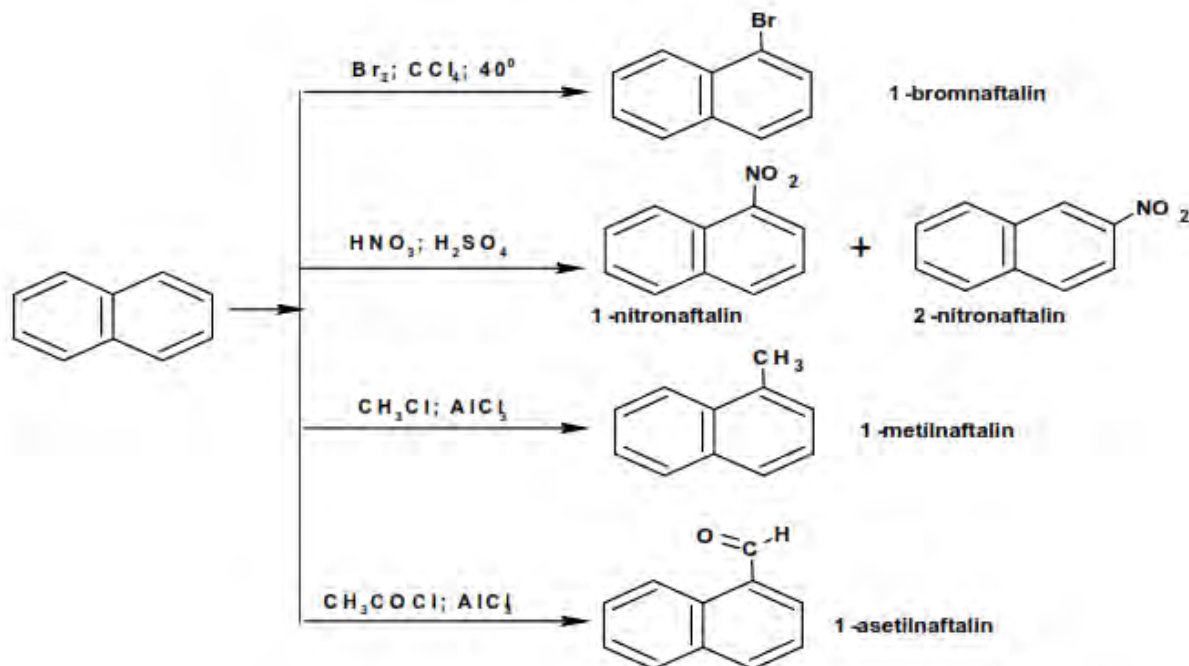


Dien sintezi reaksiyası üzrə 1,3-butadienlə p-benzoxinondan naftalin alınır.

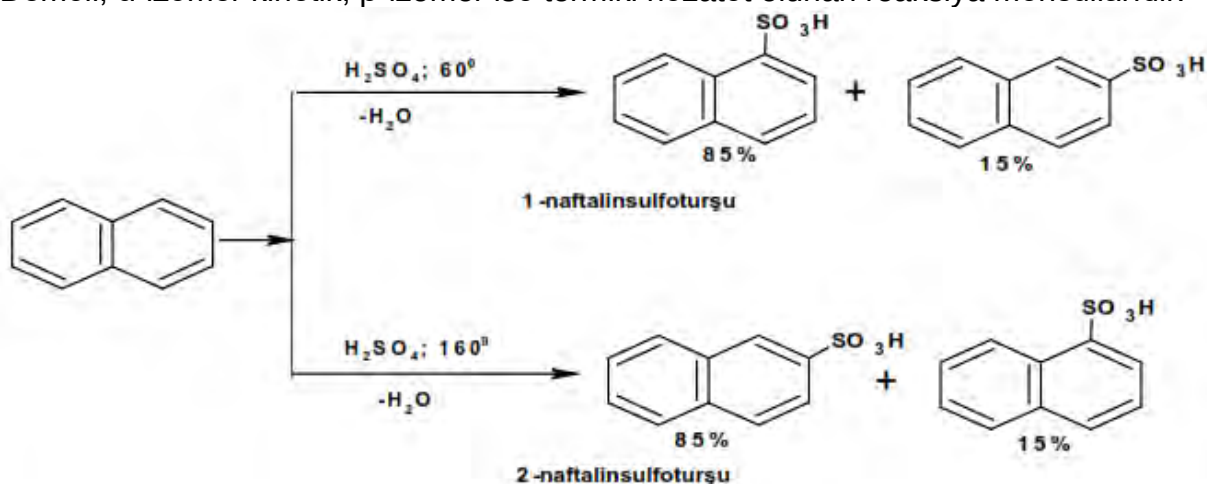


Naftalin ağ kristal maddədir, 80⁰S-də əriyir yüksək uçuculuq xassəyə göstərir. Naftalinin buxarlatı orqanizmə mənfi təsir göstərir .

Naftalin bezola nisbətən asanlıqla elektrofil əvəzetmə reaksiyasına daxil olur. Bu zaman ilk növbədə əvəzetmə əsasən α-vəziyyədə olur.

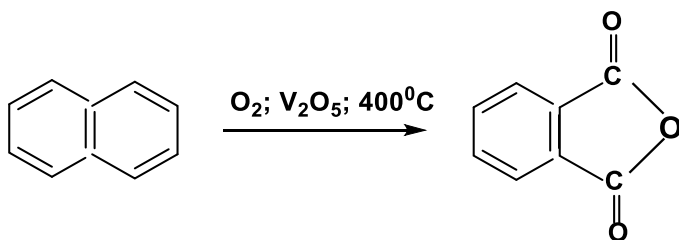


Elektrofil reagentin β - vəziyyədə əvəzetmə reaksiyası müəyyən şəraitdə gedir. Bunu 1-naftalinsulfoturşu və 2-naftalinsulfoturşunun alınması reaksiyasından görmək olar. Naftalinin 60⁰S-də sulfolaşması kinetik nəzarət prosesi üstünlük təşkil etdiyindən reaksiya əsasən 1-naftalinsulfoturşunun alınması istiqamətində gedir. Temperaturun 160⁰S -yə qədər yüksəldilməs α-izomerin termiki davamlı β-izomer formaya keçməsi ilə 2-naftalinsulfoturşu alınır . Deməli, α-izomer kinetik, β-izomer isə termiki nəzarət olunan reaksiya məhsullarıdır.



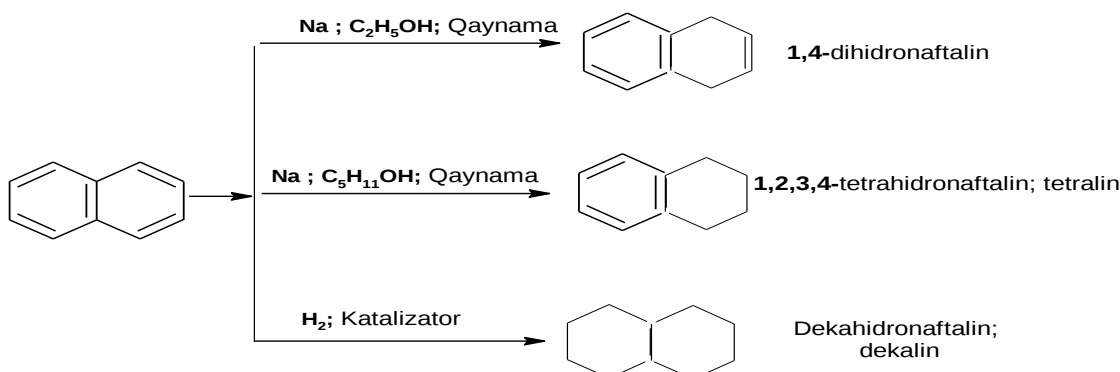
Oksidləşmə

Naftalinin oksidləşmə məhsulu ftal anhidrididir. Reaksiya vanadium 5-oksidi katalizatoru iştirakında havanın oksigeni ilə gedir.



Reduksiya

Naftalin müxtəlif reduksiyaediciyələrin təsiri ilə 12 və ya 5 mol hidrogen birləşdirərək reduksiya olunur.



II.7.HALOGENLİ TÖRƏMƏLƏR

Karbohidrogen molekulundakı hidrogen atomlarından biri və ya bir neçəsi halogen atomları ilə (flüor,xlor,brom,yod) əvəz olunmasından alınan birləşmələr üzvi halogenli törəmələr adlanır. Doymuş karbohidrogenlərin halogenli törəmələri alkilhalogenlər adlanır.Onların ümumi formulu $C_nH_{2n+1}-Hal$ kimidir. Rabitə $C(sp^3)-Hal(p)$ -dir.

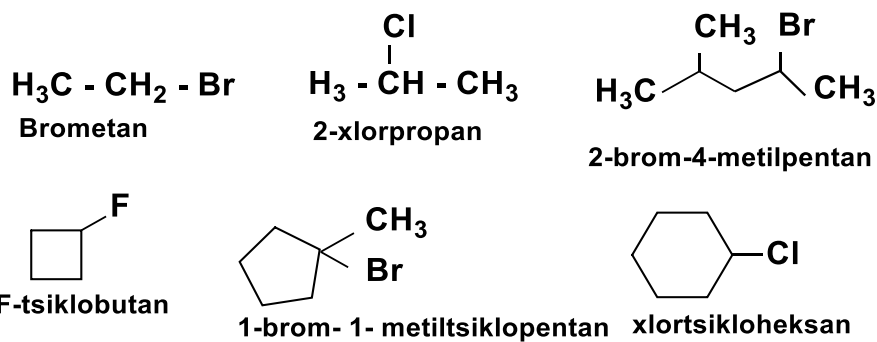
Halogenin rabirə yaratdığı karbon atomunun tipindən asılı olaraq alkilhalogenidlər birli RCH_2- Hal, ikili R_2CH- Hal və üçlü R_3C- Hal olaraq təsnif olunurlar.Molekulda halogen atomunun sayına görə isə mono-,di-və polihalogenli törəmələrə bölünürlər.

II.7.1. Nomenklaturası

Trival adlandırılma: CH_2Cl_2 – metilənxlorid və ya xlor metilen; $CHCl_3$ – xloroform; CCl_4 – dördxlorlu karbon; CH_2Cl-CH_2Cl 1,2 -dixloretan.Bu maddələrdən həlledici kimi geniş istifadə olunur.Xloroformdan təbəbətdə anestetik peraparat kimi istifadə olunur.

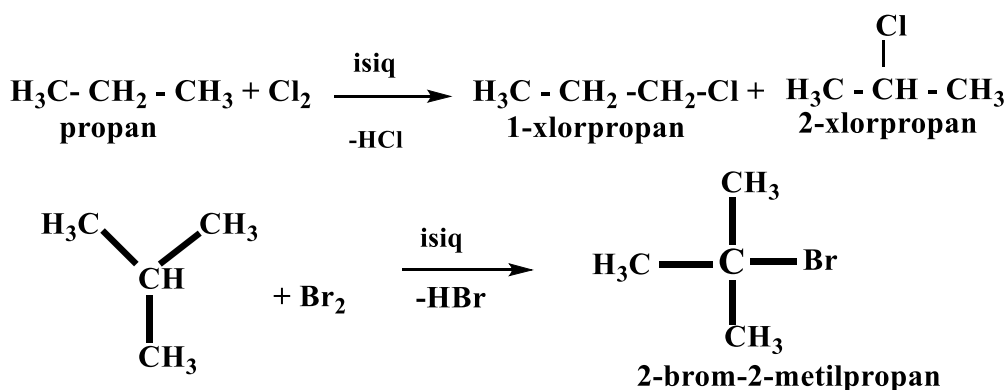
Rasional adlandırılma (radikala görə): CH_3Cl – metil xlorid; CH_3-CH_2Cl - etil xlorid. Metil xlorid və etil xloriddən kimya sənayesində alkiləşdirici agent kimi istifadə olunur. Etil xlorid isə yerli keyləşdirici kimi(idmançılar oyun samanı zədələndikdə) tətbiq olunur.

Sistematik adlandırılma: Bu halda karbon zəncidində halogenin yeri göstərilir, halogenlərin atom kütləsi karbohidrogen radikalından çox olduğundan birinci onların adları(atom kütlələri nəzərə alınmaqla) sonra isə uyğun karbohidrogenin adı deyilir.

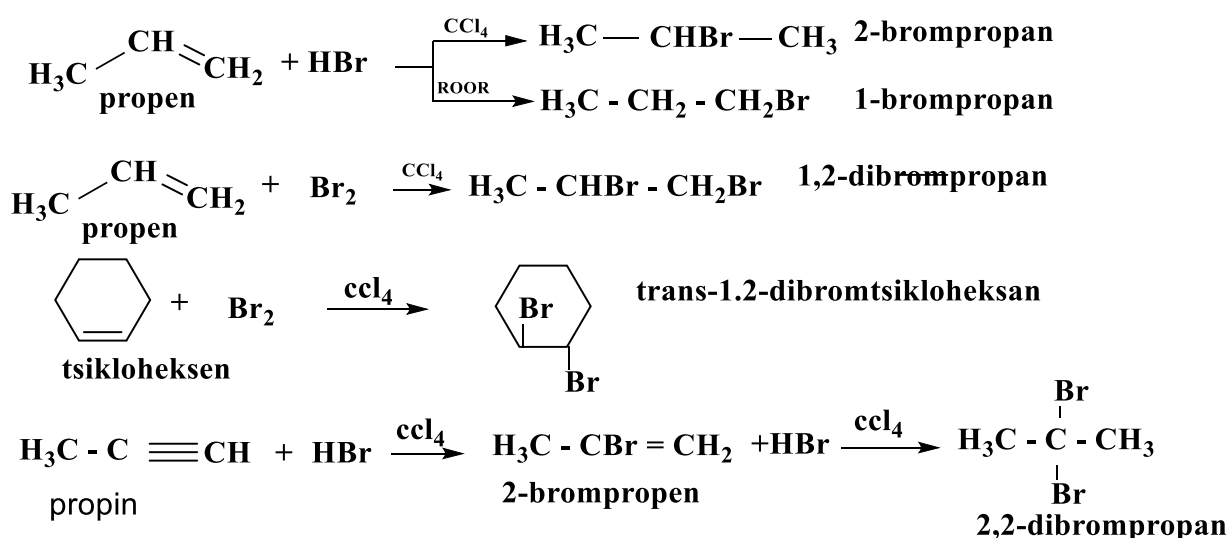


II.7.2.Alınma üsulları

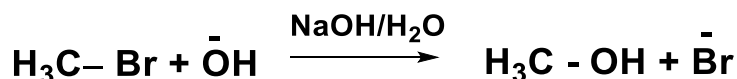
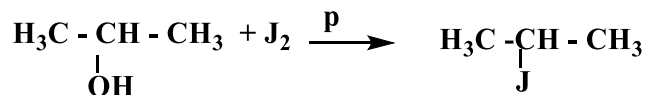
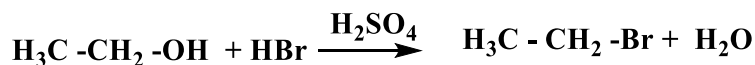
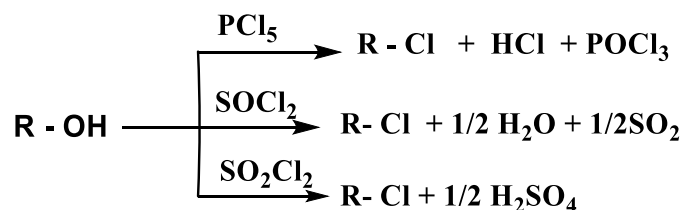
Alkanların haogenləşməsi: Alkanların halogenləşməsi- Xlor-və bromalkanların alınma üsulları daha geniş tətbiq olunur . Xlorlaşma zamanı reaksiya məhsullarının qarışığı alınır. Bromlaşma ilə gedən reaksiyalarda son məhsul daha stabil radikalda alınır.



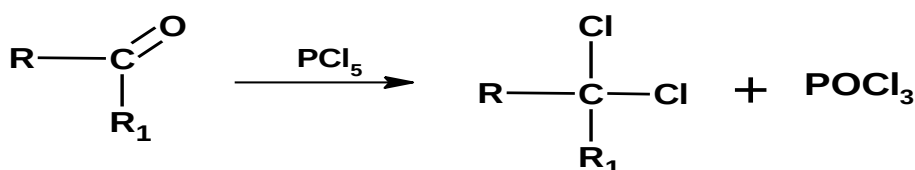
Alken və alkinlərin halogenləşməsi və hidrohalogenləşməsi: Alken və alkinlərin hidrohalogenləşməsi Markovnikov qaydası üzrə gedir. Гидрогалогенирование алкенов и алкинов подчиняются правилу Марковникова. Halogenləşmə zamanı isə visinal quruluşlu anti- birləşmə məhsulu alınır.



Spiritin hidrosil qrupunun halogenlə əvəzlənməsi:
Halogenalkanların laboratoriyada alınma üsulları:



Hemdihalogenlərin alınması. Heminaldihalogenalkanları karbonillə birləşmələrə fosfor (v)-xloridlə təsir etməklə almaq alar:



II.7.3.Fiziki xassələri

Metanın halogenli törəmələri (yod metandan başqa) qaz halındadırlar. Onların homoloqları rəngsiz, uçucu maye olma şəraitində hər ilki mayedirlər. Halogenlərin sıra nömrəsi artdıqca alkilhalogenlədin qaynama temperaturu artır. Halogenli birləşmələrin qaynama temperaturu molekuldakı halogen atomlarının sayı artqca artır. Onuda qeyd etmək lazımdır ki, florlu birləşmələr bu qanunauygunluğa tabe olurlar. Məsələn: dixlormetanın qaynama temperaturu CH_2Cl_2 - 40°S , diflordixlormetanın isə qaynama temperaturu CF_2Cl_2 - -28°S -dir. Buna görə də alkilfloridlərdən freon kimi (soyuducu maye) istifadə olunur.

Cədvəldən görüldüyü kimi yoddan başqa digər halogenlərin elektromənfililiyi sp^3 -

hibrid halında olan karbon atomun elektromənfililiyindən yüksəkdir.

	Flüor	Xlor	Brom	Yod	Karbon (sp^3)
Elektrpomenfilik	4.0	3.0	2.8	2.5	2.5

Uyğun olaraq $\text{C}(\text{sp}^3)$ - Hal(p) rabirələri polyardırlar.

Aşağıdakı cədvəldə rabitələrin bəzi xassələri verilmişdir.

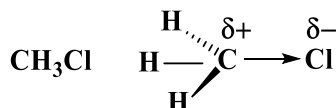
Dipol momenti (μ) = elektrik yükünün qiyməti (q) $\times$ yüklər arasındakı məsafə (r).

Dipol momenti-debay (D) ilə ölçülür. $\mu = q \times r$

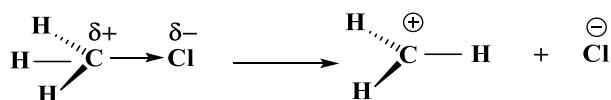
Verilmiş cədvəldən görüldüyü kimi halogen atomları mənfi induktiv effektə malikdirlər.

Element	Energi, kC/mol	Uzunq,nm	Dipol momenti, D	Refraksiya, sm^3	İonlaşma potensialı eV.
Flüor	447.7	0.141	1.81	1.44	-
Xlor	278.2	0.176	1.83	6.51	11.29
Brom	225.9	0.191	1.79	9.38	10.53
Yod	194.5	0.210	1.60	14.61	9.5

Alkilhalogeid molekulunda $\text{C}(\text{SP}^3) - \text{Hal}(\text{P})$ rabitəsinin elektron cütləri halogen atomuna tərəf sıxlaşır:



Bundan başqa,cədvəldən görmək olar ki, rabitə enerjisi azaldıqca polyarlıq da azalır.Bunları nəzərə alaraq bu tip birləşmələrdə $\text{C}(\text{SP}^3) - \text{Hal}(\text{P})$ rabitəsinin heterolitik qırılması qənaətinə gəlmək olar. Fiüordan yoda doğru rabitənin qırılma enerjisi azalır,yəni rabitənin qırılması asanlaşır.Nəticədə halogen atomu mənfi,karbon atomu isə müsbət yüklənir-karbkation əmələ gəlir:

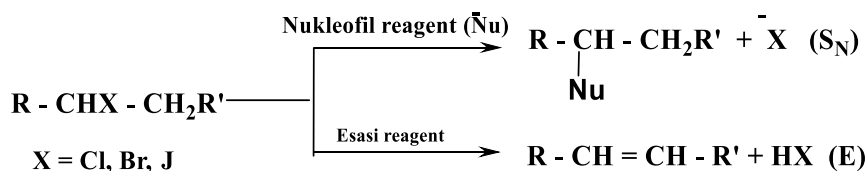


Əmələ gələn müsbət yüklü karbakation mənfi yüklü hissəciklə qarşılıqlı təsirdə olur.

II.7.4.Kimyəvi xassələri

Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri kimyəvi fəal birləşmələrdir. Halogenli törəmələrin kimyəvi fəallığı, həmçinin reaksiyanın istiqaməti həlledicinin, reagentin və halogen atomunun təbiətindən, alkil radikalının quruluşundan,dihalogenli birləşmələrdə molekuldakı halogen atomunun vəziyyətindən asılıdır.

Monohalogenli törəmələr əsasən nukleofil əvəzlənmə (S_N) və ayrılma (eliminləşmə) (E) reaksiyalarəna daxil olur:

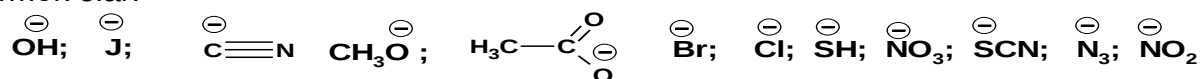


II.7.5.Nukleofil əvəzölünmə.

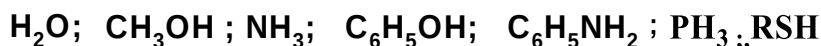
Nukleofil əvəzölünmə reaksiyaları zamanı nukleofil hissəcik öz elektron cütü ilə substrat molekuluna həmlə edərək yeni rabitə yaradır. Rabitənin qırılması nəticəsində alınan elektronlar isə molekuldan ayrılan ionda qalır. Bu tip ion reaksiyaları maye fazada gedir. Çünki

məhlulda gedən solvatlaşma prosesi nəticəsində ayrılan ion stabilləşir, bu proses qaz fəzadə mümkün olmur.

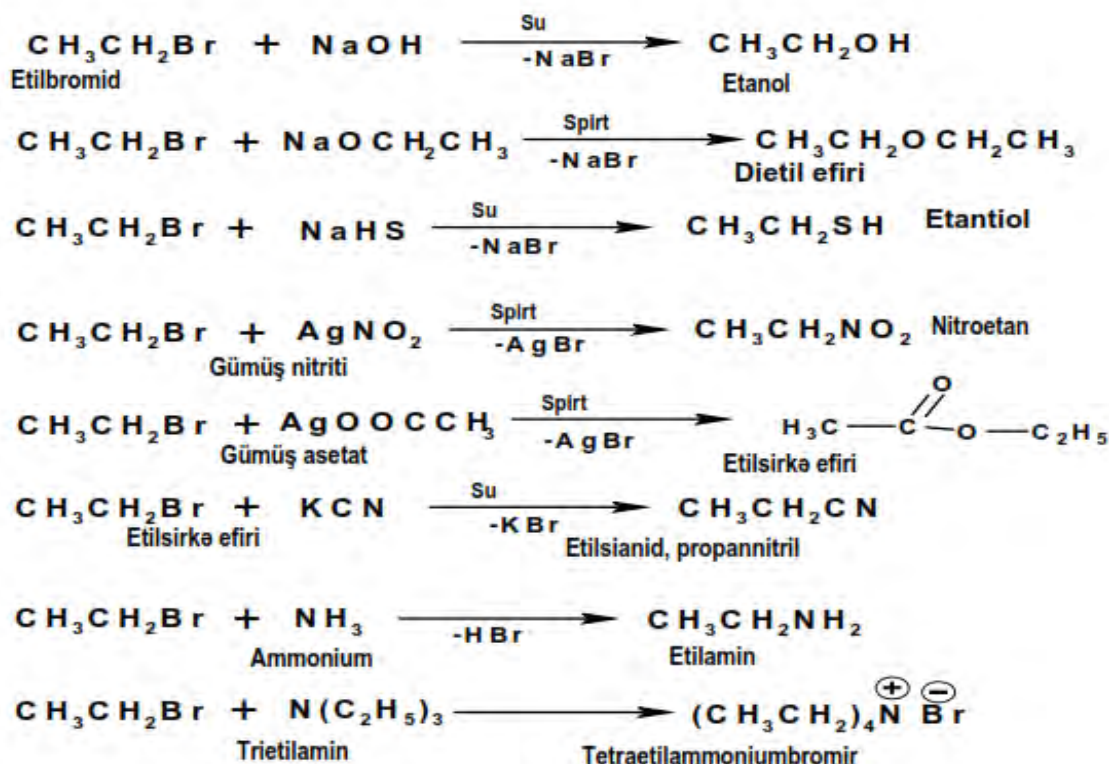
Nukleofil əvəzlənmə zamanı istifadə olunan nukleofil hissəciklərə aşağıdakıları misal göstərmək olar:



Neytral molekul da nukleofil ola bilər. Məsələn:



Sybrat kimi etil bromid misalında reaksiyaları nəzərdən keçirək:



Nukleofil əvəzlənmə reaksiyaları üzvi kimyada daha çox istifadə olunan və daha dəqiq öyrənilən sahələrdəndir. Nukleofil əvəzlənmə reaksiyasının kinetikasi tam öyrənilmişdir.

Kimyavi kinetika- reaksiyaya daxil olan maddənin və reaksiya məhsulunun qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi deməkdir.

Bu dəyişikliklər qatılığın zamana olan nisbəti dc/dt kimi xarakterizə olunur.

Nukleofil əvəzlənmə reaksiyaları alkil halogenidin və nukleofilin hissəciyin zamandan asılı olaraq qatılığın dəyişməsinə əsasən iki tipə bölünür.

Əgər, reaksiyanın sürəti yalnız substratın qatılığının dəyişməsilə düzmütənasıbdırsa bu tip reaksiya monomolekulyar nukleofil əvəzlənmə adlanır:

$$dc/dt = K[\text{alkil halogenid}] \text{ və } S_N1 \text{ kimi işarə olunur.}$$

Əgər, reaksiyanın sürəti həm substratın həm də, nukleofil hissəciyin qatılığının dəyişməsindən asılıdırsa bu tip reaksiya bimolekulyar nukleofil əvəzlənmə adlanır:

$$dc/dt = K[\text{alkilhalogenid}] \times [\text{nukleofil}] \text{ və } S_N2 \text{ kimi işarə olunur.}$$

Alkilhalogenidin nukleofil əvəzlənmə reaksiyasının sürəti halogen atomu ilə əlaqəli radikalın quruluşundan və halogenin təbiətindən asılıdır.

Reaksiyanın kinetikasının tədqiqi əsasında müəyyən olunmuşdur ki, birli alkilhalogenidlərdə reaksiyanın sürəti hər iki reagentin (substratın, yəni alkilhalogenidin və nukleofilin) qatılığından asılı olduğu halda, üçlü alkilhalogenidlərdə isə yalnız substratın qatılığından asılıdır:

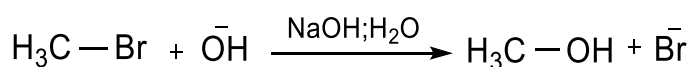
$$v_{\text{Birli}} = k [\text{Birli AlkHal}] [\text{Nu}]^-$$

AlkHal

$$v_{\text{Üçlü}} = k [\text{Üçlü AlkHal}]$$

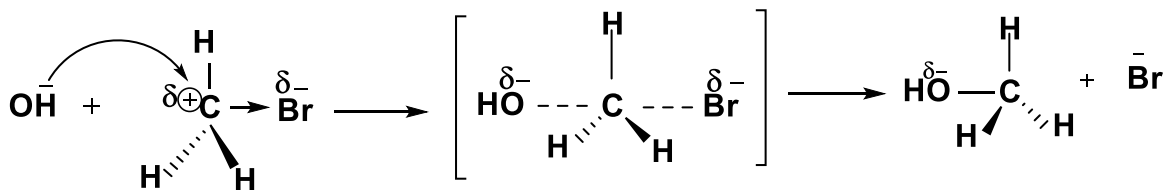
AlkHal

S_N2 mexanizmi .Bimolekulyar əvəzləmə. Bimolekulyar mexanizmi ilə gedən nukleofil əvəzləmə reaksiyaları substrat ilə qüvvətli reagentin qarşılıqlı təsiri zamanı baş verir.Məsələn, metilbromidin qələvi ilə hidrolizi:



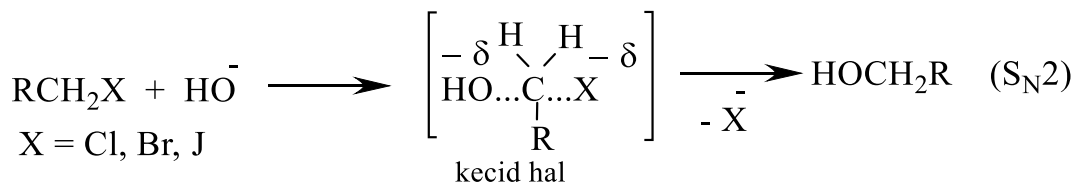
Bu reaksiyada hidroksid ionu (daxil olan qrup-nukleofil) metilbromid (substrat) molekulundakı brom anionunu(ayrılan qrup – nukleoful) əvəz edir.

Bimolekulyar əvəzləmə reaksiyasının sürəti substrat və nukleofilin hər ikisinin qatılığından asılır. Deməli, reaksiyanın sürətinin müəyyən edilməsində metilbromidin hidroliz mərhələsində alınan iki hissəcik –metilbromid və hidroksid ionu iştirak edir:

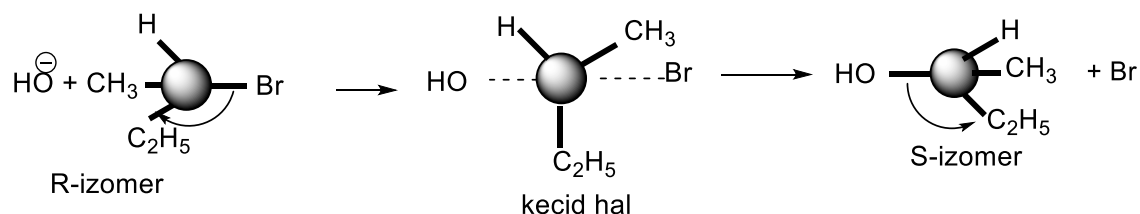


Hidroksid ionu qismən müsbət yüklü karbon atomuna brom atomunun əks tərəfindən həmlə edir. C-O rabirəsinin əmələ gəlməsi və C-Br rabitəsinin qırılması eyni zamanda baş verir. Bu da reaksiyanın sinxron proses olaraq getməsinə ifadə edir.

Müəyyən edilmişdir ki, birli alkilhalogenidlərlə nukleofil əvəzlənmənin keçid halının əmələ gəlməsi bir mərhələlidir:



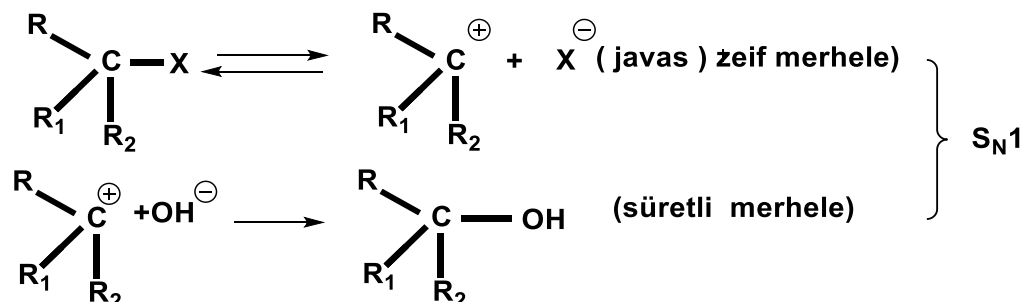
Kinetik baxımdan mərhələdə iki molekul (substrat və nukleofil reagent -OH⁻ və ya H₂O) iştirak etdiyindən belə əvəzlənməyə bimolekulyar nukleofil əvəzlənmə (S_N2) deyilir.Optiki aktiv halogenli törəmələrin S_N2 əvəzlənmə reaksiyalarının stereokimyasının tədqiqi əsasında müəyyənləşdirilmişdir ki, əvəzlənmə konfigurasiyanın tam çevrilməsi ilə gedir:



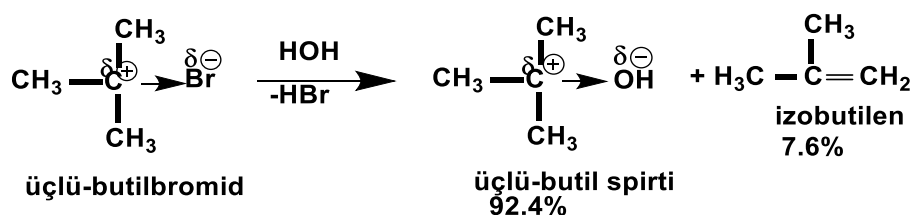
Bu nəticə göstərir ki, S_N2 mexanizmi üzrə əvəzlənmə zamanı nukleofil reagent karbon atomuna halogenin əks tərəfindən həmlə edir.

S_N1 Mexanizmi. Monomolekulyar əvəzlənmə.

Üçlü alkilhalogenidlə nukleofil əvəzlənmə reaksiyaları iki mərhələdə gedir:

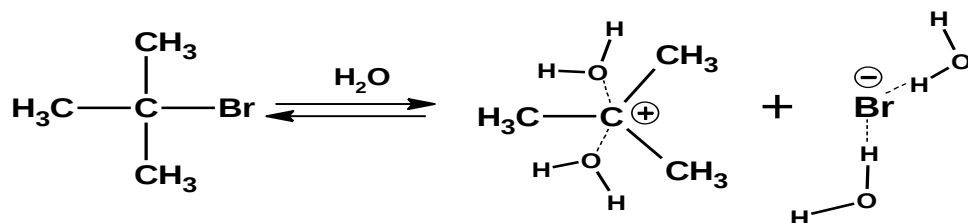


Reaksiyanın sürəti təyin edilən mərhələdə (yavaş (zəif)) bir molekul (alkilhalogenid) iştirak etdiyindən belə əvəzlənməyə monomolekulyar nukleofil əvəzlənmə (S_N1) deyilir. S_N1 mexanizmi ilə gedən reaksiyaya misal olaraq üçlü-butilbromidin hidrolizini göstərmək olar:



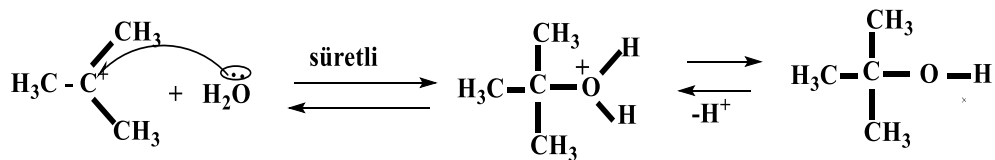
S_N1 mexanizmi bir neçə mərhələ ilə gedir:

Birinci mərhələdə alkilhalogenid ionlaşaraq karbakation və bromid ionu əmələ gətirir. Bu mərhələ yüksək aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunduğu üçün, reaksiyanın sürətini müəyyən edir:

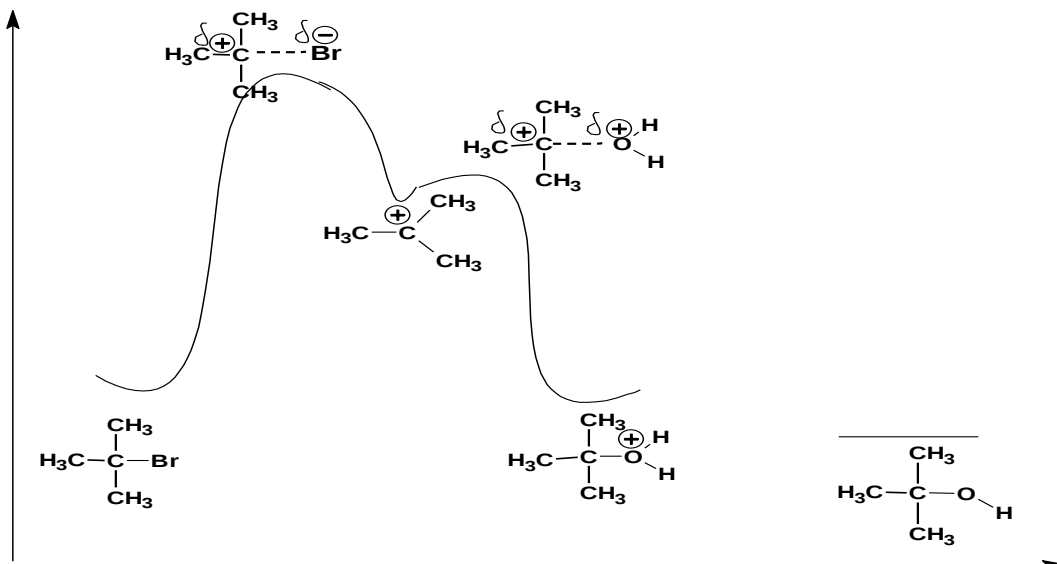


Bromid-ionu su molekulu ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirərək stabilləşir. Karbakation da həlledici ilə solvatlaşaraq stabilləşir. Karbakationun stabilləşməsi daha çox molekul daxili elektron effekti hesabına rezonans-stabilləşmə (π -elektron sistemi ilə qoşulma) enerjisinə malik olmasıdır. Bu da çox böyük əhəmiyyət kəsb edir.

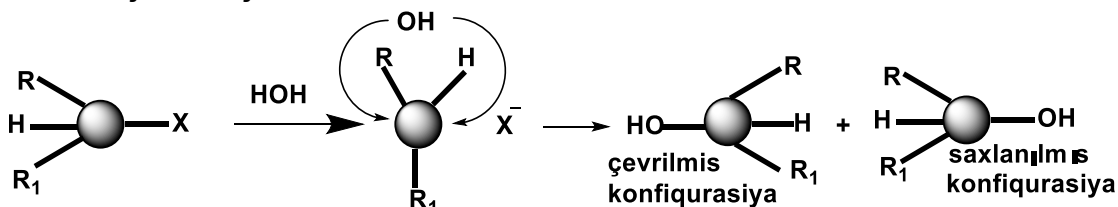
İkinci mərhələdə karbakation nukleofil(su) ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu proses çox sürətli olduğundan ani baş verir:



Su molekulu karbakationa birləşərək üçlü-butilhidroksonium əmələ gətirir ki, bu da öz növbəsində proton ayıraraq (deprotonlaşaraq) üçlü-butil spirtinə çevrilir. Verilmiş enerji diaqramı reaksiyanın mexanizmini bir daha təstiq edir:



Reaksiyanın stereokimyasının araşdırılması ilə müəyyən olunmuşdur ki, $\text{S}_{\text{N}}1$ əvəzlənmə qismən, bəzən isə tam rasemikləşmə ilə gedir. Bu fakt reaksiya zamanı aralıq mərhələdə karbokationun əmələ gəlməsini təsdiq edir. Belə ki, karbokation müstəvi quruluşlu olduğundan nukleofil reagent onun yerləşdiyi müstəvinin hər iki tərəfindən həmlə edir ki, nəticədə bir qayda olaraq rasemikləşmə müşaidə olunur:



Karbokationun stabilliyi az olduqda nukleofil həmlə halogen atomunun karbokationdan hələ kifayət qədər uzaqlaşmadığı, bir tərəfdən onu müəyyən qədər ekranlaşdırdığı vaxt baş verir. Bu halda reaksiya qismən rasemikləşmə ilə gedir.

Yuxarıda qeyd edilənlər əsasında müxtəlif alkilbromidlərin hidroliz reaksiyalarının nisbi sürətlərinin aşağıda göstərilən kimi dəyişməsi izah olunur:

Alkibromidlər	Nisbi hidroliz sürəti
CH_3Br	2140
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	171
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	112

$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	5
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	1010

Göründüyü kimi, metilbromid daha böyük sürətlə hidroliz olunur. Bu faktreaksiyanın gedişində kiçik həcmli metil qrupunun daha az fəza çətinliyi yaratması ilə izah olunur. Metilbromiddən etil- və n-propilbromidə doğru reaksiya sürətinin kəskin azalması $\text{S}_{\text{N}}2$ əvəzlənmənin fəza çətinliyindən (metilbromiddən hidrogen atomunun metil-və etil- qrupları ilə əvəzlənməsinə görə) əsaslı sürətdəslə olduğunu təsdiq edir.

Üçlü-butilbromidin reaksiya sürətinin yenidən artması üçlü-butil karbokationunun asan əmələ gəlməsinə görə (daha stabil olması) $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmi ilə reaksiyanın asan getməsi ilə izah olunur. Nəhayət, izopropilbromidlə reaksiya sürətinin kəskin azalması izopropil karbokationunun nisbətən az stabil olması və çox fəza çətinliyi yaratması ilə izah olunur. Ümumiyyətlə, $\text{S}_{\text{N}}1$ və $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmlərinə təsir edən faktorlar aşağıdakılardır:

1. Radikalın təbiəti:

- birli $\text{S}_{\text{N}}2$
- üçlü $\text{S}_{\text{N}}1$
- ikili başlanğıc formuldan aslıdır.

2. Həllədicinin təbiəti:

- ionlaşma xarakterli həllədicilərdə (su, spirt, turşu və s.) $\text{S}_{\text{N}}1$
- inert xarakterli həllədicilərdə $\text{S}_{\text{N}}2$.

3. Halogenin təbiəti.

4. Temperatur.

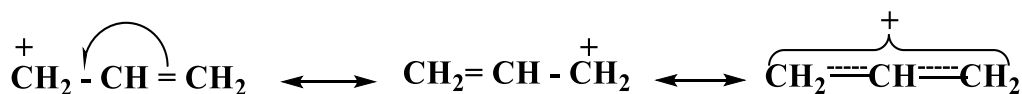
C-halogen əlaqələrinin enerjisinə və halogen atomlarının polyarlaşma qabiliyyətinə uyğun olaraq alkilhalogenidlərin S_{N} reaksiyalarının sürəti aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:



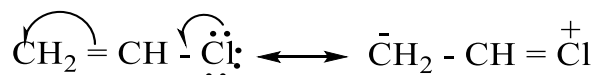
Halogenli törəmələrin S_{N} reaksiyalarının gedişi karbohidrogen radikalının təbiətindən daha çox aslıdır. Belə ki, allil-, və vinilxloridlərdə C – Cl rabitəsinin enerjisi uyğun olaraq 230 kC/Mol, 335 kC/Mol və 377 kC/Mol təşkil etdiyindən S_{N} reaksiyasında onların reaksiya qabiliyyəti aşağıdakı kimi dəyişir

allilxlorid >> etilxlorid >> vinilxlorid

Gözləniləndiyi kimi allilxloridlə reaksiya $\text{S}_{\text{N}}1$ mexanizmi ilə daha sürətlə gedir. Bu, reaksiyanın birinci mərhələsində əmələ gələn allil karbokationundakı müsbət yükün π -elektronlarının sürüşməsi nəticəsində daha çox delokallaşma ilə (mezomer effekt) izah olunur. Rezonans və ya mezomer delokallaşmanı aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Vinilxloridlə (reaksiya $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizm üzrə gedir) reaksiyanın daha çətin getməsi ümumi şəkildə vinilxlorid molekulunun rezonans stabilləşməsi ilə izah oluna bilər:



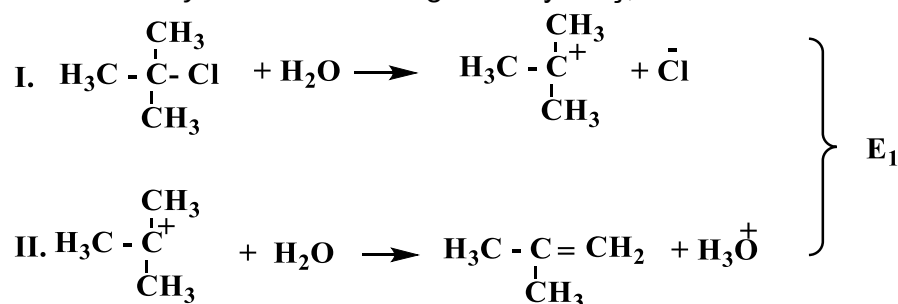
Başqa sözlə , xlor atomunun +M effekti nəticəsində rabitənin qırılması və əlavə rabitənin əmələ gəlməsi ilə C-Cl rabitəsinin enerjisi kəskin sürətdə artır, xlorla əlaqəli karbon atomunun müsbət yükü isə azalır. Bu kimi amillər vinilxloridlə $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyasının gedişini çətinləşdirir.

Çox maraqlıdır ki, $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmi üzrə əvəzləmədə allilbromidə ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$) nisbətən propargilbromid ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$) daha yüksək aktivlik göstərir. Bu fakt propargilbromid molekulunda bromla əlaqəli karbon atomunun müsbət yükünün bir qədər çox olması ilə izah oluna bilər (allilbromid və propargilbromid molekullarında olan karbon atomlarının SP^2 və SP – hibrid haındakı karbon atomları ilə əlqəli olması) .

II.7.6. Eliminləşmə (ayrılma) reaksiyası

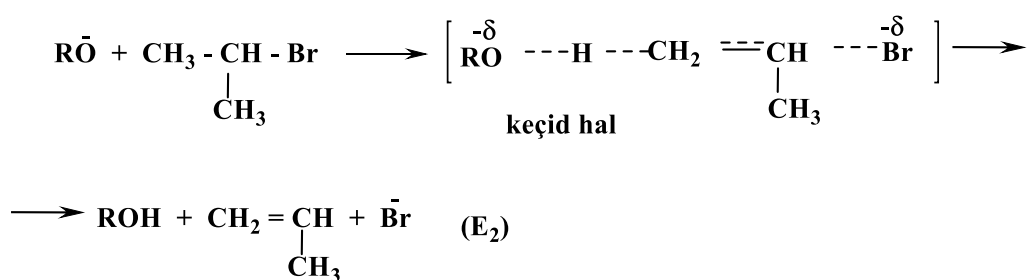
Halogenli törəmələrin ayrılma (eliminləşmə) reaksiyaları da monomolekulyar (E_1) və bimolekulyar (E_2) mexanizm üzrə gedə bilər.

E_1 -mexanizmi ilə reaksiya iki mərhələdə gedir: I- yavaş, II- sürətli mərhələ adlanılır.



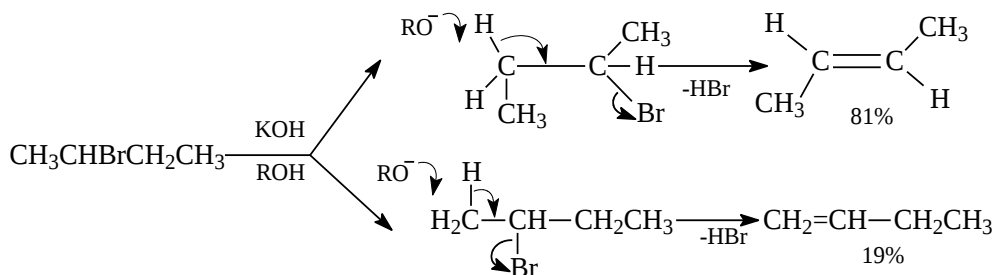
Əmələ gələn karbokationun sabilliyini və həlledicinin ionlaşdırıcı qabiliyyətinin artması ilə reaksiyanın E_1 -mexanizm üzrə getməsi asanlaşır. E_1 -ayrılma reaksiyası zamanı adətən bu və ya digər dərəcədə $\text{S}_{\text{N}}1$ əvəzlənmə də müşaidə olunur. Halogen atomu ilə əlaqəli radikalın şaxəliliyi artdıqca , reaksiyanın E_1 -mexanizmi ilə getməsi asanlaşır. Bu fakt çox alkilləşmiş alkenin sabit olması ilə, başqa sözlə, onun daha asan əmələ gəlməsi ilə izah olunur.

E_1 -ayrılmadan fərqli olaraq E_2 -ayrılma reaksiyası keçid halının əmələ gəlməsilə bir mərhələdə hədər:



Göründüyü kimi, bu halda reaksiyanın sürəti hər iki komponentin qatlıqlarından asılı olacaqdır. Hər iki mexanizmlə reaksiyanın sürəti birli alkilhalogeniddən üçlü alkilhalogenidə və xloridən yoda doğru artır.

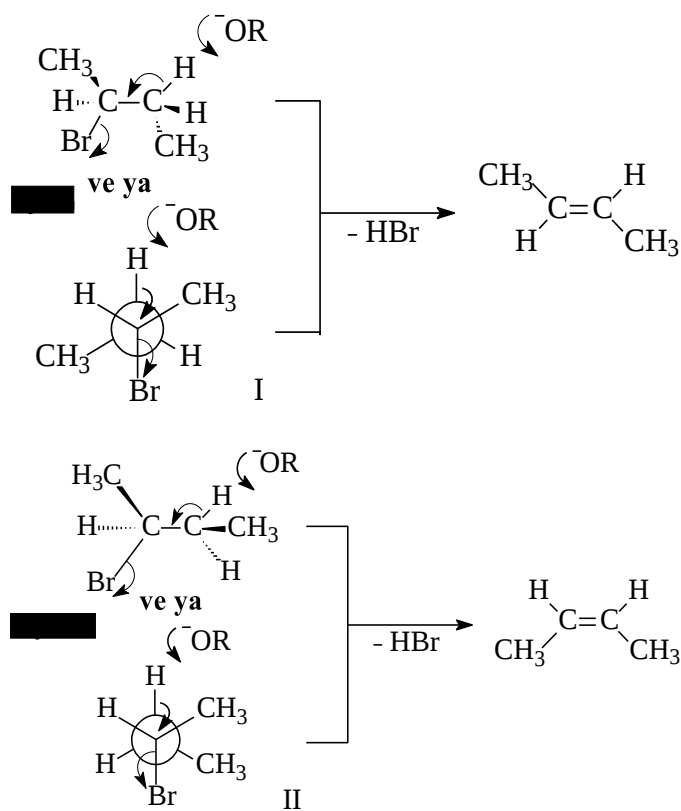
Alkilhalogenidlər dehidrohalogenləşdikdə (eliminləşdikdə) əsasən hidrogen atomu halogen atomuna nəzərən daha az hidrogeni olan C_β -karbon atomundan ayrılaraq trans konfiqurasiyalı daha çox alkilləşmiş alken əmələ gəlir (Zaytsev qaydası); reaksiya trans eliminləşmə istiqamətində gedir:



Bu fakt aşağıdakı amillərlə izah olunur:

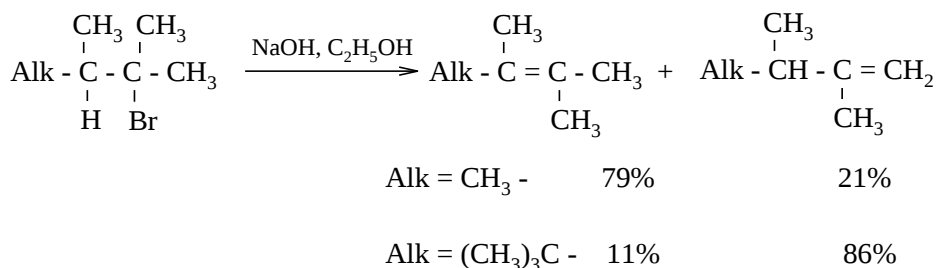
a) trans eliminləşmə zamanı əsasın təsiri təxminən düz xətt boyu minimum itki ilə ötürülür;
 b) trans konfigurasiyalı alken daha sabitdir; sis-izomerdə alkil qrupları bir-birini dəf etdiyindən valent bucaqlarının dəyişməsilə molekulun daxili enerjisi artır və əmələ gəlməsi çətinləşir;

v) substrat (alkilhalogenid) daha sabit, yəni onun əsasən mövcud olduğu konformasiyada trans eliminləşir:



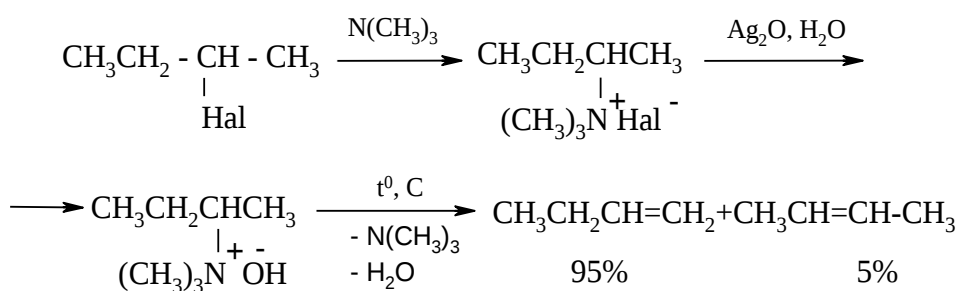
Hər iki keçid vəziyyətinin Nyümen formullarından aydındır ki, trans – izomer daha sabit konformasiyasında (I), sis-izomer isə az dayanıqlı, yəni substratın ancaq qismən mövcud olduğu (metil qruplarının və brom atomunun yaxın yerləşdiyi) konformasiyadan (II) əmələ gəlir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Zaytsev qaydasına həmişə riayət olunmur. Buna ayrılan protonun müxtəlif dərəcədə ekranlaşması səbəb ola bilər:



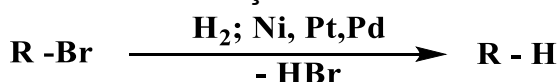
İkiqat rabitəsi zəncirin sonunda yerləşən alkenləri almaq üçün dördlü ammonium əsaslarının termiki parçalanmasından istifadə oluna bilər.

(Hofman qaydası)- Alkilhalogenidlər dehidrohalogenləşdikdə (eliminləşdikdə) əsasən hidrogen atomu halogen atomuna nəzərən daha çox hidrogeni olan C β -karbon atomundan ayrılaraq az alkillənmiş alken əmələ gəlir). Bu məqsədlə trimetilalkilammonium əsaslarından istifadə olunur (reaksiya zamanı metil qurupları dəyişmədiyindən proses sadələşir). Bu zaman 2-halogenbutandan əsasən n-buten əmələ gəlir.

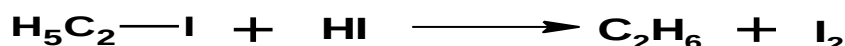


Reduksiya

Alkilhalogenlərin katalitik hidrogenləşməsi zamanı və ya hidrogenlə təsir etdikdə halogen atomunun hidrogenlə əvəz olunması baş verir:



Alkilyodidə yodid turşusu ilə təsir etdikdə alkana qədər reduksiya olunur:



C(sp²)-Hal rabitəli halogenli törəmələr.

Çox qüvvətli əsasın və ya çox sərt şəraitdə (temperatur, təzyiq) halogenbenzollar nukleofil əvəzləmə reaksiyalarına daxil olurlar.

Halogenarenlərdə nukleofil əvəzləmə reaksiyaları iki cür mexanizm üzrə gedir: **“Birləşmə-ayrılma” S_NA_r** mexanizmi.

Aktivləşdirilmiş halogenarenlərdə gedən nukleofil əvəzləmə reaksiyaları.

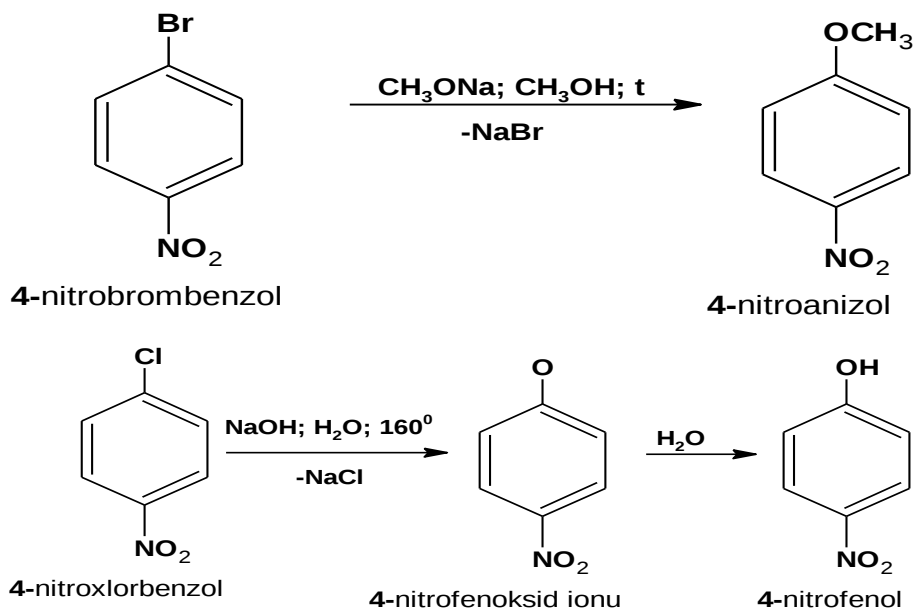
“Ayrılma-birləşmə”(Arin) mexanizmi.

Aktivləşdirilməmiş halogenarenlərdə gedən nukleofil əvəzləmə reaksiyaları.

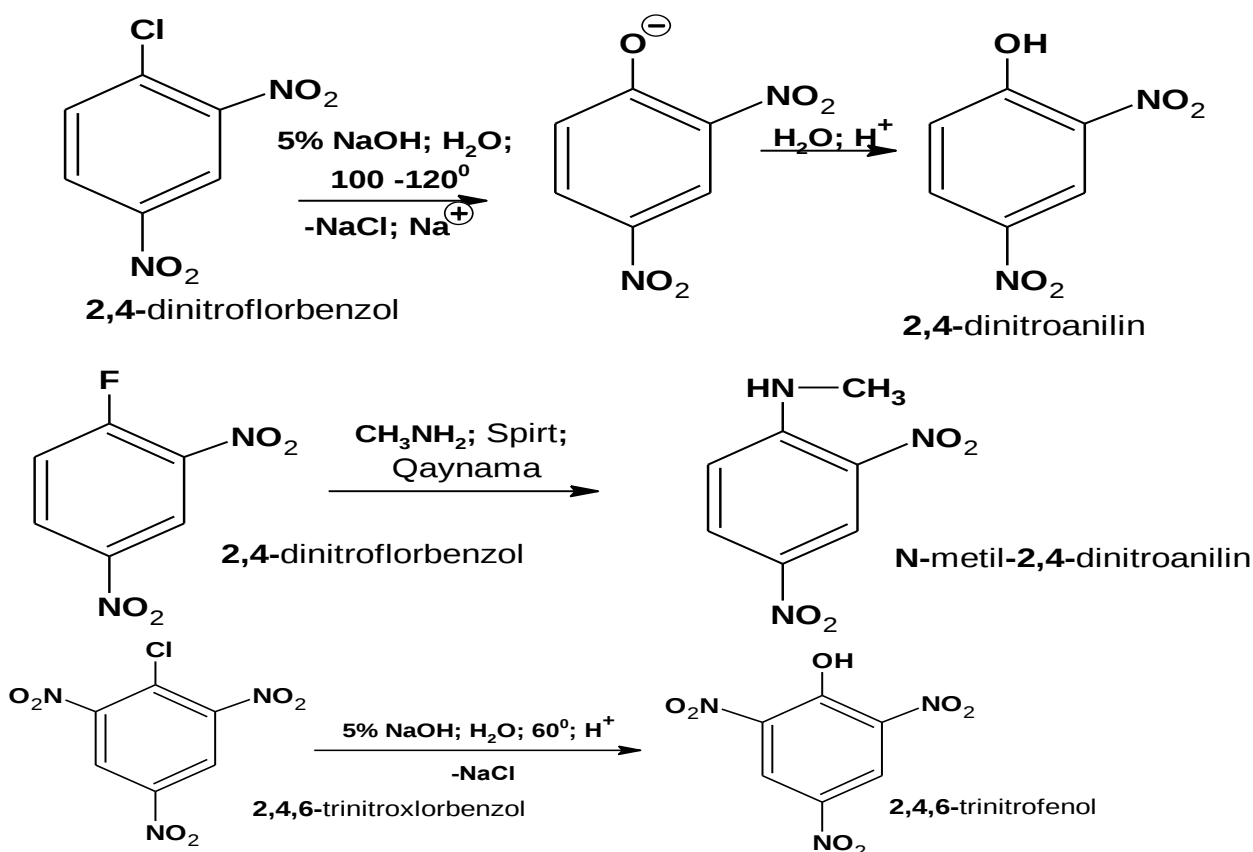
II.7.7. “Birləşmə-ayrılma” mexanizmi ilə gedən nukleofil əvəzləmə

Elektroakseptor qruplar NO₂, COOH, CN və.s., halogenə nəzərən orto-və para-vəziyyətdə olarsa halogenarenlərin nukleofil reagentlərlə reaksiyası asanlaşır. Belə halogenarenlər

aktivləşdirilmiş adlanır. Onların qüvvətli nukleofillərlə ^-OH , CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, NH_3 , RNH_2 , R_2NH reaksiyası yumşaq şəraitdə gedir:



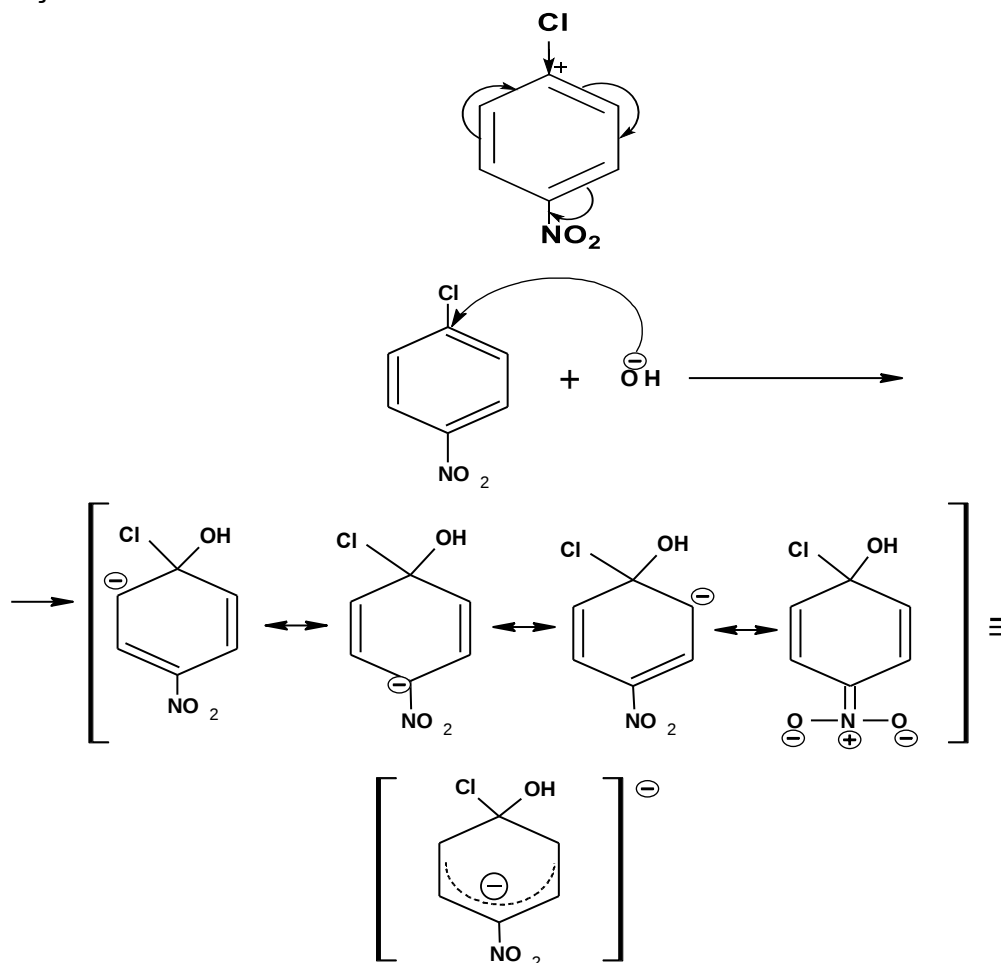
İki və ya üç elektroakseptor qrupun *orto*-və *para*- vəziyyətdə olması halogenbenzolun reaksiya qabiliyyətini daha da artırır:



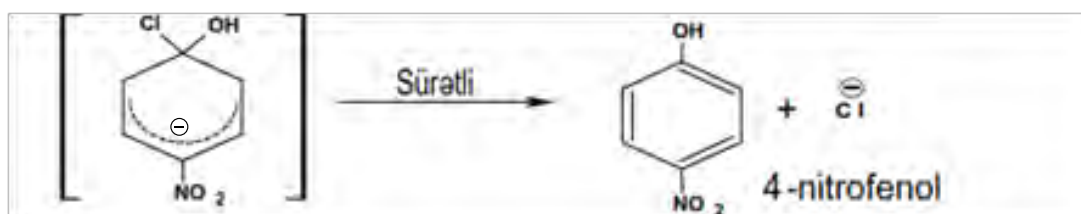
Reaksiya pereqruplaşma olmadan gedir və ikinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur. Reaksiyanın sürət tənliyi substratın və nukleofilin qatılıgılı düzmütənasib asılıdır. Belə tənlik bimolekulyar reaksiyalara uyğundur. Aktivləşmiş halogenarenlərdən halogenin nukleofil əvəzləmə reaksiyası simvalik olaraq **S_NAr** kimi göstərilir.

S_NAr nukleofil əvəzləmə mexanizmi iki mərhələdə gedir.

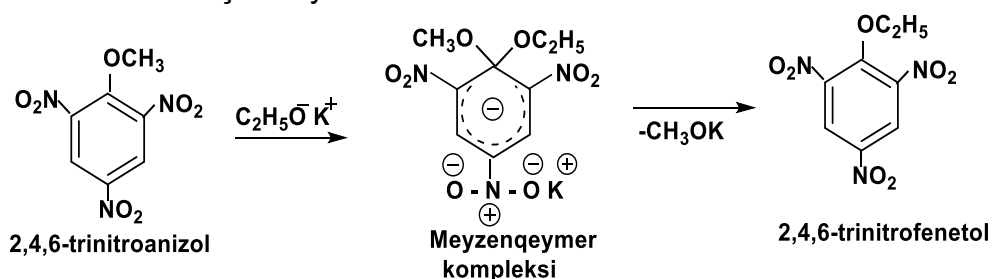
Birinci mərhələ reaksiyanın sürətini təyin edir. Birinci mərhələdə nukleofil reagent aromatik halqaya birləşir. Həmlənin istiqamətini –J və -M effektə malik ikinci növ aktivləşdirici yönəldici müəyyənləşdirir:



İkinci mərhələyə halogen ionunun sürətlə ayrılması və aromatik sistemin bərpası baş verir



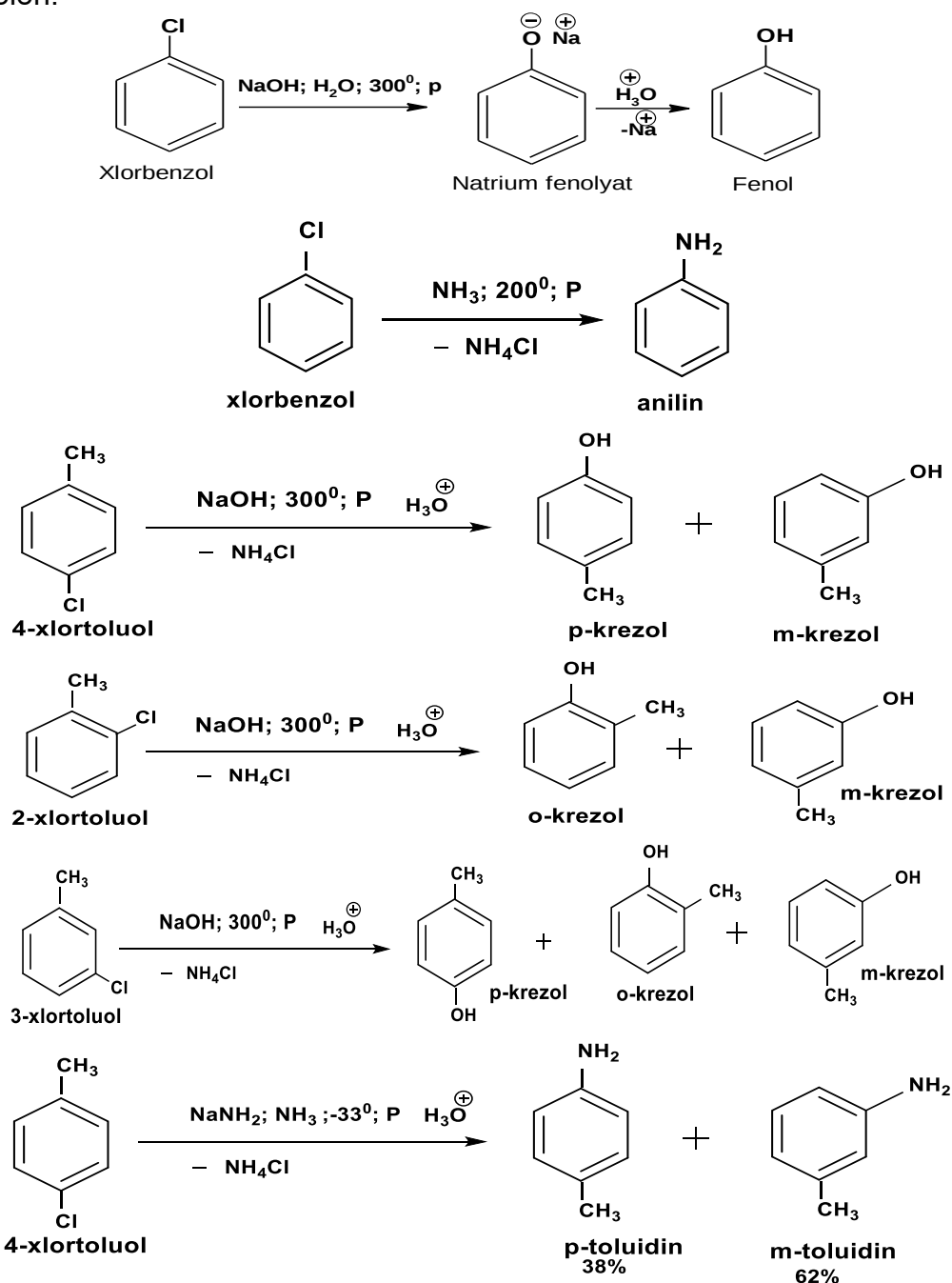
Göründüyü kimi, birinci mərhələdə birləşmə, ikinci mərhələdə isə ayrılma prosesi baş verdiyi üçün bu tip mexanizm “birləşmə-ayrılma” adlanır.



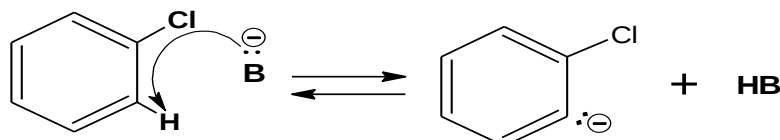
Ar-F>Ar-Cl>Ar-Br>Ar-I, sıra üzrə halogenarenlərin aktivliyi azalır. Deməli, akseptorluğu yüksək olan halogenin reaksiya qabiliyyətində yüksək olur.

II.7.8. “Ayrılma-birləşmə” tipli nukleofil əvəzləmə

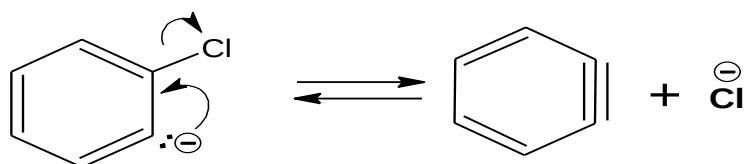
Tərkibində əvəzləyici saxlamayan və ya elektrodonor əvəzləyicisi olan halogenarenlər (aktivləşməmiş halogenarenlər) çox qüvvətli nukleofillərlə (NH_2^-) əsas və ya təzyiq altında, yüksək temperaturda qələvinin suda məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu reaksiyanın əsas xassəsi ondan ibarətdir ki, elektrodonor əvəzləyicisi olan birləşmə iki və üç izomərə çevrilir. Məsələn:



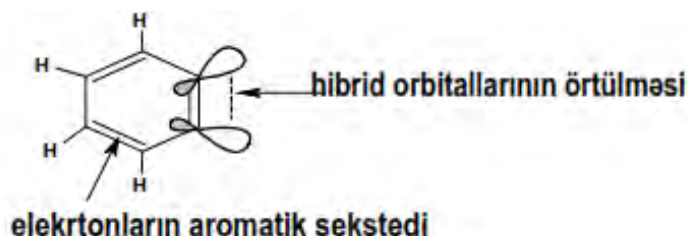
Aktivləşirilməmiş arenlərdə halogenin əvəzlənməsi dörd mərhələdə gedir. Birinci mərhələdə əsasən halogenaren molekulundan proton ayrılır:



İkinci mərhələdə halogen ionu molekuldan ayrılaraq, davamsız aralıq birləşmə alınır ki, bu da dehidrobenzol adlanır:

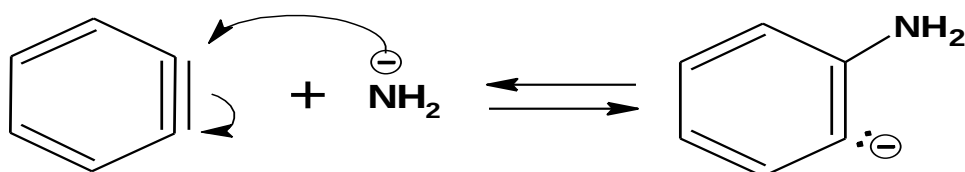


Dehidrobenzolda iki karbon atomları arasında adi σ - və π - rabitələrindən başqa, halqa müstəvisi üzərində əlavə olaraq sp^2 - hibrid orbitallarının örtülməsi hesabına rabitə yaranır. Bu rabitə aromatik π -elektron sistemi ilə ortoqonaldır və aromatik halqaya təsir edir.

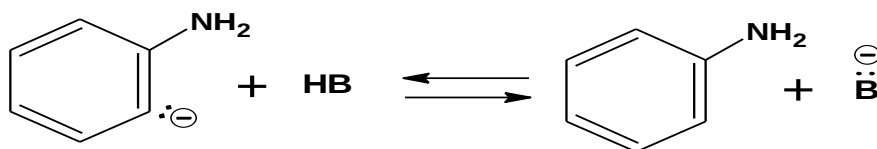


Hibrid orbitallarının bu şəkildə örtülməsi, alkin molekulunda ikinci π -rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə bəzi uyğunluqları var. Buna görə də belə aralıq birləşmələr **arinlər** adlanır (üç qat rabirəli aromatik birləşmə).

Üçüncü mərhələdə, halqadakı istənilən üç qat rabitəsi olan iki karbon atomuna nukleofil birləşir:



Dördüncü mərhələdə üçüncü mərhələdə əmələ gələn karbanion turşudan protonu ayıraraq son məhsula çevrilir:



Reaksiyanın mexanizmindən göründüyü kimi əvvəl ayrılma, sonra birləşmə prosesi baş verir.

Fəsil-III . SPİRTLƏR VƏ FENOLLAR.

III.1. Doymuş biratomlu spirtlər. Hidroksibirləşmələr.

Tərkibində karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir neçə hidroksil qrupu (-OH) saxlayan üzvi birləşmələrə hidroksibirləşmələr deyilir.

Karbohidrogen radikalının təbiətindən asılı olaraq hidroksibirləşmələr bir neçə qrupa bölünürlər: **spirtlər R-OH** (R – alkil və ya alifatik karbohidrogen radikalı)

Bir və ya bir neçə hidroksil qruplu alifatik birləşmələr **spirtlər** adlanır.

Spirtlərin ümumi formulu **R(OH)_n**, **n ≥ 1**, n – hidroksil qruplarının sayını və spirtin atomluğunu göstərir. Spirt molekulunda **-OH** qrupu **sp³-hibrid** orbitallı karbon atomuna birləşməlidir.

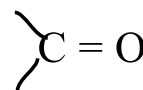
Molekulunda **OH-grupu sp²-** və ya **sp-** hibrid orbitallı karbon atomuna birləşmiş (

$= \overset{sp^2}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{OH}$ və ya $\equiv \overset{sp}{\text{C}} - \text{OH}$) molekullar davamsız olurlar və onlar izomerləşərək uyğun aldehid və ketonlar əmələ gətirirlər.

Əgər, spirt molekulunda OH-qrupları iki və daha çox olarsa, onlar müxtəlif karbon atomlarına

birləşməlidirlər: $\begin{array}{c} | & | \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ | & | \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$. Əgər bir karbon atomuna iki OH-qrupu birləşsə $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

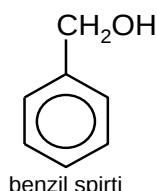
bu birləşmə davamsız olur və su ayrılaraq karbonil qrupuna çevrilir.



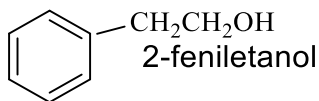
Karbohidrogen radikalının quruluşundan asılı olaraq spirtlər bir neçə qrupa bölünür:

Doymuş spirtlər CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$...
metanol etanol

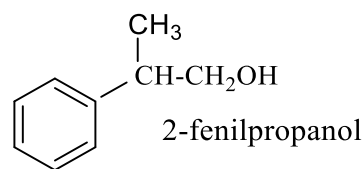
Doymamış spirtlər $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
allil spirti propargil spirti



benzil spirti



2-feniletanol



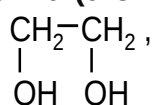
2-fenilpropanol

Aromatik spirtlər

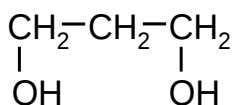
Hidroksil qruplarının sayına görə:

biratomlu CH_3OH , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$

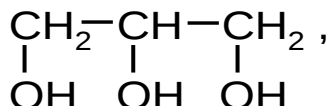
ikiatomlu (diollar)



etilenqlikol(etandiol)



propandiol-1,3



qliserin (propantriol-1,2,3)

Üçatomlu (triollar)

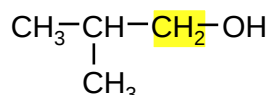
Çoxatomlu – qlükoza, fruktoza, sorbit, ribit və s.

Hidroksil qrupunun birləşdiyi karbon atomunun rabitə yaratdığı karbonun sayına görə spirtlər birli, ikili və ya üçlü olurlar. **CH_3OH** - metanol sıfırıncı (zero) spirtidir.

Əgər **OH**-qrupunun birləşdiyi C-atomu bir karbonla rabitə yaradırsa, bu spirtlər birli adlanır. (– **CH_2OH** atom qrupu) Məsələn:



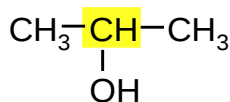
etil spirti



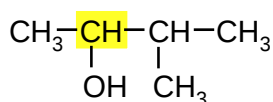
izobutil spirti

Əgər OH-qrupunun birləşdiyi karbon atomu iki C-atomu ilə rabitə yaradırsa, bu spirtlər ikili

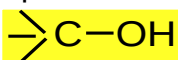
adlanır. ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$ atom qrupu)



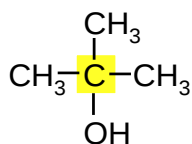
izopropil spirti



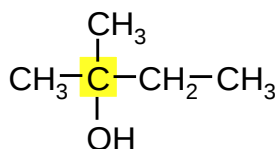
metilizopropilkarbinol



Tərkibində >C-OH qrupu olan spirtlər isə üçlü spirtlər adlanır. Başqa sözlə, OH-qrupunun birləşdiyi karbon atomu üç karbonla rabitə yaratmış olur.



üçlü butil spirti



dimetiletilkarbinol

Doymuş biratomlu spirtlərin: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ və ya $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ ($n \geq 1$).

Bütün karbon atomları sp^3 -hibrid halındadır.

Doymuş biratomlu spirtlərdə molekül kütlə (n) artdıqca izomerlərin sayı artır.

Sıxlıq, ərimə və qaynama temperaturu artır, həllolma azalır.

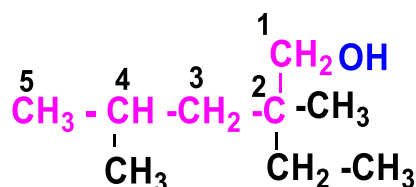
III.1.1. Doymuş biratomlu spirtlərin nomenklaturası və izomerliyi.

Spirtlərin adlandırılmasında beynəlxalq (sistemik), rəasional (səmərelə) və trivial (tarixi) üsullardan istifadə olunur.

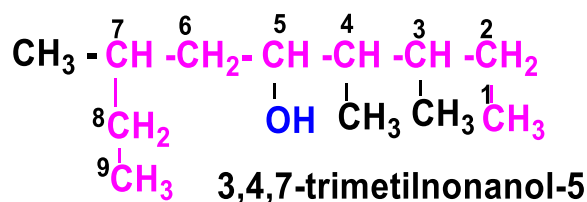
Spirtlərin beynəlxalq üsulla (sistemik) adlandırılması zamanı müvafiq karbohidrogenin adının sonunda –ol şəkilçisi deyilir.

Spirtlər adlandırıldıqda aşağıdakı şərtlərə əməl olunmalıdır:

İlk növbədə OH- qrupunun birləşdiyi karbon atomu daxil olmaqla ən uzun C-zənciri seçilir. Sonra, OH- qrupunun nömrəsi kiçik olmaqla karbon atomları nömrələnir (OH- qrupunun yaxın olduğu tərəfdən). Əgər OH- qrupu hər iki tərəfdən eyni C-atomundadırsa, onda karbon zəncirinin ən çox şaxələnməmiş tərəfindən nömrələnmə başlanılır. Sonra, radikalların birləşdiyi karbonun nömrəsi göstərilir. OH-qrupunun birləşdiyi karbon atomunun sıra nömrəsi –ol şəkilçisindən sonra yazılır. Əsas zəncir alkanın adına uyğun olmalıdır.

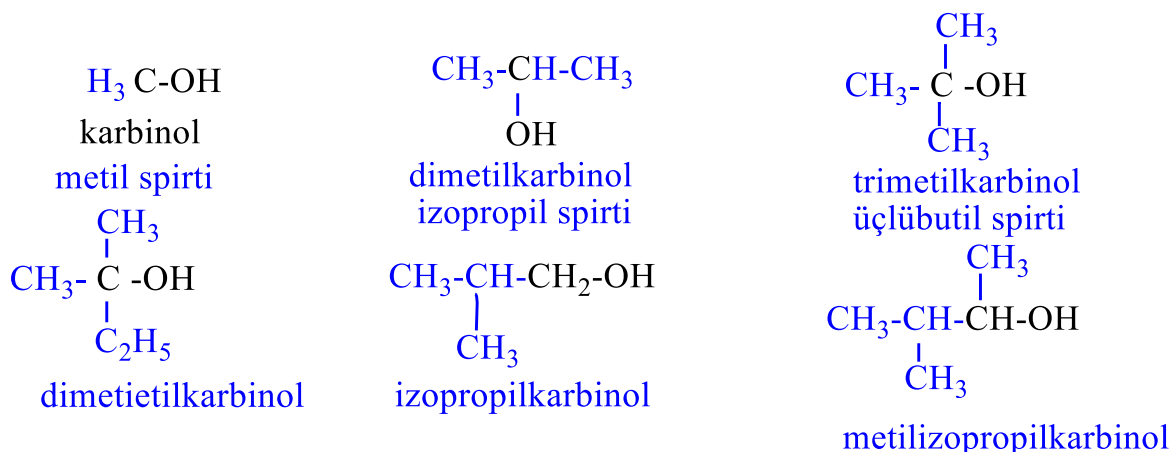


2,4-dimetil-2-etilpentanol-1



3,4,7-trimetilnonanol-5

Səmərelə (rasional) üsulla sadə spirtləri adlandırmaq üçün onlara metanolun (CH_3OH) törəməsi kimi baxılır. Metil spirtinə **karbinol** deyilir. Bu zaman əvvəlcə kiçik radikallardan başlayaraq böyük radikallara doğru radikalların sayı (di-, tri-,...) deyilməklə sonra **"karbinol"** sözü əlavə olunur.



Trivial (tarixi) nomenklatura ilə adlandırılma onların alınma mənbələrinə və ya tətbiq sahələrinə əsaslanır. Məsələn: metil spirtinin əvvəllər oduncağın pirolizindən ayırdıqları üçün onu oduncaq spirti, etil spirti şərab istehsalında istifadə olunduğu üçün onu çaxır spirti adlandırmışlar.

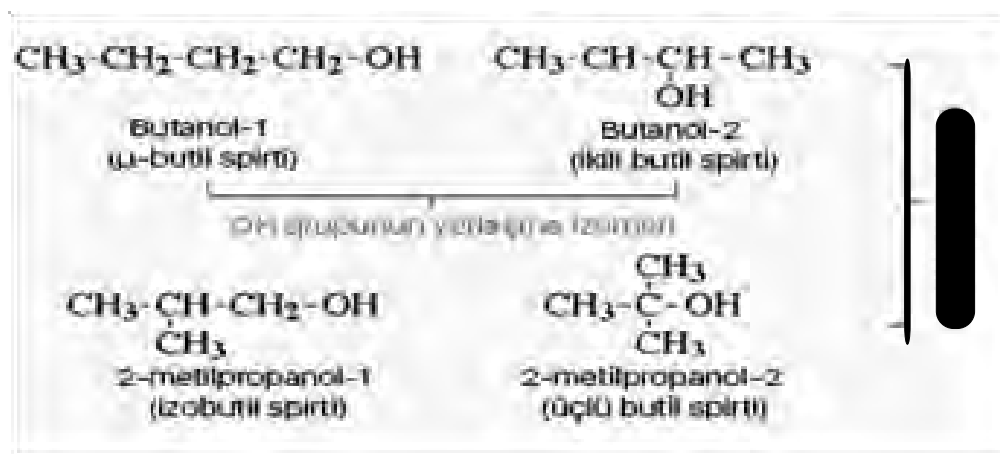
Spirtin izomerliyi. Metanolun (CH_3OH) izomeri yoxdur.

Spirtlərdə OH-qrupunun vəziyyətinə görə izomerlik homoloji sıranın 3-cü nümayəndəsindən – propanoldan başlayır.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ - propanol-1 (n-propil spirti)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ -propanol-2 (izopropil spirti)

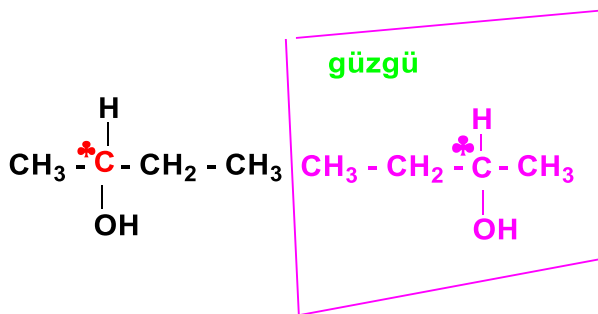
Karbon zəncirinin quruluşuna görə izomerlik (skelet izomerliyi) 4-cü üzvdən– butanoldan başlayır.



Spirtlərin siniflərarası izomeri sadə efirlərdir. Ümumi formulu: $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ və ya $\text{R}-\text{O}-\text{R}_1$. Homoloji sıranın 2-ci üzvündən başlayır.

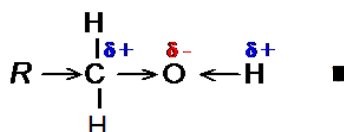
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -etil spirtinin izomeri $\rightarrow \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ -dimetil efiridir

Spirtlər optiki izomerliyə də malikdirlər. Molekulunda ən az karbon atomu olan və bir asimmetrik karbon atomlu spirt butanol-2-dir.

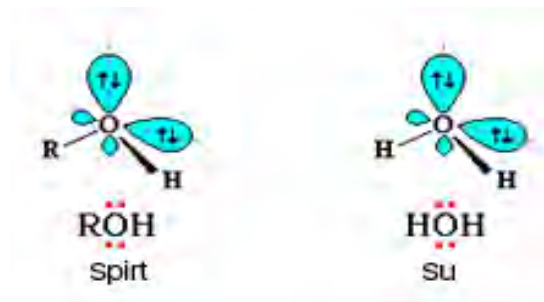


III.1.2.Spirtlərin quruluşu.

Oksigen atomunun elektromənfiyyəti karbon və hidrogen atomlarının elektromənfiyyəti ilə çox olduğundan **O-H** və **O-C** rabitələrinin elektron sıxlığı oksigene doğru yerini dəyişir (sürüşür). Bu zaman **O-H** rabitəsi çox, **C-H** rabitəsi isə bir qədər az polyarlaşır. Eyni zamanda O-H rabitəsinin polyarlığı dissosiasiya üçün kifayət qədər olmadığı üçün spirtlər məhlulda H^+ ionu əmələ gətirmirlər. Buna görə də spirtlərin suda məhlulu elektriki keçirmir və onlar qeyri-elektrolitlərdir.

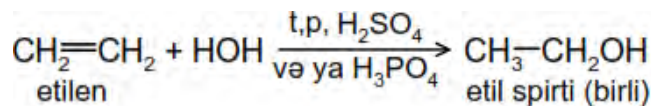


Spirtlərin xassələrini hidroksil qrupundakı kimyəvi rabitənin xarakterindən, quruluşundan, karbohidrogen radikalının quruluşundan və onların bir-birilə qarşılıqlı təsiri müəyyən edir. Spirt molekulunun bütün valent bucağı praktiki olaraq tetraedrikdir. Spirt molekulundakı oksigen atomu sp^3 -hibrid halındadır. Karbon və hidrogen oksigenlə yaratdığı rabitədə oksigenin 2 sp^3 -hibrid orbitalı iştirak edir. C-O-H atomları arasında valent bucağı tetraedərə uyğundur ($\sim 110^\circ$). Oksigen atomunda qalan 2 sp^3 -hibrid orbitalı bölünməmiş elektron cütləri halında olur.

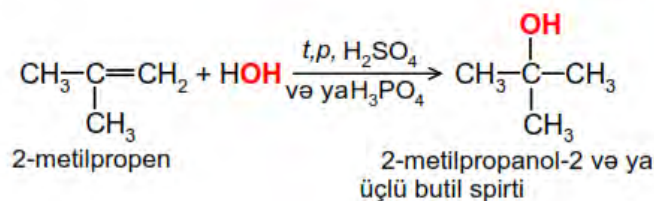
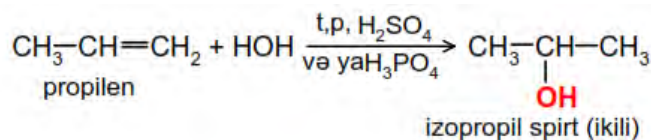


III.1.3.Spirtlərin alınması.

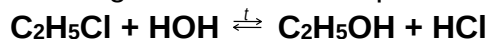
Alkenlərin hidratlaşması. Reaksiya turşu iştirakında ($t=280-300^\circ C$, $p=7-8$ MPa) gedir. Sənaye üsuludur.



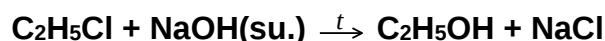
Qeyri-simmetrik alkenlərdə hidratlaşma reaksiyası Markovnikov qaydası üzrə gedir. Yalnız etilenin hidratlaşması zamanı birli spirt alınır. Normal quruluşlu digər alkenlərin hidratlaşmasından ikili spirtlər alınır. Əgər ikiqat rabitəli karbon atomu şaxəlidirsə, onda hidratlaşma məhsulu üçlü spirt olur.



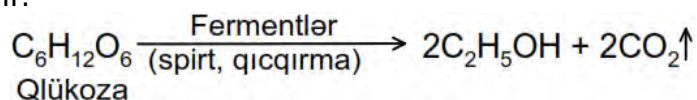
Monohalogenalkanların hidrolizi. Əgər hidroliz su ilə aparılırsa, onda proses döner olur:



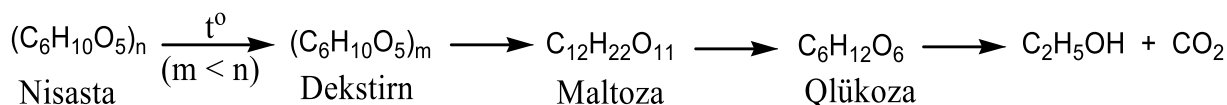
Qələvinin suda məhlulunda isə hidroliz prosesi dönməyən olur.



Saxaridlərin qıcqırması. Etil spirti sənayedə qlükozanın ferment iştirakında spirtə qıcqırmasından alınır.



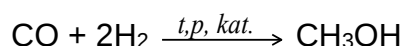
Bu üsuldən sənayedə çaxırın alınmasında istifadə olunur. Nişastanın hidrolizindən aşağıdakı mərhələlərlə etanol alınır:



Sellülozadan mərhələlərlə etanol əmələ gəlir ki, buna da hidroliz spirti deyilir.

Metanolun alınması. Metanol sənayedə sintez qazından alınır

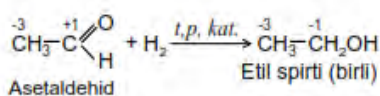
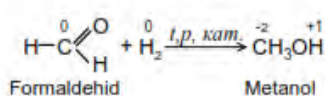
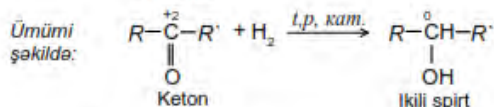
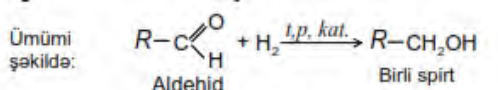
($t=220\text{--}300^\circ\text{C}$, $p=5\text{--}10\text{ MPa}$, $Kt=\text{Cu, ZnO}$).

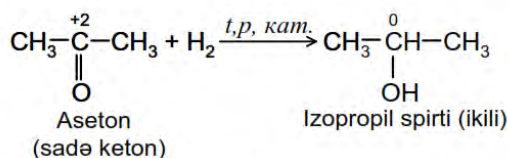


Metanolu əvvəllər oduncağın pirolizindən ayrılırdı. Buna görə də ona *oduncaq spirti* deyirlər.

Aldehid və ketonların reduksiyası (hidrogenləşməsi).

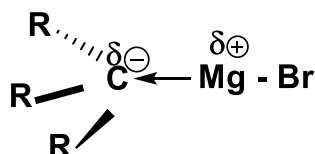
Katalizator iştirakında (Pt, Ni) aldehidlər birli spirlərə, ketonlar isə ikili spirlərə reduksiya olunurlar.



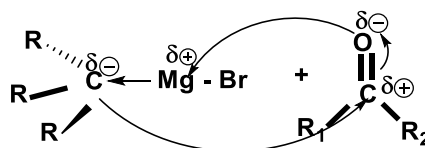


Karbonilli birləşmələrdən Qrinyar reaktivi ilə spirtlərin sintezi.

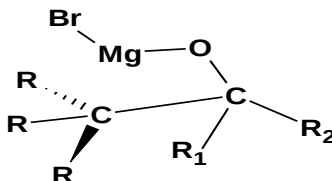
Metalüzvi birləşmələrin xarakterik xassələrindən biri və ən əhəmiyyətli molekulunda C-Me rabirəsinin olmasıdır. Məlumdur ki, karbonun elektromənfililiyi metaldan çoxdur. Buna görə də molekulda karbon atomu qismən mənfi yükə, metal atomu isə qismən müsbət yükə malik olur.



Digər tərəfdən aldehid və ketonlarda (karbonilli birləşmələrdə) olan C=O ikiqat rabirəsi karbon və oksigenin atomlarının elektromənfilik fərqiə görə polyarlaşaraq karbon müsbət, oksigen isə mənfi yüklənir. Karbonilli birləşmələrə Qrinyar reaktivi ilə təsir etdikdə müxtəlif adlı yüklü bir birini cəzb edir:

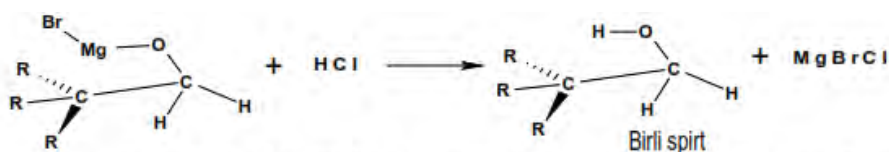


Əyri oxlar elektron sıxlığının yerdəyişməsini göstərir və harada ox varsa orda kimyavi rabitə əmələ gəlir:

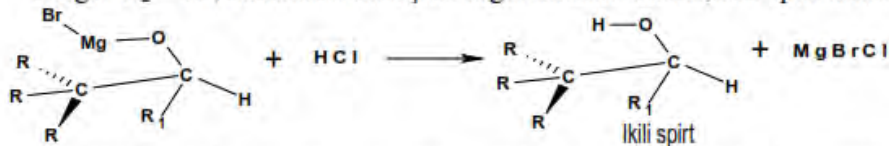


Əmələ gələn brommaqneziumalkoqalyat turş mühitdə hidrolizə uğradılır. Bu zaman R₁ və R₂ radikalının təbiətindən asılı olaraq, müxtəlif məhsullar alınır.

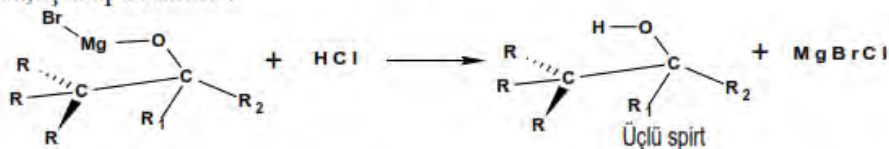
1. Əgər R₁ = R₂ = H olarsa, yəni karbonilli birləşmə kimi formaldehid götürülərsə, birli spirt alınır:



2. Əgər R₂ = H, karbonilli birləşmə digər aldehid olarsa, ikili spirt alınır:



3. Əgər R₁ və R₂ karbohidrogen radikalıdır, karbonilli birləşmə keton olarsa, üçlü spirt alınır:



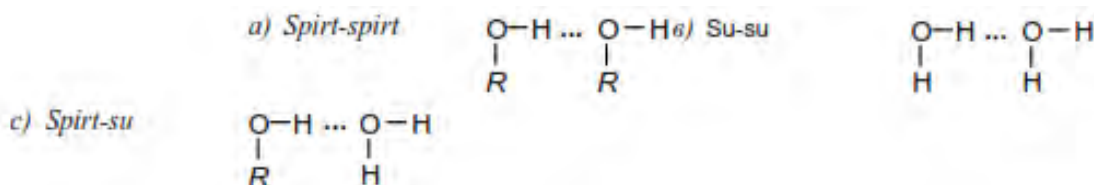
III.1.4. Spirtlərin fiziki xassələri.

Qaz halında spirt yoxdur. C₁ - C₁₁ - maye, C₁₂ və yuxarı — bərk maddələrdir.

Molekul kütlə artdıqca spirtlərin qaynama və ərimə temperaturları artır.

Spirtlərin qaynama temperaturu müvafiq karbohidrogenlərin, alkilhalogenidlərin və sadə efirlərin qaynama temperaturundan yüksəkdir. Spirtlərin yüksək qaynama temperatura malik olmasının səbəbi onlarda molekullarası hidrogen rabitəsinin olmasıdır, hansı ki, bu rabitələrin qırılması üçün əlavə enerji tələb olunur ki, bu da spirtlərin qaynama temperaturunu artırır.

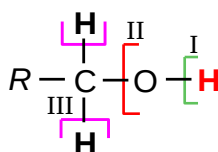
Spirtlərin suda məhlulunda molekullarası hidrogen rabitəsi spirt-spirt, spirt-su, su-su arasında yaranır.



Homoloji sıra üzrə molekul kütlə artdığından onların suda həllolması azlır. Metanol, etanol və propanol (spesifik alkoqol iyilirlər) suda yaxşı həllolurlar. Başqa homoloqlar suda az həllolurlar. Ali spirtlər (iysizdirlər) suda praktiki olaraq həllolmurlar. Metanol insan orqanizmi üçün çox təhlükəli və zəhərli maddədir.

III.1.5. Spirtlərin kimyəvi xassələri.

Spirtlərin kimyəvi xassələri molekullarında olan **O-H**, **C-O**, **C-H** rabitələrinin polyarlığı ilə izah olunur. Buna görə də spirtlərin xarakterik reaksiyaları bu rabitələrin qırılmasından asılı olaraq əvəzlənmə, ayrılma, oksidləşmə tipinə aid olur.

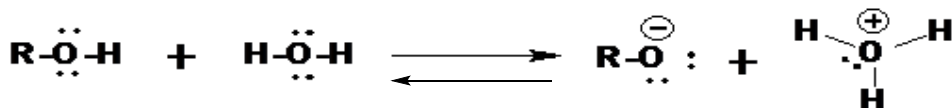


Karbohidrogen radikalında OH-qrupuna yaxın olan **C-H** rabitəsi nisbətən aktivdir. Bu da OH qrupunun qonşu karbon atomuna təsiri ilə izah olunur. Buna baxmayaraq reaksiyalar başa **C-H** və **C-C**, **O-H** rabitələrinin qırılması ilə də gedə bilər. Bu onu göstərir ki, spirtlər ikili: həm turşu, həm də əsaslıq xassələrinə malikdirlər. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, spirtlərin turşuluq və əsaslıq xassələri o qədər zəifdir ki, onlar indikatorların rəngini dəyişmirlər. Suyun turşuluq qabiliyyəti metanol və etanoldan qüvvətlidir. Normal birli spirtlərin turşuluq qabiliyyəti molekul kütlə artdıqca azalır.

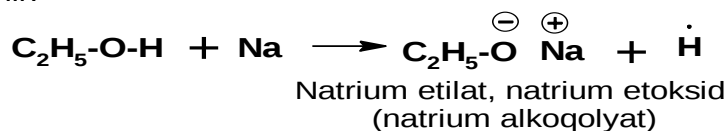
O-H rabitəsinin qırılması ilə gedən reaksiyalar

Turşuluq-əsaslıq xassəsi

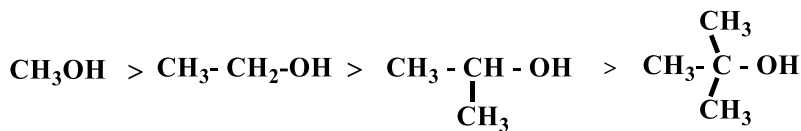
Spirtlər amfoter xassəlidirlər. Onlar həm turşulara, həm də əsaslara aid olan reaksiyalara daxil olurlar. Spirtlər O-H rabitəsinin dissosiasiyası zamanı özlərini tipik Brested turşusu kimi göstərir:



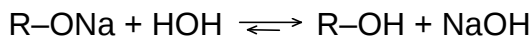
Uyğun olaraq spirtlər qələvi və qələvi-torpaq (Ca) metalları ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda hidroksil qrupunun hidrogeni metal kationu ilə əvəz olunur. Bu zaman hidrogen ayrılır və alkoqolyat əmələ gəlir:



Biratomlu spirtlərin turşuluğu aşağıdakı sıra üzrə zəifləyir. Alkil qrupu elektrodonor olduğundan anionun stabilliyini azaldır.

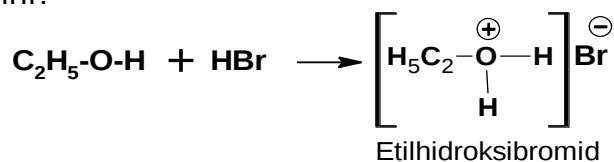


Alkoqolyatlar – duzabənzər bərk maddədirlər. Suda asanlıqla hidroliz olunaraq spirt və qələvi alınır.

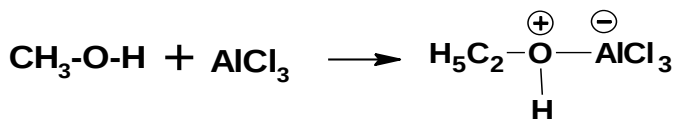


Yuxarıda qeyd olunduğu kimi spirtlərin turşuluğu sudan az olur. Bildiyimiz kimi alkil radikalları elektrodonor xassə göstərdiyindən oksigen atomu ətrafında elektron sıxlığını artırır və bunun nəticəsi olaraq O-H rabitəsinin polyarlığını azaldır. Bununla da tarazlıq reaksiya məhsulu tərəfə yerini dəyişir. Buna görə də spirtlərin qələvilərlə reaksiyası döndərdir. Lakin sistemdən suyu qızdırmaqla kənar etsək, onda tarazlıq sol tərəfə, yəni alkoqolyatın alınması istiqamətinə yerini dəyişər. Sənayedə natriumetilati (C_2H_5ONa) bu üsulla alırlar.

Spirtlərin əsaslıq xassələri Brested və ya Lyüs turşularına münasibəti ilə müəyyən olunur. Spirt molekulunda donor atom oksigen atomudur. Brested turşusu hidrosil qrupunun oksigenini protonlaşdırır:

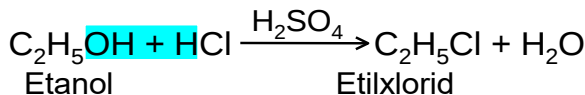
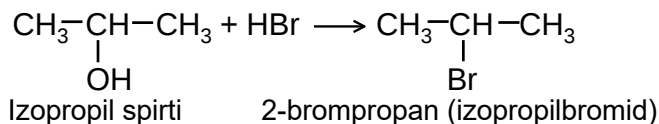
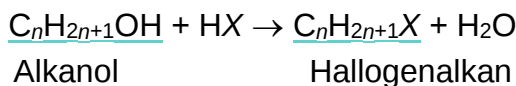


Lyüs turşuları spirtlərlə donor-akseptor tipli kompleks əmələ gətirir, burada oksigen atomu öz bir cüt elektronunu rabirənin əmələ gəlməsinə sərf edir:

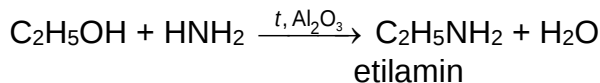


Spirtlər zəif əsasdırlar, onların əsaslığı metil, birli, ikili, üçlü sırası üzrə artır. Bunu da alkil qruplarının elektrodonor olması ilə izah etmək olar.

Spirtlər qatı sulfat turşusunun iştirakı ilə hidrogen halogenidlərlə (oksigeniz turşularla) HCl, HBr, HI ilə reaksiyaya daxil olurlar.

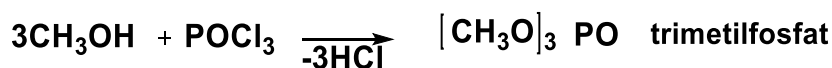


Spirotların ammonyakla reaksiyasından aminlər alınır.



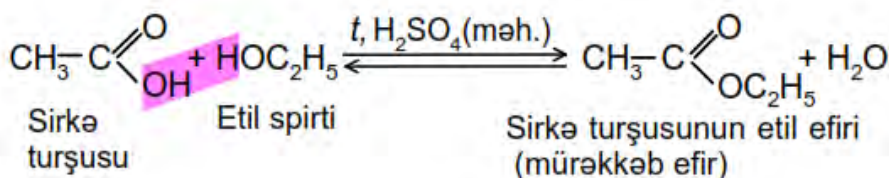
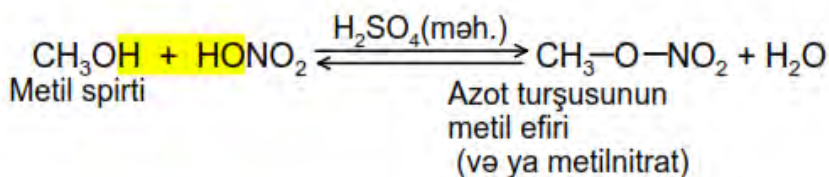
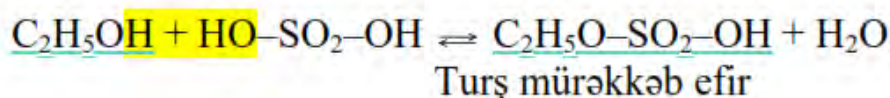
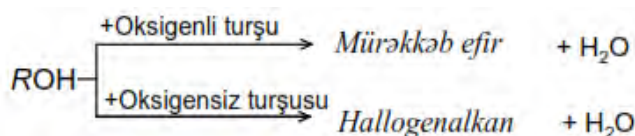
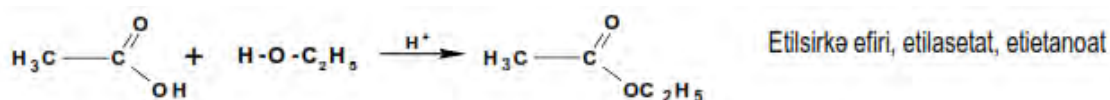
Dehidratlaşma: Spirtlər üzvi və qeyri-üzvi oksigenli turşularla qarşılıqlı təsirdə olduqda mürəkkəb efir və su əmələ gəlir .

Qeyri-üzvi turşuların efirləri spirtlərin qeyri-üzvi turşuların xlor anhidridləri ilə qarşılıqlı təsirindən alınır :

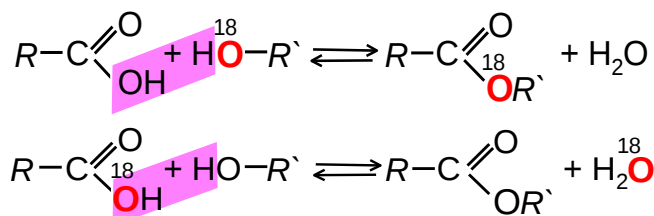


Etilsirkə efirinin alınması:

Spirtlər oksigenli qeyri-üzvi turşular və üzvi karbon turşuları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq mürəkkəb efirlər əmələ gətirir. Bu reaksiyalara efirləşmə reaksiyaları deyilir və katalizator kimi H_2SO_4 (qatı) istifadə olunur.

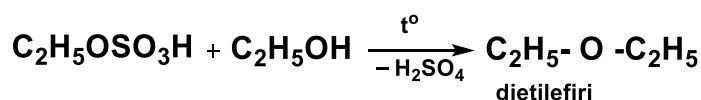
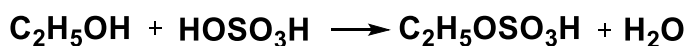


Alimlər $^{18}_8\text{O}$ izotopunun köməyi ilə müəyyən etmişlər ki, efirləşmə reaksiyaları zamanı hidroksil qrupu karbon turşusunun molekulundan, H atomu isə spirt molekulundan ayrılır.

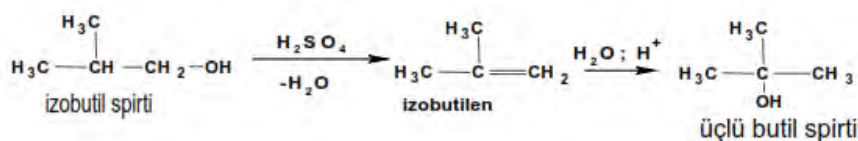
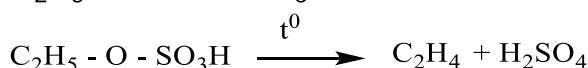
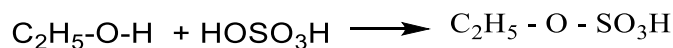


Spirtlərdə suuduğu maddələrin təsirindən molekullarası və molekul daxili dehidratlaşma prosesi baş verir. Suuduğu maddə kimi sulfat, fosfat, oksalat, benzolsulfoturşu; metal oksidlərindən- Al_2O_3 , ThO -dən istifadə olunur. Molekullarası dehidratlaşma zamanı sadə efir əmələ gəlir. Reaksiyanın mexanizmi iki mərhələdən ibarətdir. Birinçi mərhələdə mürəkkəb efir

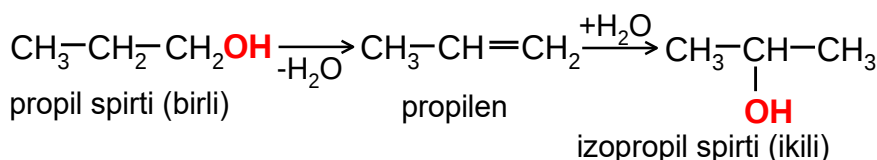
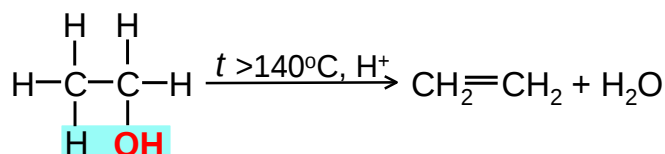
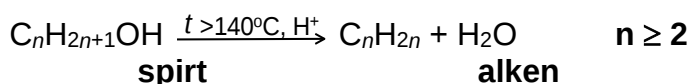
alınır, buda ikinci mərhələdə spirt molekulu ilə nukleofil əvəzetmə reaksiyasına daxil olaraq sadı efir əmələ gətirir:



Spitlərin molekul daxili dehidratlaşması prosesi nisbətən yüksək temperaturda gedir, mürəkkəb efirdən mineral turşu ayrılaraq doymamış birləşmə alınır. Bu zaman eliminləşmə (ayrılma) reaksiyası baş verir:

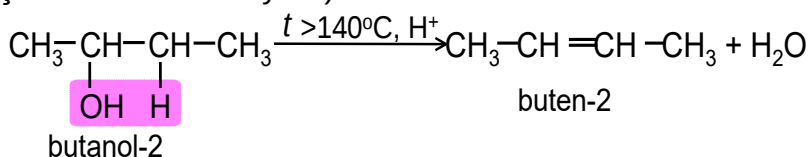


Yüksək temperaturda və suuducu maddələrin (H_2SO_4 , R_2O_5) iştirakında spirt molekulundan su ayrılaraq alken əmələ gəlir. Bu molekul daxili dehidratlaşma adlanır. Dehidratlaşma $t > 140^\circ\text{S}$ -də aparılır.



CH_3OH molekul daxili dehidratlaşma reaksiyasına daxil olmur.

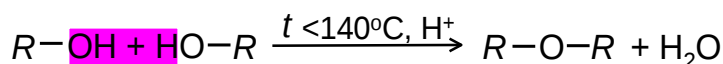
İkili və üçlü spirtlərin dehidratlaşması Zaytsev qaydası üzrə baş verir (H-atomu ən az hidrogeni olan qonşu C-atomundan ayrılır).

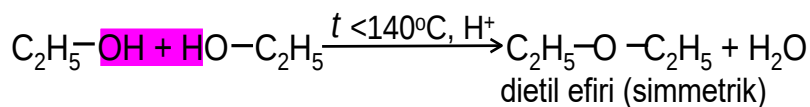


Əgər OH-grupunun birləşdiyi C-atomunun qonşu C-atomunda H-atomu yoxdursa bu tip spirtlər dehidratlaşmır.

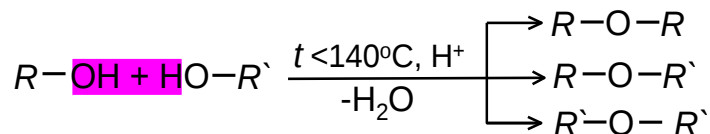


Spirtlərin molekullarası dehidratlaşması $t < 140^\circ\text{S}$ temperaturda sadə efirlərin əmələ gəlməsi ilə gedir.

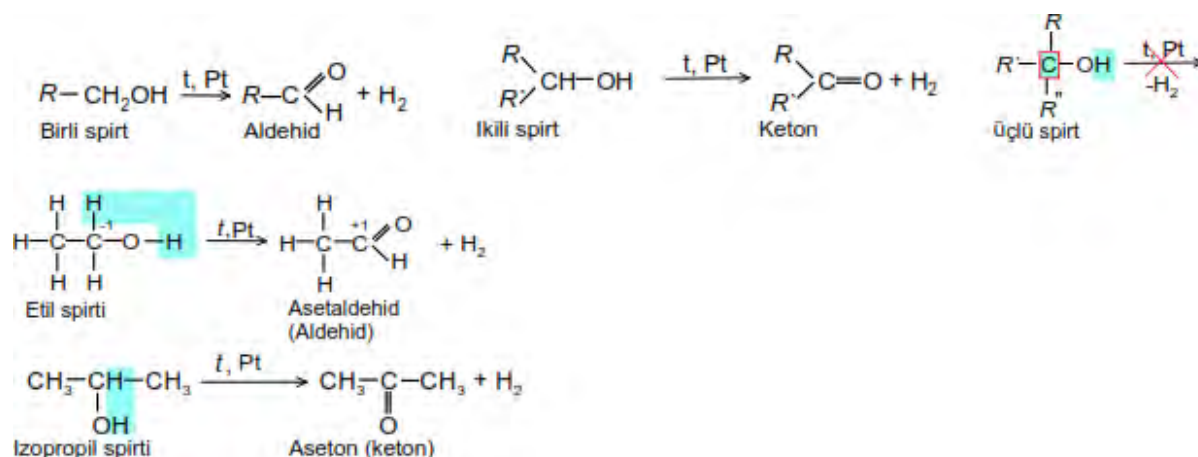




Molekullarası dehidratlaşma reaksiyaları iki və daha çox spirt qarışığında da baş verə bilər. Bu zaman müxtəlif spirtlərdən üç sadə efir əmələ gəlir. bunlardan biri qeyri-simmetrik, ikisi simmetrik.

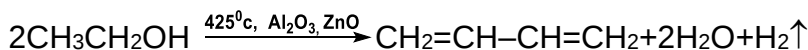


Spirtlər Pt, Ni, Cu və s. katalizatorların iştirakı ilə dehidrogenləşirlər. Bu zaman birli spirtlər aldehidlər, ikili spirtlər ketonlar əmələ gətirir, üçlü spirtlər isə dehidrogenləşmir.



Etil spirti eyni zamanda həm dehidratlaşır, həm də dehidrogenləşir .

Lebedev reaksiyası.

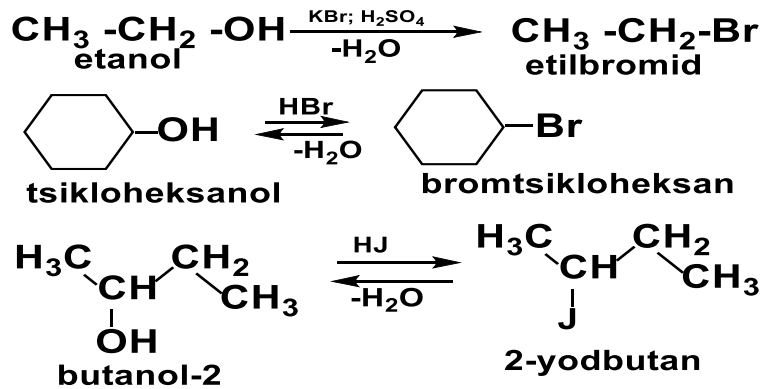


C-O rabitəsinin qırılması ilə gedən reaksiyalar.

Hidrogenhalogenidlərlə reaksiya .

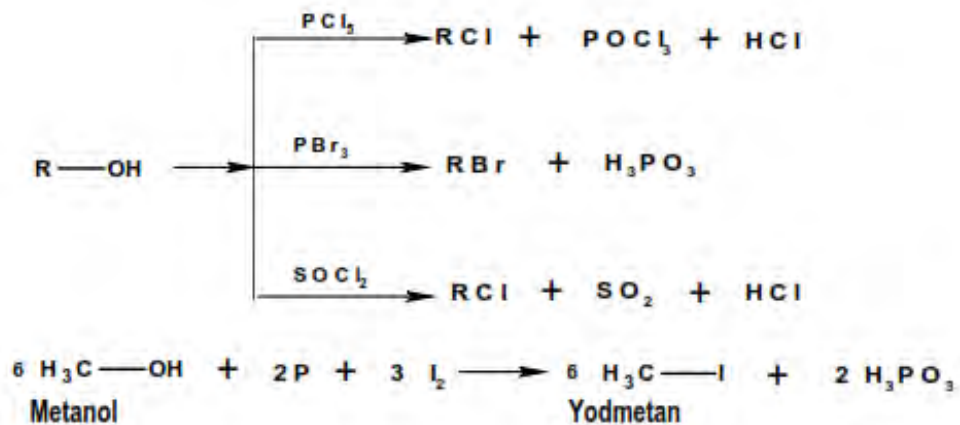
Spirtlərin hidrogenhalogenidlərlə reaksiyasından halogenalkan və su alınır. Üçlü spirtlər ikili spirtlərdən, ikili spirtlər birli spirtlərdən asan reaksiyaya daxil olurlar. Spirtlərin hidrogenhalogenidlərlə reaksiyası dönerdir. Hidroksil qrupunun polyarlaşması aşağı olduğu üçün bu pis ayrılana qrupa aiddir. Polyarlığı artırmaq üçün, yəni, C-O rabitəsinə asanlıqla qırmaq üçün, turşu ilə təsir olunur .Nəticədə oksonium ionu alınır və sonra su ayrılır.

Reaksiya qaz halında hidrogenhalogenidi spirtədən keçirməklə və ya hidrogenhalogenid turşularının qatı məhlulunda spirti qızdırmaqla aparılır. Bromalkanlar natrium və ya kalium bromidin spirtə məhlilini H_2SO_4 -ilə (üçlü spirtədən başqa) qızdırmaqla alınır:



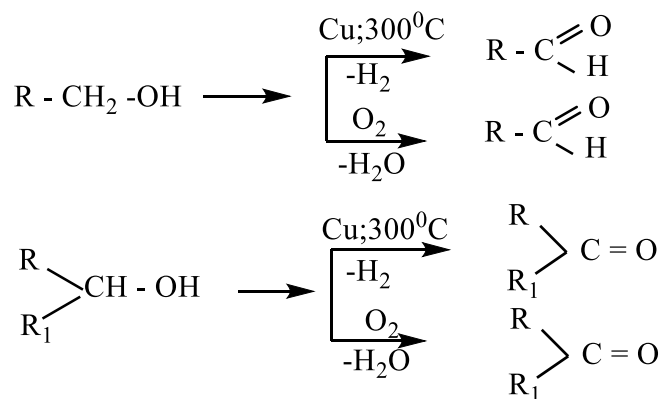
Fosforlu və kükürlü halogenidlərlə reaksiya

Bu reaksiya spirtlərdən halogenli birləşmənin alınması üçün ən yaxşı metoddur. Reaksiya sürətli, yüksək çıxımla, əlavə proses olmadan gedir.



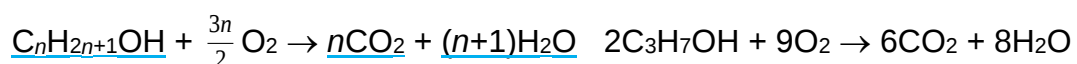
Oksidləşmə reaksiyası

Spirtlərin oksidləşməsi zamanı oksidləşdirici kimi xrom anhidridi, xromat turşusu, kalium permanqanatdan və.s. istifadə olunur. Bütün hallarda birli spirtlər aldehid, ikili spirtlər isə ketonlara oksidləşirlər.



Üçlü spirtlər çətin oksidləşirlər, bu zaman C-C rabitəsi qırılır və turşu ilə ketonun qarışığı alınır.

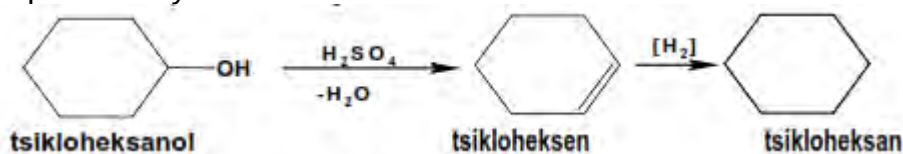
Yanma reaksiyaları.



Reduksiya reaksiyası

Spirtlər reduksiyaedicilərin təsirinə qarşı davamlıdırlar. Onlar katalizator iştirakında hidrogenlə reduksiya olunurlar. Ona görə də spirtlər həlledici və elektrodonor kimi istifadə olunur.

Spirtlərin reduksiyası zamanı ilk anda onlar başqa sinif birləşmələrə çevrilirlər, alınan birləşmə asanlıqla reduksiya olunur. Məsələn:



III.1.6. Tətbiqi.

Metanol – boyaq həlledicisi, formaldehid və dərman maddələrinin istehsalında.

Etanol – sintetik kauçuk, plastmas, ətirli maddələr, dərman maddəsi, müxtəlif lak, anatomik preparatların konservləşdirilməsində, dietilefirinin, sirkə turşusu, tütüsüz barıt, yanacaq, dezinfeksiyaedici maddə və s. kimi istifadə olunur. **Pentil spirti** – parfumeriyada istifadə olunan mürəkkəb efirlərin süd məhsullarında yağlılığın təyininə. **C₁₄-C₂₀** – vulkanlaşma prosesini sürətləndirmək üçün. **C₁₈-C₂₀** – təbabətdə. **C₈, C₁₂-C₂₀** – kosmetik-ətirli maddələrin istehsalında istifadə olunur.

III. 2. SADƏ EFİRLƏR

Ümumi formul: **C_nH_{2n+2}O** və ya **R-OR**. Sadə efirlərə spirtlərin anhidridi kimi baxmaq olar. Yəni iki spirt molekulundan 1 mol su ayrıldıqda efir əmələ gəlir. Digər tərəfdən su molekulundakı hidrogen atomlarının karbohidrogen radikalı ilə əvəz olunmuş törəməsi də demək olar. Başqa sözlə sadə efirlər həm də suyun törəməsidir.

Sadə efirlərin sadə formulu **R-O-R'**, hardakı **R** və **R'** — radikalları alkil və aril ola bilər.

Əgər **R** və **R'** radikalları eynidirsə efir simmetrik, fərqlidirsə qeyri-simmetrik adlanır.

simmetrik: CH_3-O-CH_3 dimetil efiri $C_2H_5-O-C_2H_5$ dietil efiri

qeyri-simmetrik: $CH_3-O-C_2H_5$ metiletil efiri $C_2H_5-O-C_3H_7$ etilpropil efiri

III.2.1. Sadə efirlərin nomenklaturası.

Sadə efirlər adətən radikallara görə adlandırılır. Əgər eyni radikallar olarsa əvvəl «**di**» deyilir.

Məsələn: $C_2H_5-O-C_2H_5$ — dietilefiri

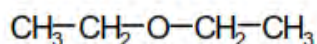
Əgər, molekulda fərqli radikal olarsa sonda «**efir**» sözü deyilir.

$CH_3-O-C_2H_5$ — metiletil efiri $C_2H_5-O-C_3H_7$ — etilpropil efiri

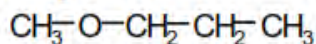
Qeyri-simmetrik efirdə alkoksi-tsikloalkoksi, -ariloksi- karbohidrogen törəməsi kimi baxılır. Bu zaman böyük radikal əsas hesab olunur.

$CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$ — 1-metoksipropan

Sadə efirlərin izomerliyi radikalın tərkibinə əsaslanır.

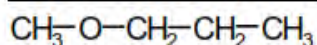


dietil efiri

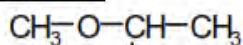


metilpropil efiri

Radikalın quruluşuna görə:

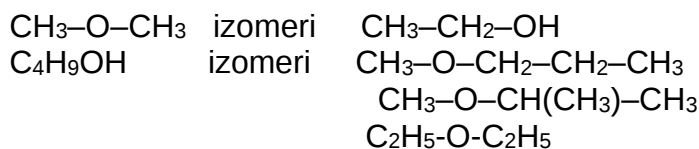


metilpropil efiri



metilizopropil efiri

Siniflərarası izomerləri doymuş biratomlu spirtlərdir:



III.2.2.Fiziki xassələri.

Sadə efirlərin qaynama temperaturaları müvafiq spirtinkindən aşağıdır.

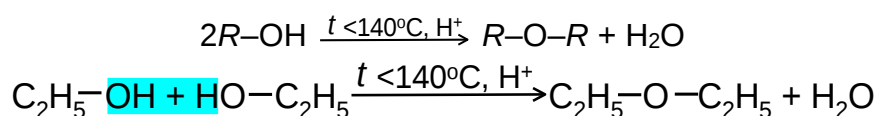
İzahı: sadə efirlərdə molekullarası hidrogen rabitəsi yoxdur və onlar spirtlər kimi assosiasiya olunmur..

Sadə efirlər suda həll olmurlar. İlk nümayəndələri az da olsa suda həll olur. Molekul kütlə artdıqca həllolma azalır. Sadə efirlərin sıxlığı sudan azdır. Onlar xoş iyli və yaxşı üzvi həlledicirlər.

III.2.3.Alınması.

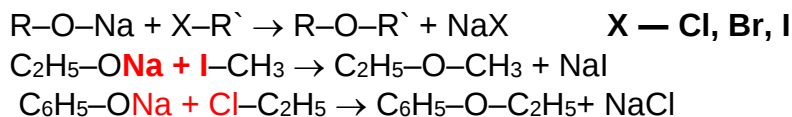
Spirtlərin molekullarası dehidratlaşması

Qatı sulfat turşusu, susuz ortofosfat turşusu və bu kimi katalitik təsire malik alüminium oksid və ya alüminium fosfat katalizatorlar iştirakında $t < 140^\circ\text{C}$ temperaturda 2 molekul spirdən 1 molekul su ayrılmaqla sadə efir alınır.



Bu reaksiya ilə simmetrik sadə efirlər alınır. Əgər iki müxtəli spirt efirləşmə reaksiyasına daxil olarsa bu zaman bir-birindən çətin ayrılan üç efirin qarışığı alınır (bax spirtlərin xassələrinə).

Vilyamson sintezi. Alkoqolyat və ya fenolyatların alkilhalogenidlərə qarşılıqlı təsiri zamanı dialkil və alkilaril efirləri alınır. Bu zaman həm simmetrik, həm də qeyri-simmetrik efirlər almaq olar.

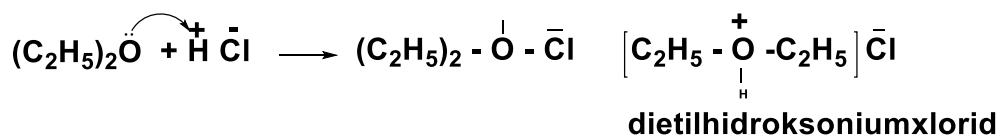


III.2.4.Sadə efirlərin kimyavi xassələri.

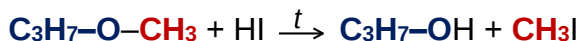
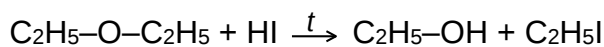
Sadə efirlər indifferent birləşmələrdir. Yəni onlar interdirlər, onları qatı mineral turşularda həll olmalarına görə təyin etmək olar. Onların molekulundakı O-C rabitəsi çox davamlıdır və çətinliklə qırılır.

Spirtlərdən fərqli olaraq sadə efirlər qələvi və digər metallarla reaksiyaya girmirlər.

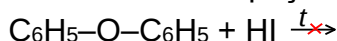
Sadə efirlər qüvvətli turşularla (HCl, H₂SO₄) birləşmə reaksiyasına daxil olaraq dialkilhidroksonium tipli birləşmə əmələ gətirir.



Onların xarakterik reaksiyaları hidrogen yodidlə reaksiyasıdır. Bu zaman qeyri-simmetrik efirlərdəki kiçik radikal yodla birləşir.



Diarilefirləri HI-ə qarşı davamlıdır:



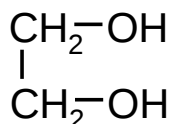
Dietilefiri tibbdə narkoz kimi istifadə olunur. Efirlər kifayət qədər davamlı birləşmələrdir. Buna görə də bəzi efirlərdən hələddici, ətirli və dərman maddələrinin sintezində geniş istifadə olunur.

III.3.ÇOXATOMLU SPİRTLƏR (POLİOLLAR).

Karbohidrogen radikalının müxtəlif karbon atomlarında iki və daha çox OH qrupu saxlayan üzvi birləşmələr çoxatomlu spirlərə aiddir.

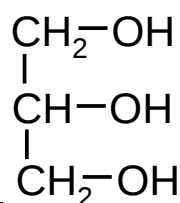
Doymuş ikiatomlu spirtin ümumi formulu: $C_nH_{2n}(OH)_2$ və ya $C_nH_{2n+2}O_2$, $n \geq 2$

$$M[C_nH_{2n}(OH)_2] = 12n + (2n + 2) + 32 = 14n + 34$$



Sadə nümayəndəsi - etandiol-1,2 (etilenqlikol):

Doymuş üçatomlu spirlərin ümumi formulu: $C_nH_{2n-1}(OH)_3$ və ya $C_nH_{2n+2}O_3$, $n \geq 3$

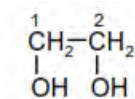


Sadə nümayəndəsi - propantriol-1,2,3 (*qliserin*):

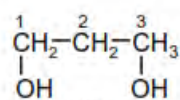
III.3.1.Nomenklaturası.

Beynəlxalq nomenklatura ilə çoxatomlu spirləri adlandırdıqda OH qruplarının hər ikisinin də daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir, nömrələnmə OH qrupunun birinin yaxın olduğu tərəfdən aparılır və «**diol**» şəkilçisi əlavə olunmaqla OH-ın birləşdiyi C-atomlarının sıra nömrəsi deyilir. Üçatomlu spirlərdə «**triol**» şəkilçisi yazılır.

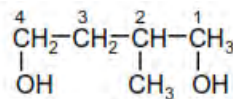
Əsas karbon zəncirinin nömrələnməsi biratomlu spirlərdə olduğu kimidir.



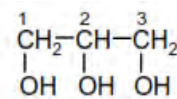
etandiol-1,2



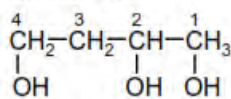
propandiol-1,3



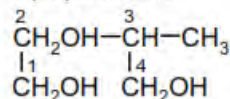
2-metilbutandiol-1,4



Propantriol-1,2,3



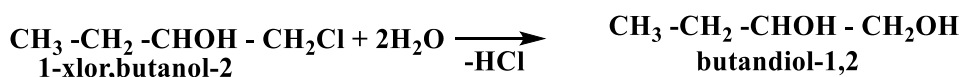
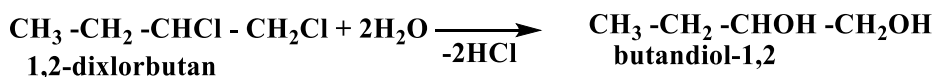
Butantriol-1,2,4



3-metilbutantriol-1,2,4

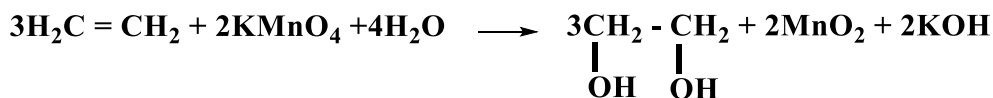
III.3.2.Etilen qlikolun alınma üsulları

1.Doymuş karbohidrogenlərin dihalogenli törəmələrinin və ya xlorhidrinlərin hidrolizi :

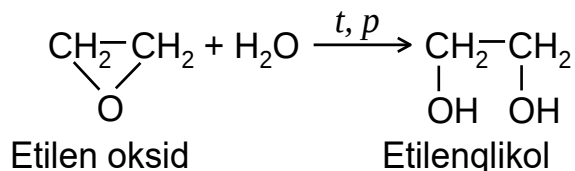
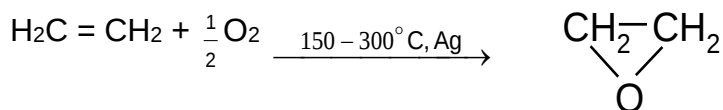


Etilenin kalium permanqanatın suda məhlulunda oksidləşməsi (Vaqner reaksiyası)

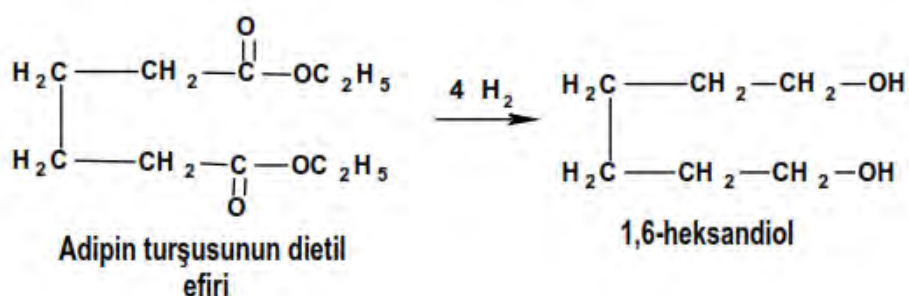




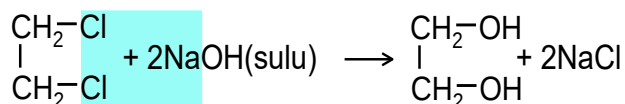
Etilenin katalitik (gümüş katalizatoru iştirakında) oksidləşməsi nəticəsində etilen oksidi əmələ gəlir. Bu da sənaye əhəmiyyətli maddədir:



Polimetilenqlikolların ümumi formulu **HO-CH₂(CH₂)_xCH₂-OH** kimidir, onları dikarbon turşularının LiAlH₄ katalizatorunun iştirakında reduksiyasından almaq olar:

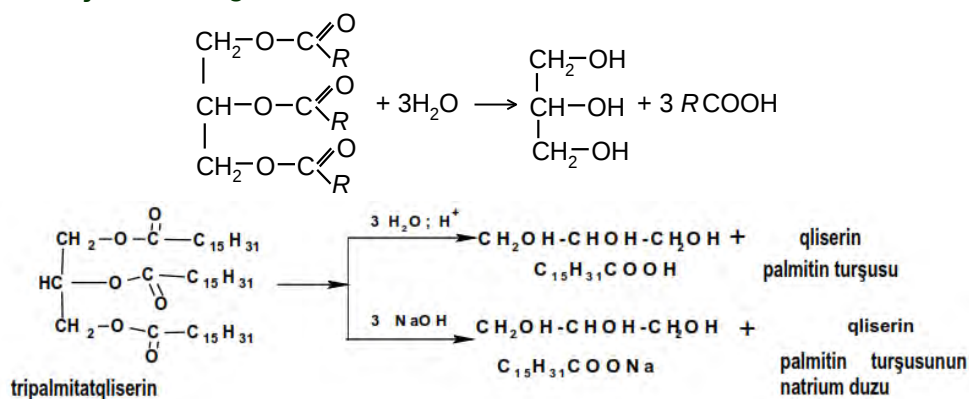


1,2-Dixlorethanın qələvinin suda məhlulunda hidrolizi:

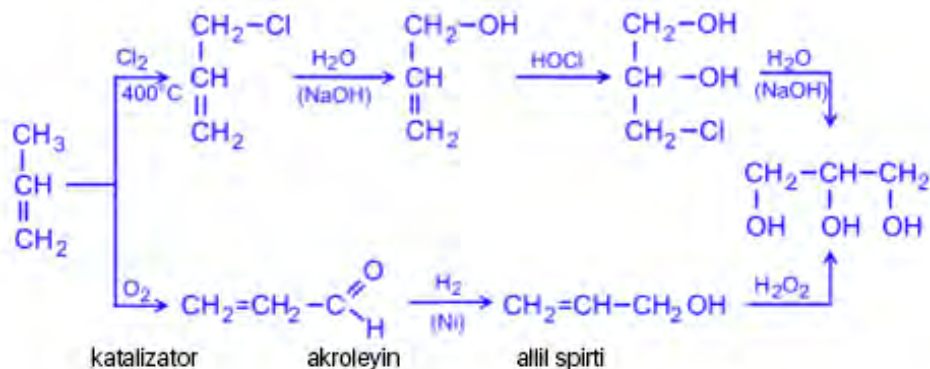


Hidrolizi su ilə də aparmaq olar. Bu zaman döner reaksiya baş verir. Reaksiyanı sağa yönəltmək üçün ayrılan hidrogen xlorid turşusunu qələvi və ya soda ilə neytrallaşdırmaq lazımdır.

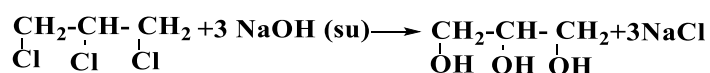
Qliserinin alınması. Qliserinin əsasən yağların hidrolizindən alırlar. Reaksiya qələvi, turş və ya fermentlərin iştirakında gedir.



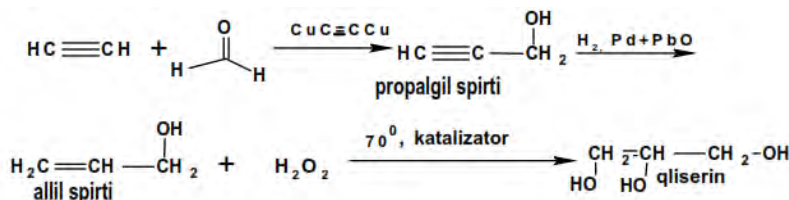
Qliserin hal-hazırda müxtəlif metodlarla propiləndən sintez olunur.



Qliserin analoji olaraq etilenqlikol kimi 1,2,3-trixlorpropanın NaOH-ın suda məhlulunun hidrolizindən alınır.



Qliserini asetiləndən də almaq olar:



III.3.3.Fiziki xassələri.

Etilenqlikol — şərbətə bənzər şirin dadı malik, rəngsiz, iysiz, zəhərli mayedir. Etilenqlikol 197,6°S-də qaynayır, suda yaxşı həll olur. İkiatomlu spirtlərdə həm molekullararası, həm də molekul daxili hidrogen rabitəsi var..

Qliserin – şərbətə bənzər şirin dadı malik, rəngsiz, özlü, hidroskopik mayedir. Qliserin suda yaxşı həll olur, etilenqlikoldan fərqli olaraq zəhərli deyil, $T_{\text{qaynama}} = 290^\circ\text{S}$.

Çoxatomlu spirtlərin biratomlu spirtlərə nisbətən qaynama temperaturunun yüksək olmasının səbəblərində molekullararası hidrogen rabitəsinin çox olmasıdır.

Etilenqlikol – zəhərli, qliserin – zəhərsizdir.

III.3.4.Kimyavi xassələri.

Çoxatomlu spirtlər, biratomlu spirtlər kimi suda məhlullarında elektrik cərəyanını keçirmir və indikatorların rəngini dəyişmir.

Eyni zamanda çoxatomlu spirtlərin turşuluq qabiliyyəti biratomlu spirtlərdən yüksəkdir.

Çoxatomlu spirtlərin bəzi kimyavi xassələri biatomlularda olduğu kimidir.

Hidroksil qrupundakı hidrogen atomunun əvəz olunma reaksiyaları.

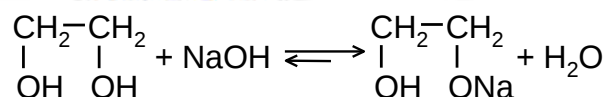
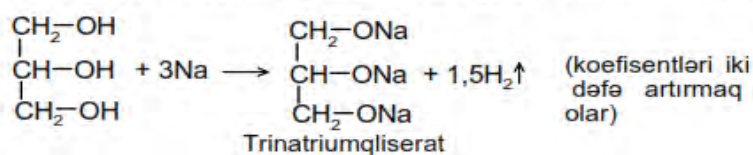
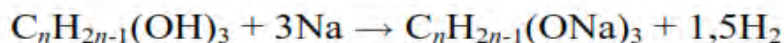
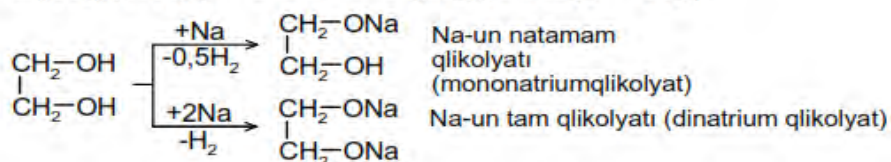
Qələvi metallarla qlikollar və qliserin tam və natamam qliseriyatlar əmələ gətirir.

qlikolyat $\text{CH}_2\text{ONa-CH}_2\text{ONa}$, $\text{CH}_2\text{ONa-CH}_2\text{OH}$

qliseriyatlar $\text{CH}_2\text{ONa-CHONa-CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{ONa-CHONa-CH}_2\text{ONa}$

Biratomlu spirtlər kimi çoxatomlu spirtlər aktiv metallarla (Na, K, və başqaları) qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman reagentlərin mol nisbətindən asılı olaraq natamam və ya tam əvəzlənmə məhsulları alınır.

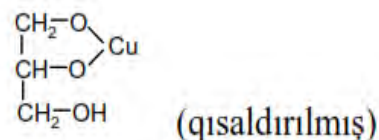
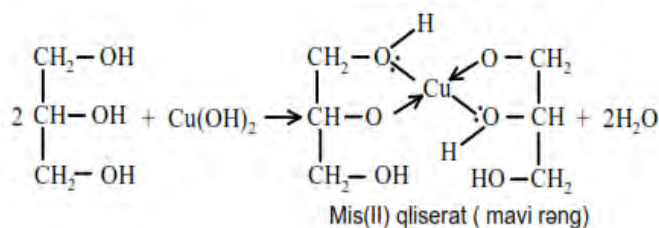
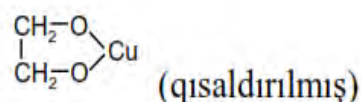
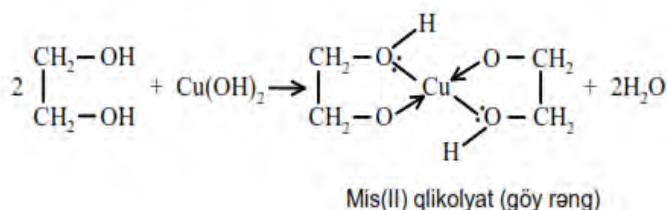
Çoxatomlu spirtlərin turşuluğunun yüksək olması qələvilərlə reaksiyası adi şəraitdə tarazlığın sağa yönəlməsinə səbəb olur.



Çoxatomlu spirtlərin xüsusi xassələri.

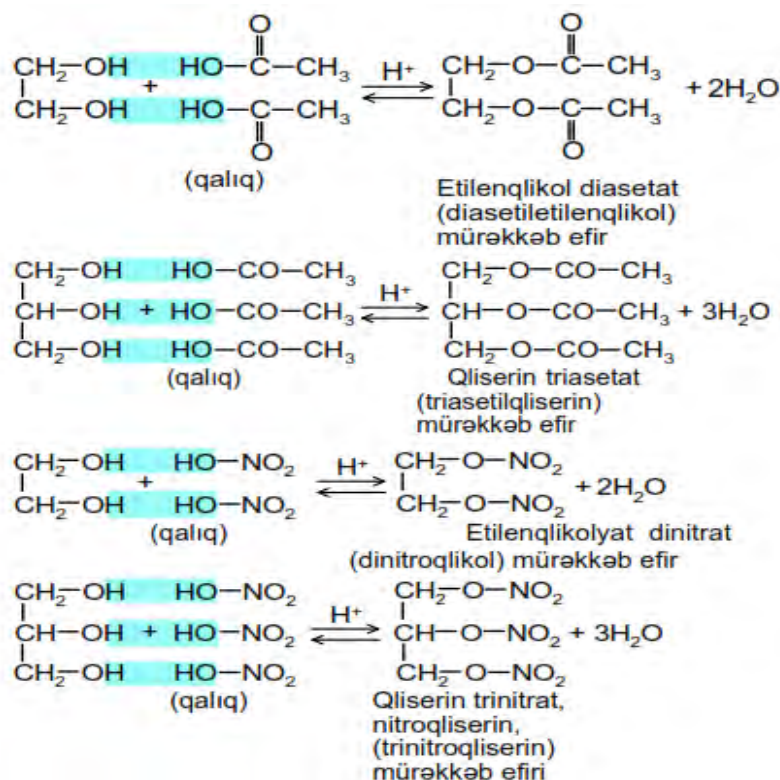
Biratomlu spirtlərdən fərqli olaraq, çoxatomlu spirtlər təzə hazırlanmış $Cu(OH)_2$ ilə (mavi rəngli çöküntü) qarşılıqlı təsirdə olur. Nəticədə $Cu(OH)_2$ -in mavi çöküntüsü həll olur və açıq göy rəngli məhlul alınır.

Bu reaksiya çoxatomlu spirtlərin keyfiyyət (təyini) reaksiyasıdır.



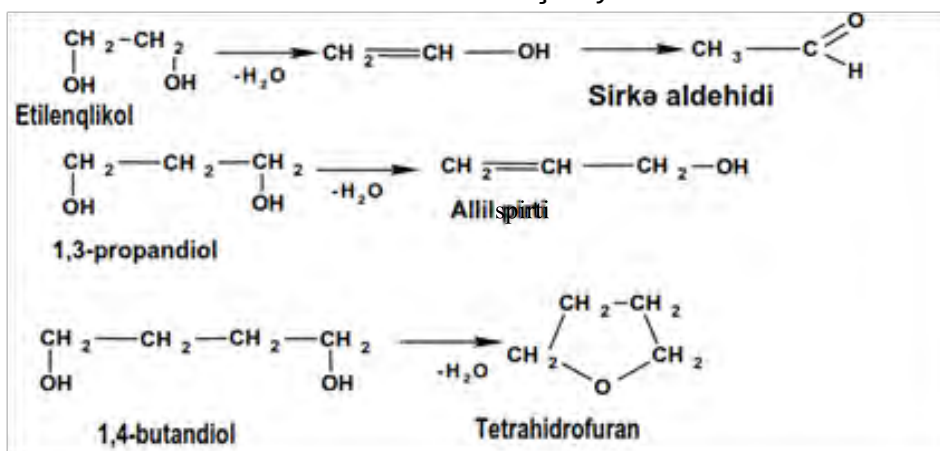
Mis (II)-qlikolyat və qliserat eyni rəngli və suda yaxşı həll olan kompleks birləşmələr oldyundan, bu reaksiyalarla çoxatomlu spirtləri bir-birindən fərqləndirmək olmur. Bu reaksiyalar çoxatomlu spirtləri biratomlu spirtlərdən fərqləndirir. Həm də biratomlu spirtlərə nisbətən onların turşuluğunun yüksək olmasını göstərir.

Efirləşmə reaksiyaları. Çoxatomlu spirtlər biratomlu spirtlər kimi oksigenli turşularla qarşılıqlı təsirdə olaraq mürəkkəb efirlər və su əmələ gətirir.



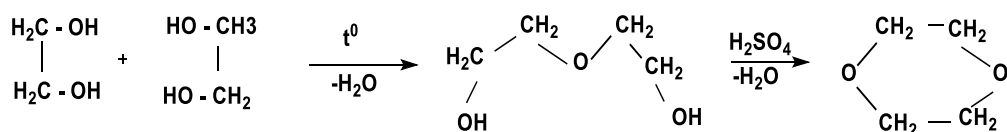
Dinitroqliserin və trinitroqliserin partlayıcı maddələrdir. Nitroqliserindən dinamit alınır (A.Nobel). Qızdırıldıqda və zərbədən (sirkələndikdə) güclü partlayış nəticəsində CO₂, O₂, N₂ və H₂O (nəm havanın tərkibi) əmələ gəlir, 2 mol trinitroqliserindən 6 mol CO₂, 0,5 mol O₂, 3 mol N₂ və 5 mol H₂O əmələ gəlir.

Dehidratlaşma. Qlikollardan suyun ayrılması həm molekul daxili, həm də molekullarası xarakterli olur. Molekul daxili dehidratlaşmaya misal:



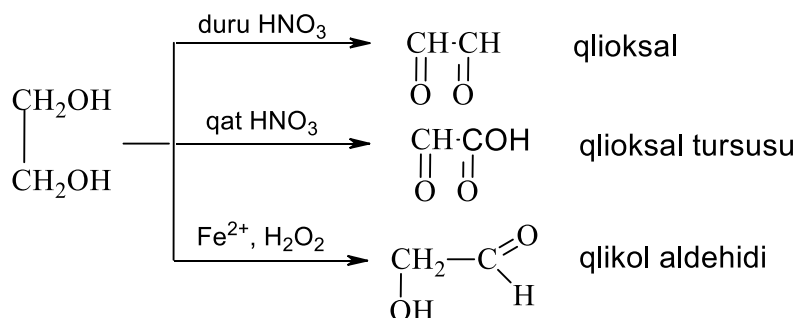
Molekullarası tsiklləşmə (dehidratlaşma).

Qızdırıldıqda və qatı H₂SO₄ iştirakında etilenqlikol molekullarası dehidrogenləşərək tsiklik efir olan **dioksan** əmələ gətirir. Dioksan çox yaxşı üzvi həlledicidir.

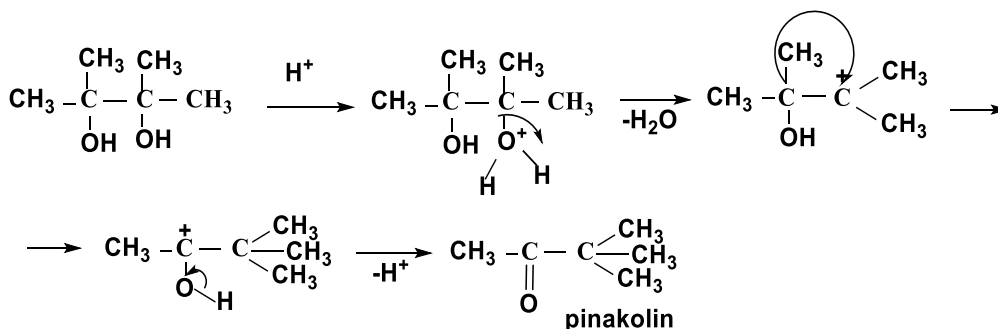


Oksidləşmə. Oksidləşdiricinin təbiətindən asılı olaraq etilenqlikol müxtəlif istiqamətdə oksidləşir. Duru nitrat turşusu ilə dialdehid – qlialdehid, qatı nitrat turşusu ilə qlialdehid turşusu və

ikivalentli dəmir duzlarının iştirakında hidrogen peroksiddə oksidləşdirildikdə isə qlikol aldehydi əmələ gəlir:

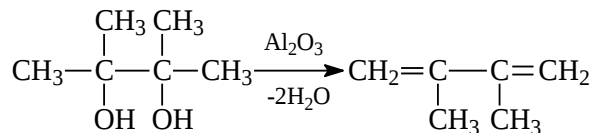


Pinakonun (2,3-dimetil-2,3-butandiol) dehidratlaşması zamanı metil karbanionun yerdəyişməsilə enerji cəhətcə daha əlverişli 3,3-dimetil-2-butanon (pinakolin) əmələ gəlir (pinakolin qruplaşması):



Bu reaksiyadan bir çox karbonilli birləşmələrin alınmasında istifadə olunur.

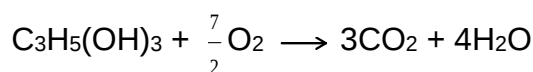
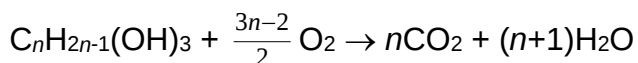
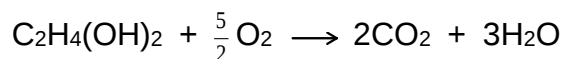
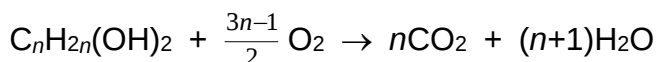
Katalizator kimi alüminium oksidindən istifadə edildikdə E₂ - eliminləşmə ilə spirt uyğun alkadienə dehidratlaşır:



Oksidləşdiricinin təbiətindən asılı olaraq qliserin qliserin aldehydinə, dihidroksiasetona, son məhsul kimi isə mezoksal turşusuna oksidləşir



Yanma reaksiyası.



III.3.5.Tətbiqi.

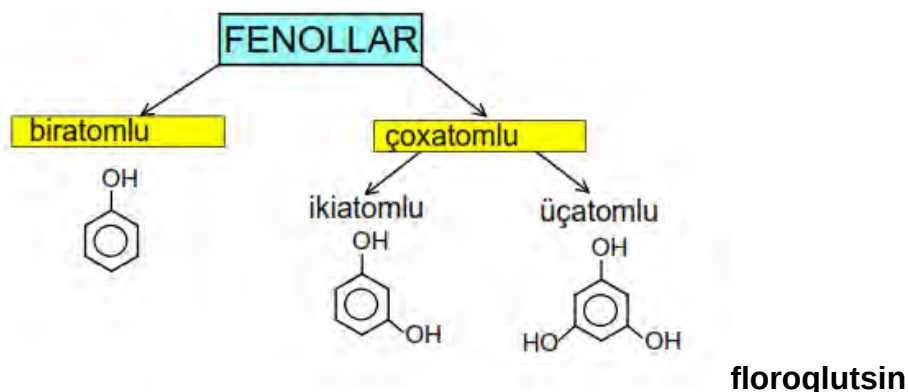
Etilenqlikol aşağı temperaturda donan maye-antifriz (maşın radiatoru üçün), partlayıcı maddə, yüksəkmolekullu birləşmə (lavsan, digər monomer tereftal turşudur) hazırlanmasında tətbiq olunur.

Qliserin partlayıcı maddə, dinamit, tüstüsüz barıt, kosmetik və ərzaq sənayesində, formakologiyada (müxtəlif mazların), dəri sənayesində, toxuculuqda geniş tətbiq olunur.

Nitroqliserin zəhərlidir, lakin az miqdarda (1%) ürək-damar xəstələri üçün dərman kimi təyin edilir.

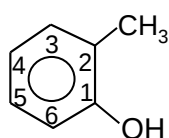
III.4. FENOLLAR.

Açıq zəncirli karbohidrogenlərdə olduğu kimi aromatik karbohidrogenlərin də hidrksilli törəmələri mövcuddur. Əvvəlki bölmələrdə deyildiyi kimi, hidrksilqrupu yan zəncirdəki karbon atomuna da birləşə bilər. Bu halda birləşmə aromatik spirtlərə aid olur. Eyni zamanda hidrksil qrupu birbaşa nüvədəki karbon atomuna birləşən üzvi maddələr də mövcuddur ki, bu birləşmələr fenollar sinifinə aiddirlər. Fenollar aromatik karbohidrogenlərin törəməsi olub, benzol halqasındakı karbon atomlarına birbaşa bir və ya bir neçə hidrksil qrupunun birləşməsindən əmələ gələn üzvi maddədir.



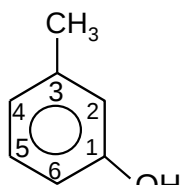
III.4.1. Nomenklaturası və izomerliyi .

Beynəlxalq nomenklatura. Fenollardan trivial adlandırma ilə ən sadəsi (C_6H_5-OH) fenol qəbul edilir. Biratomlu fenollara C_6H_5-OH -in törəməsi kimi baxılır. Bu zaman nömrələnmə OH-qrupunun birləşdiyi karbon atomundan başlanılır.



2-metilfenol

(o-krezol- trivial ad.)



3-metilfenol

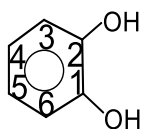
(m-krezol)



4-metilfenol

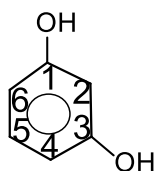
(p-krezol)

İki, üç və daha çox atomlu fenollara benzol törəməli poliollar kimi baxılır.



benzoldiol-1,2

(pirokatexin)



benzoldiol-1,3

(rezorsin)

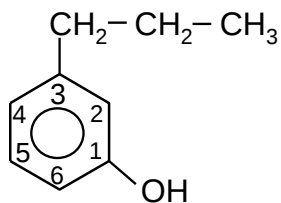


benzoldiol-1,4

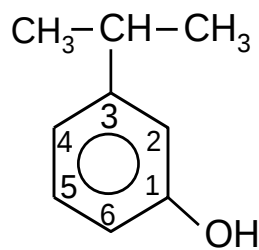
(hirdoxinon)

Trivial nomenklatura ilə fenol C_6H_5OH , daha dəqiq, onun suda məhlulu karbol turşusu adlanır. Metilfenollar krezollar adlanır (onların üç izomeri var -orto, -meta, -para).

İzomerlər. Fenollar **quruluş izomerliyinə** malikdirlər. Bu izomerlər yan zəncir izomerlərinə aiddir (yan zəncirdə 3 və daha artıq C-atomu olduqda).

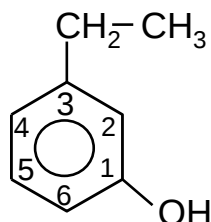


3- propilfenol

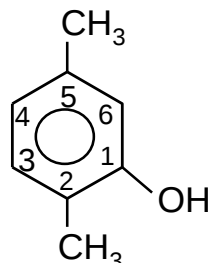


3-izopropilfenol

Yan zəncirin tərkibinə görə izomerlik (2 və daha çox C-atomu).

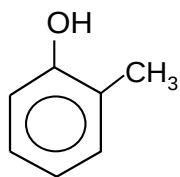


3-etilfenol

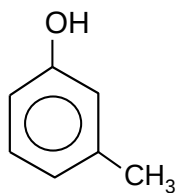


2,5-dimetilfenol

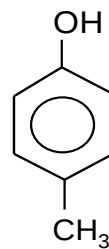
Yan zəncirin vəziyyətinə görə izomerlik



o-krezol

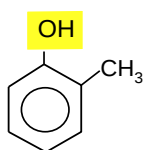


m-krezol



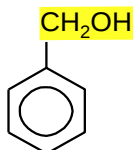
p-krezol

fenolların siniflərarası izomeri aromatik spirtlərdir. C₆H₅OH-ın siniflərarası izomeri yoxdur.



o-krezol

(fenollara aiddir)



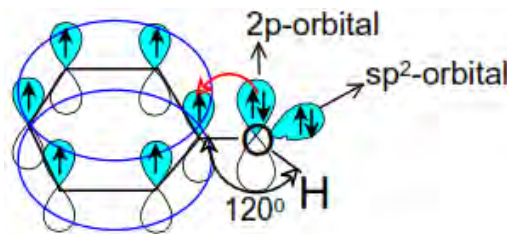
benzil spirti

(fenol deyil, aromatik spirtidir.)

III.4.2. Fenolun elektron quruluşu.

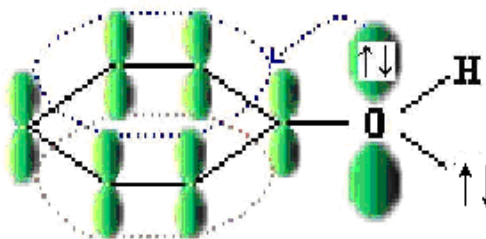
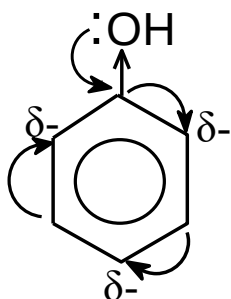
Hidroksil qrupu elektrodonor əvəzləyici (I növ) olduğundan benzol nüvəsinin orto- və para- vəziyyətində elektron sıxlığını artırır.

Fenol molekulu müstəvi quruluşludur. Fenoldakı O-atomu formal olaraq sp³-hibrid halındadır, **rehibridləşmə** prosesinə məruz qalaraq sp²-hibrid halına keçir. Buna görə də atom orbitalları C–O–H bucağı **120°**-dir, oksigen atomunun bölünməmiş bir elektron buludu benzol nüvəsinin müstəvisinə perpendikulyar yerləşir və nüvənin π-elektronları ilə qoşularaq ümumi sistemə daxil olur. Oksigenin digər bölünməmiş elektron cütü sp²-hibrid halında olur.



Bu qoşulma nəticəsində O-atomunun elektron cütü benzol nüvəsinə tərəf sıxlaşır. Bu da orto- və para- vəziyyətdə benzol nüvəsində elektron sıxlığını artırır, yəni bu vəziyyətdə elektrofiləvəzölunma reaksiyalarının baş verməsinə səbəb olur.

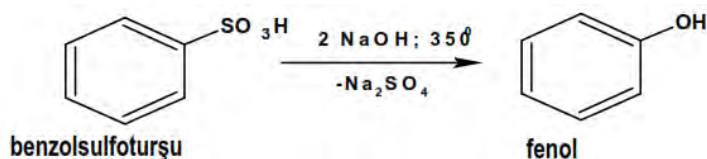
Digər tərəfdən OH-qrupunun O-atomu benzol nüvəsindən σ -rabitəsi boyunca elektronları özünə tərəf çəkərək mənfi induktiv effekt ($-I$) yaradır. Lakin fenolda oksigenin elektrodonorluğu elektroakseptor xassəsindən çox olur: $+M > -I$. Buna görə də oksigen atomunun ətrafında elektron buludunun sıxlığı azalır, O-H **rabitəsinin** polyarlığı artır. Bu da spirtlərə nisbətən fenolun turşuluq xassəsinin yüksəlməsinə səbəb olur. Müsbət mezomer ($+M$) effektin hesabına hidroksil qrupu 8 elektronlu delokallaşmış n, π - sistemi yaradır (6π -elektronlardan ibarət benzol halqası və 2 n -elektron oksigen atomu).



Beləliklə, fenol molekulunda hidroksil qrupu və benzol nüvəsi bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq benzol nüvəsi OH-qrupuna təsir edərək fenolun turşuluğunu artırır, OH-qrupun $+M$ effekti hesabına nüvədə elektrofil əvəzölunma reaksiyalarını o- və p- vəziyyətdə aktivləşdirir.

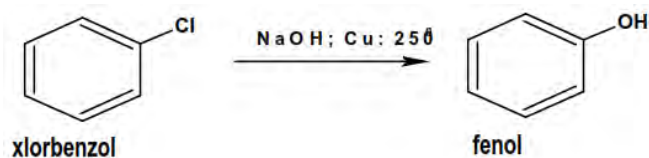
III.4.3. Alınma üsulları.

Fenol daşkömür qatranının distilləsindən ayrılır. Sintetik yolla aşağıdakı üsullarla alınır:
1. Benzolsulfoturşunun qələvi iştirakında əridilməsi:



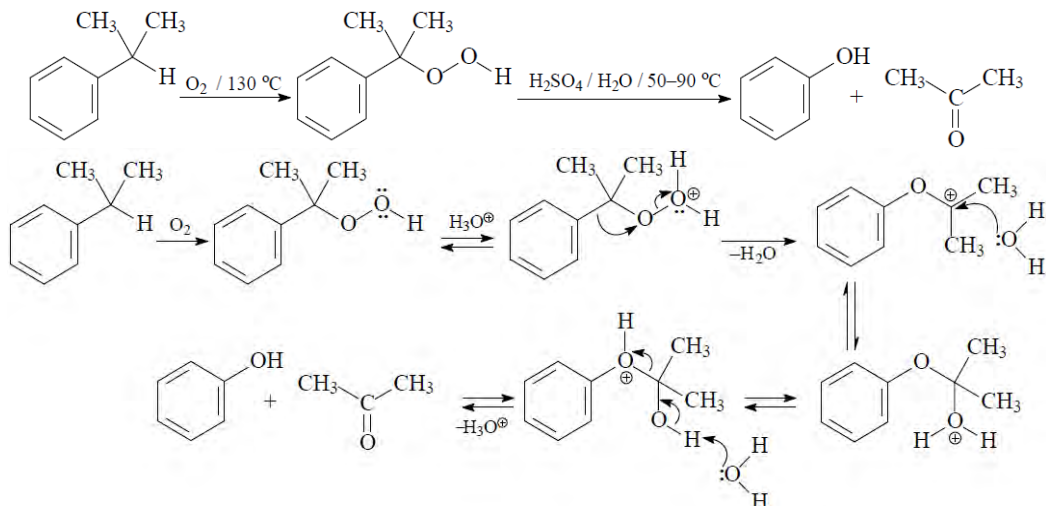
Bu üsul sənayedə geniş tətbiq olunur. Reaksiya $320-350^{\circ}\text{S}$ temperaturada aparılır. Kalium əsası istifadə olunduqda reaksiya yüksək çıxımla gedir.

2. **Halogenli törəmələrin qatı qələvi məhlulunun təsirindən hidrolizi.** Xlorbenzoldan fenolun alınması reaksiyası ayrılma- birləşmə mexanimi üzrə gedir.

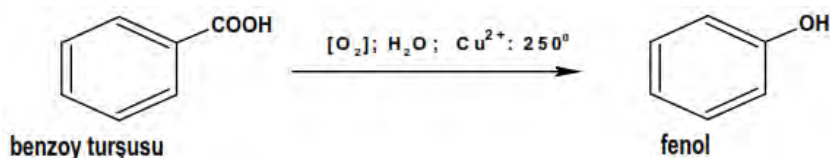


Proses mis duzlarının iştirakında gedir.

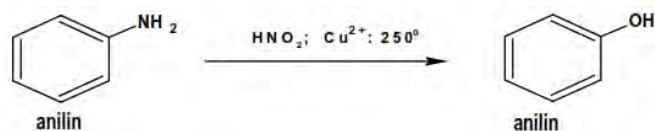
3.Hidroperoksidlərin parçalanması: izopropilbenzolun oksidləşməsindən (kumol üsulu)



4.Karbon turşularının oksidləşdirici ilə dekarboksilləşdirilməsi.Reaksiya 200-300⁰S-də,mis duzlarının iştirakında gedir:



5.Aromatik aminlərin nitrit turşusu ilə qatılıqlı təsirindən alınan diazoniym duzunun hidrolizindən:



III.4.4. Fiziki xassələri.

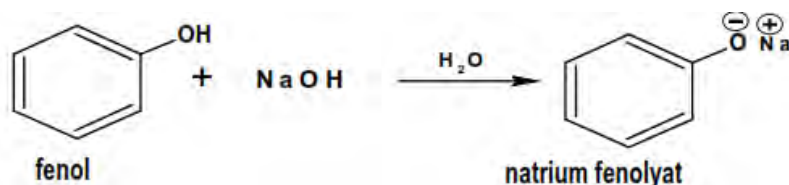
Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) – molekulyar quruluşlu, rəngsiz, xarakterik iyli, soyuq suda pis, qaynar suda ($t > 70^\circ\text{C}$) istənilən nisbətdə həllolan, normal şəraitdə üzvi həlledicilərdə - benzolda, etil spirtində, asetonda və s. yaxşı həllolan bərk maddədir. $t_{\text{ərimə}} = 41^\circ\text{C}$. Bakterisid, qıcıqlandırıcı, yandırıcı xassəyə malikdir. Cərrahiyədə ilk antiseptik maddə kimi tətbiq olunurdu. **Fenol zəhərdir** (hal-hazırda tibdə tətbiq olunmur).

III.4.5. Kimyavi xassələri.

Fenolun kimyəvi xassələrini onun molekulunda olan iki aktiv mərkəz: -OH funksional qrup və C_6H_5 - (fenil) karbohidrogen radikalı müəyyən edir. Reaksiyalar əsasən O – H rabitəsində və C (sp^2)-H rabitəsində benzol nüvəsinin orto- və para- vəziyyətlərdəki H-atomunun ayrılması hesabına gedir.

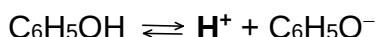
1.Turşuluq xassəsi.

Fenol su və spirtdən qüvvətli, karbonat turşusundan isə zəif turşudur. Buna görə də fenollar qələvilərin suda məhlulu ilə qarşılıqlı təsirində olduqda fenolyatlar əmələ gətirir :



Müəyyən olunmuşdur ki, elektronodonor əvəzləyicilər para- və orto-vəziyyətdə fenolun turşuluq xassəsini azaldır. Elektronəakseptor əvəzləyicilər isə para- və orto- vəziyyətdə turşuluğu artırır. Bu baxımdan 2,4,6-trinitrofenol turşu xassəsili birləşmədir. Buna görə də bu birləşmə pikrin turşusu adlanır. (səh.166)

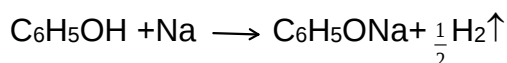
Spirlərdən fərqli olaraq fenol suda məhlulda dissosiasiya edərək kation olaraq H^+ və anion $C_6H_5O^-$ (turşu qalığı fenolyat) ionları ayrılır.



Buna görə də fenol **karbol turşusu** adlanır. Karbol turşusu hətta karbonat turşusundan da zəif turşudur.

Biratomlu spirt < çoxatomlu spirt < fenol < H_2CO_3 - turşuluq xassələrinin artma sırası

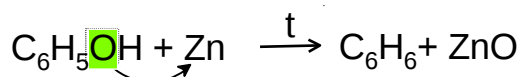
Fenol qələvi metallarla qarşılıqlı təsirdə olur.



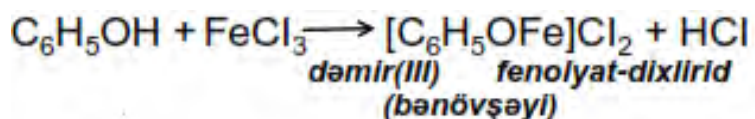
Fenolyatlar alkoqolyatlardan fərqli olaraq suda həll olmur. Lakin zəif turşunun duzu olduğu üçün hidroliz olunur. Fenol zəif turşu olduğu üçün digər turşular fenolyatlardan onu sıxışdırıb çıxarır.



Fenolun Zn metalı ilə qarşılıqlı təsiri zamanı benzol və ZnO alınır (benzolun laboratoriyada alınma üsulu):

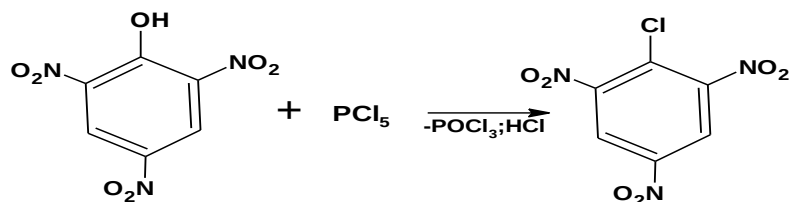


Spirlərdən fərqli olaraq fenol hidrogenhalogenidlərlə və üzvi karbon turşuları ilə reaksiyaya daxil olmur. Fenolun keyfiyyət (təyini) reaksiyası dəmir (III)-xloridlə bənövşəyi rəngin alınmasına əsaslanır.

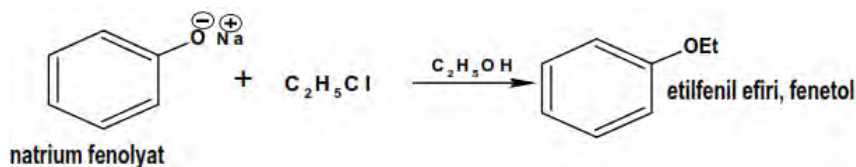


Bu reaksiya zamanı kompleks duz alınır.

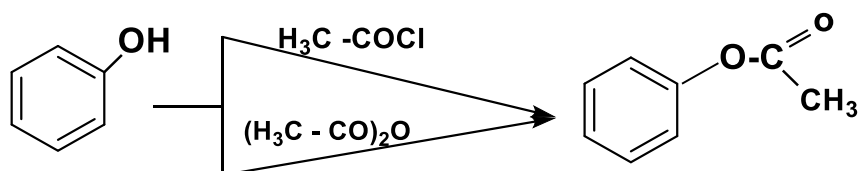
Aktivləşdirilmiş fenollarda C-O rabitəsinin qırılmasına misal olaraq, 2,4,6-trinitrofenol molekulunda hidroksil qrupunun halogen atomu ilə nukleofil əvəzləmə reaksiyasını göstərmək olar. Reaksiya “birləşmə-ayırılma” mexanizmi üzrə baş verir:



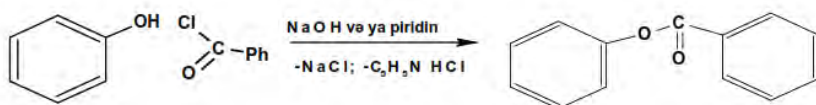
O-alkilləşmə. Fenolun alkilhalogenidlərlə alkilləşmə zamanı adətən fenolyat natriumdan istifadə olunur:



O-asilləşmə. Fenolun turşuluq xassəsi onun karbon turşusunun anhidridi və xlor anhidridlərlə reaksiyası zamanı müsbət pol oynayır:



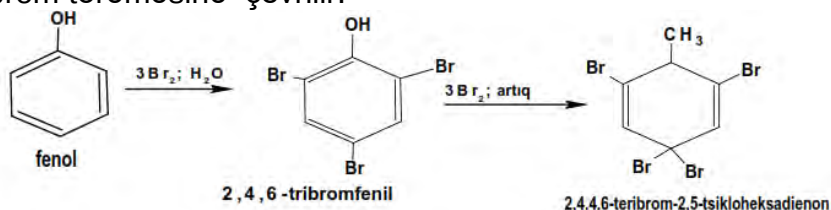
Fenol fenolyat formada benzoy turşusunun xlor anhidridi ilə asilləşmə reaksiyasına daxil olur.



Əvəzetmə reaksiyası

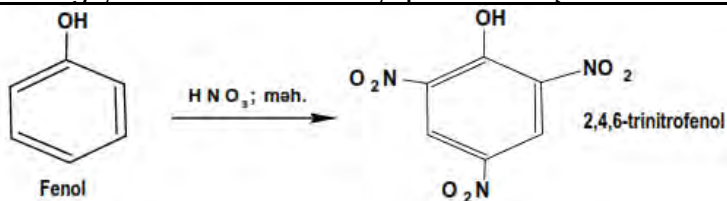
Benzol və onun homoloqlarından fərqli olaraq, fenol adi şəraitdə və katalizatorsuz bromlu suyu rəngsizləşdirir (keyfiyyət reaksiyası)

Halogenlər fenol ilə katalizatorsuz reaksiyaya girirlər. Fenol bromlu su ilə adi şəraitdə reaksiyaya daxil olaraq monobromlaşma mərhələsində dayanmadan birbaşa 2,4,6-tribromfenol alınır, sonra tetrabrom törəməsinə çevrilir:

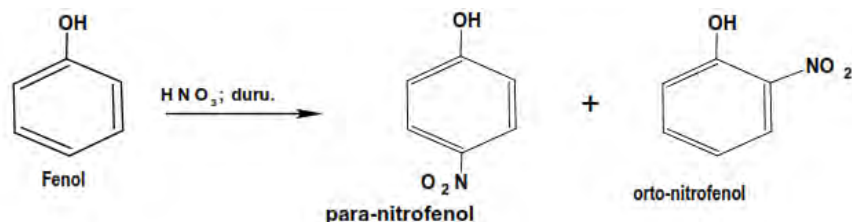


Analogi olaraq fenol qatı nitrat turşusu ilə də trinitrofenola (pikrin turşusu) çevrilir:

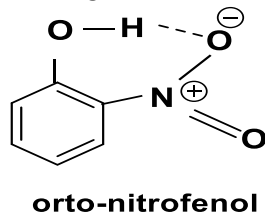
Pikrin turşusu – sarı rəngli, kristallik maddədir, qüvvətli turşu xassəlidir, partlayıcı maddədir.



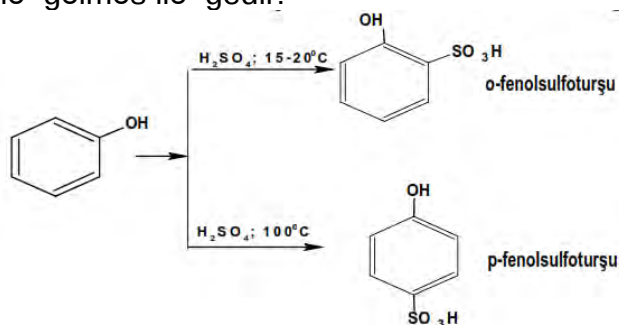
Fenola otaq temperaturunda duru nitrat turşusu ilə təsir etdikdə para- və orto-mononitrofenolların qarışığı alınır :



Alınan iki izomer maddələrin xassələri kifayət qədər fərqlidir: *orto*-nitrofenol *para*-izomerdən fərqli olaraq suda həll olmur, aşağı temperaturada qaynayır və su buxarı ilə qovulur. Bu da *orto*-nitrofenolda molekul daxili hidrogen rabitəsinin olmasına görədir:

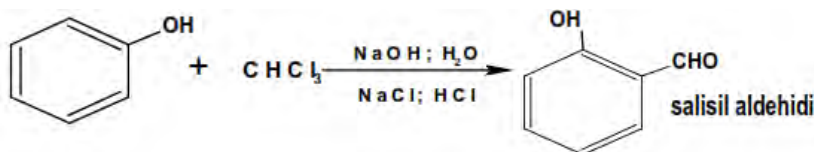


Fenol üçün *orto*-vəziyyətdə yönəldicinin elektrofil əvəzlənməsi xarakterikdir. Fenolun sulfolaşması 15-20°C temperaturada *orto*-fenolsulfoturşunun, 100°C-də isə *para*-fenolsulfoturşunun əmələ gəlməsi ilə gedir:



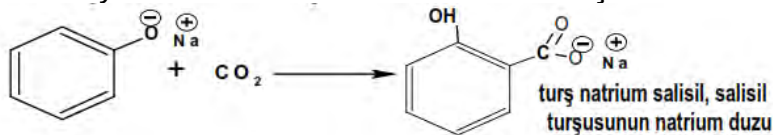
Reaksiya şəraitinin fərqliliyi bir daha onu təsdiq edir ki, *orto*-fenolsulfoturşun alınması kinetik nəzarətin, *para*-fenolsulfoturşunun alınması isə termodinamik nəzarətin məhsuludur.

Reymer-Timan reaksiyası: Fenol xloroformun qələvi məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda salisil aldehydi alınır:



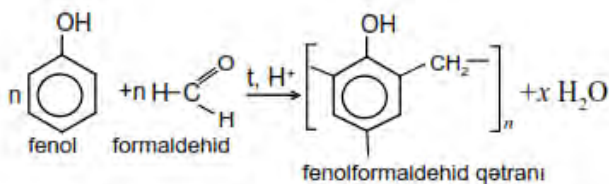
Kolbe-Şmitt reaksiyası:

Quru natrium fenolyata CO_2 ilə təsir etdikdə salisil turşusunun duzu alınır:



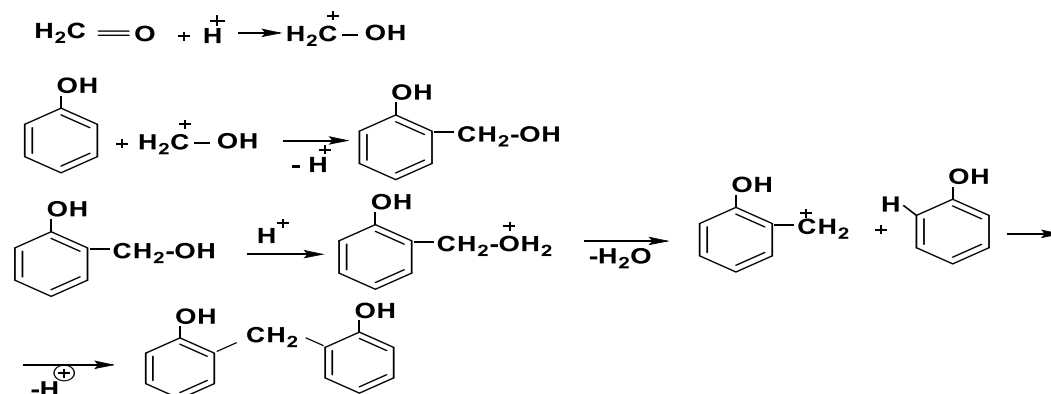
Fenolformaldehid qatranının əmələ gəlməsi.

Fenol formaldehidlə turşu və ya əsasın iştirakında müxtəlif quruluşlu irimolekullu birləşmə (polimer) – fenolformaldehid qatranı əmələ gətirir.



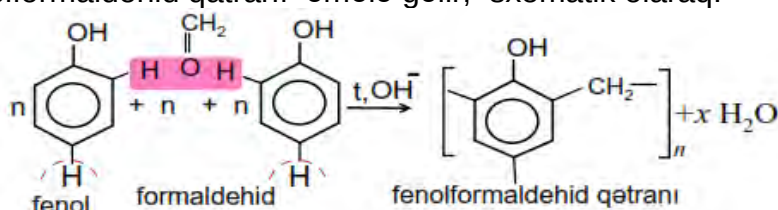
əvvəl fenolspirti əmələ gəlir.

Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi ehtimal olunur:



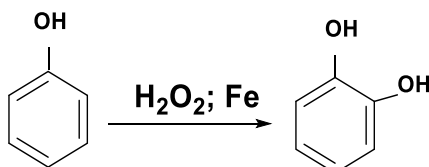
Aşağı temperaturda orto-vəziyyətdə əvəzləmə gedərək, xətti quruluşlu polimer alınır

Yüksək temperaturda isə para-əvəzləmə gedərək şaxəli quruluşlu tikilmiş polimerlər alınır. Beləliklə, fenolformaldehid qatranı əmələ gəlir, sxematik olaraq:

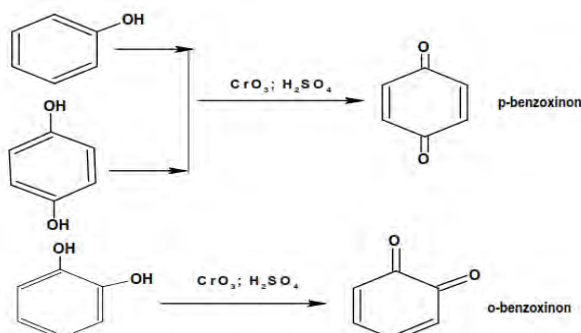


Polietilen, polipropilen, polistirol və kauçuklardan fərqli olaraq fenolformaldehid qatranının əmələ gəlməsi zamanı kiçik molekullu qeyri-üzvi birləşmə (su) alınır. Bu tip reaksiyalar polimerləşmə deyil, polikondensləşmə reaksiyaları adlanır.

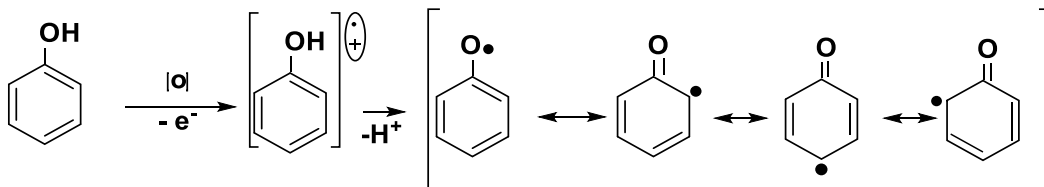
Oksidləşmə reaksiyası. Fenolun hidrogenperoksidlə Fe katalizatoru iştirakında oksidləşməsindən pirokatakxin alınır:



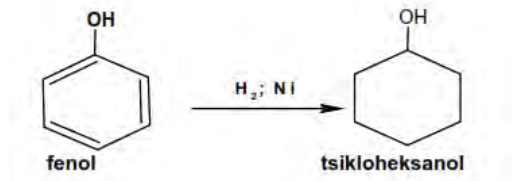
Fenol və hidroxinona xromat turşusu ilə təsir etdikdə *p*-benzoxinon, pirokatakxindən isə *o*-benzoxinon alınır. Fenolların oksidləşmə prosesinin çətin olmasına baxmayaraq, reaksiyanın mexanizmi bir neçə mərhələli olduğu ehtimal olunur. İlkin mərhələdə birelektronlu kecid reallaşır. Sonra isə protonun ayrılması hesabına fenoksil radikalı əmələ gəlir.



Oksidləşmə reaksiyasının mexanizmi oksigen atomuna nəzərən pezonans stabilləşmiş radikallardan asılıdır.



Reduksiya reaksiyası. Fenolun karalitik hidrogenləşmə məhsulu tsikloheksanoldur:

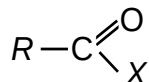


III.4.6. Fenolun tətbiqi.

Fenolformaldehid qatranının, plastik kütlənin, boyaqların, dərman maddələrinin, partlayıcı maddələrin (trinikrofenolpikrin turşusu), kapron (aralıq məhsul - kaprolaktam), adipin turşusu, antioksidləşdirici aşqarların, yuyucu maddələrin, yanıqların müalicəsi üçün dərmanların hazırlanmasında geniş istifadə olunur.

FƏSİL-IV. KARBONİLLİ BİRLƏŞMƏLƏR

Molekulunda $>C=O$ (**karbonil və ya oksi-**) qrup olan üzvi maddələrə karbonilli birləşmələr deyilir. Aldehid və ketonlar karbonilli üzvi birləşmələrə aiddir. Karbonilli birləşmələrin



ümumi formulu:

X-əvəzləyicisinin tipindən asılı olaraq bu birləşmələrin təsnifatı aşağıdakı kimidir.

Aldehidlərdə

$X = H$

Ketonlarda

$X = R, R'$

Karbon turşularında

$X = OH$

Karbon turşuların törəmələrində

$X = OR, NH_2, NHR, Hal$ və s.

IV.1. Aldehd

Aldehidlər – molekulunda karbohidrogen (və ya H) radikalı ilə birləşmiş funksional karbinil qrupu saxlayan üzvi maddələrdir. [latınca al(cohol) dehyd(rogenatum) — alkoqol (spirt), dehidrogenləşmə, yəni hidrogenini itirmiş]. Aldehidlərin tərkibinə daxil olan **-CHO** qrupu **aldehid qrupu** (formil qrupu) adlanır.

Aldehid qrupuna birləşən karbohidrogen radikalının tipindən asılı olaraq, aldehidlər doymuş, doymamış və aromatik xarakterli olurlar.

Doymuş aldehidlərin ümumi formul H-atomu olur).

formulu $n \geq 0$ (əgər $n=0$ olarsa radikal

Üzvi maddədə karbonil qrupuna iki eyni və ya müxtəlif karbohidrogen radikalı birləşsə bu tip maddələrə ketonlar deyilir.

Doymuş ketonların ümumi formulu

$C_nH_{2n+1}-C(=O)-C_mH_{2m+1}$ $n \neq m; n, m \geq 1$ və ya $n=m$ və

ya $R-C(=O)-R'$ yazılır.

Doymuş aldehid və ketonlar siniflərarası izomerdir. Onların ümumi formulunu aşağıdakı kimi də göstərmək olar $C_nH_{2n}O$, $n = m + 1$.

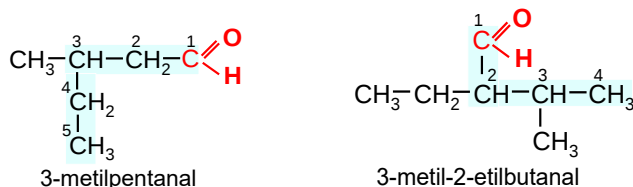
Doymuş aldehyd və ketonların molekulunda bir π -rabitəsi var, qalan rabitələr isə σ -rabitələridir.



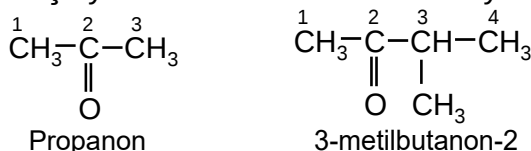
IV.1.1.Nomenklaturası və izomerliyi .

Beynəlxalq (sistematik) nomenklaturaya əsasən funksional aldehyd qrupunun şəkilçisi –al, funksional keton qrupunun şəkilçisi isə –on qəbul olunur.

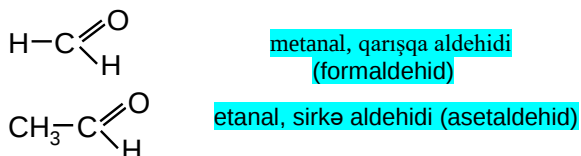
Aldehydlərin adlandırılması üçün ilk növbədə aldehyd qrupunun da daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir, aldehyd qrupundakı karbon atomundan başlayaraq karbon zənciri nömrələnir və radikalların yeri göstərilir. Əsas zənciri əmələ gətirən alkanın sonuna –al şəkilçisi əlavə olunur. Aldehyd qrupunun zəncirdəki nömrəsi deyilmi. Ona görə ki, bu qrup bütün hallarda birinci olur.



Ketonların adlandırılması üçün ilk növbədə keton qrupunun daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir, nömrələnmə keton qrupunun yaxın olduğu tərəfdən başlanır, sonra radikalların yeri göstərilir, karbon atomlarının sayına uyğun olan alkanın adının sonuna –on. Əlavə olunmaqla keton qrupunun birləşdiyi karbonun sıra nömrəsi deyilir.

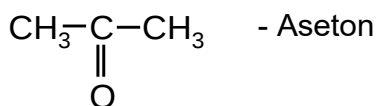


Tarixi (trivial) adlandırmada aldehydin oksidləşməsindən alman turşunun tarixi adının sonuna aldehyd sözü əlavə olunur.



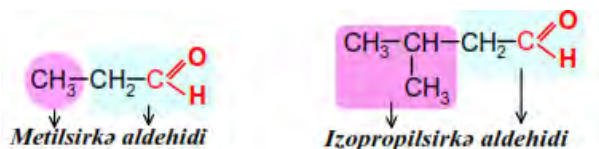
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	propanal, propion aldehydi
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	butanal, yağ aldehydi
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$	pentanal, valerian aldehydi
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CHO}$	heksanal, kapron aldehydi
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHO}$	heptanal, enant aldehydi

Trivial adlanma ilə ketonların ilkin nümayəndəsinə aseton deyilir.



Səmərəli (rasional) üsulla aldehydlər iki variantda adlandırılır.

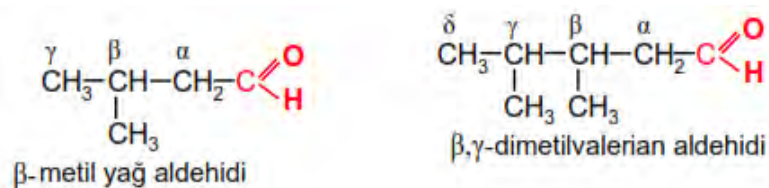
1-variant: Aldehydlərə sirkə aldehydinin törəməsi kimi baxılır.



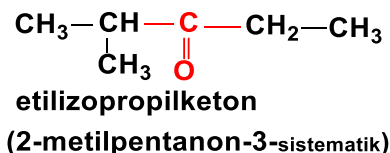
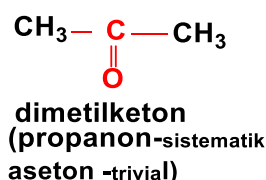
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$
Etilsirkəaldehydi

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$
propilsirkəaldehydi

2-variant: Şaxələnməmiş aldehidlərdə əsas zəncirdəki karbon atomları yunan hərfləri α , β , γ , δ , ϵ , ω -ilə göstərilir. Bu halda aldehid qrupundakı karbon atomuna birləşən karbon α - vəziyyətindəki karbon hesab olunur. Əsas zənciri əmələ gətirən karbohidrogen radikalına uyğun gələn aldehidin adı rasional adla deyilir (karbon turşusuna uyğun).

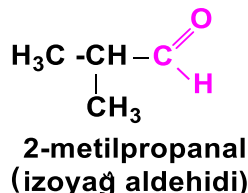
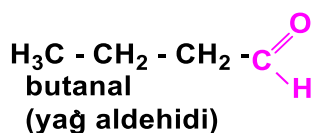


Ketonların rasional (səmərəli) üsulla adlandırılmasında isə karbonil qrupuna birləşən radikalların adı deyilir (kiçikdən $\rightarrow$ böyüyə), sonra keton sözü əlavə olunur.

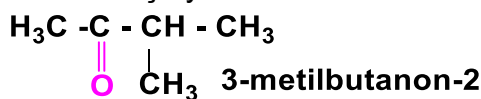
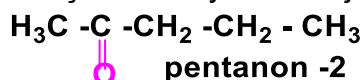


Doymuş aldehid və ketonların izomerliyi.

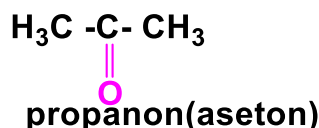
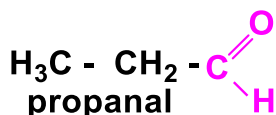
Aldehidlərdə quruluş izomerliyi homoloji sırada C_4 -dən başlayır.



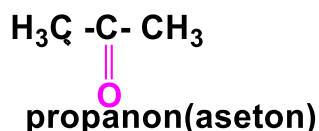
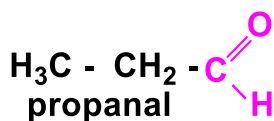
Ketonlarda quruluş izomerliyi homoloji sırada C_5 -dən başlayır.



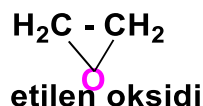
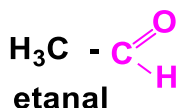
Aldehidlərin siniflərarası izomeri ketonlardır. Homoloji sırada C_5 -dən başlayır.



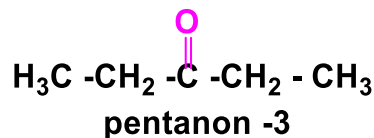
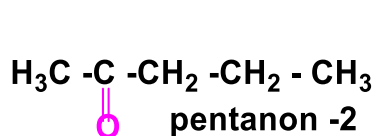
Aldehid və ketonlar doymamış spirtlərlə və sadə efirlərlə siniflərarası izomerə malikdirlər.



Aldehidlər tsiklik oksidlərlə də(epoksidlərlə) izomerdirlər.

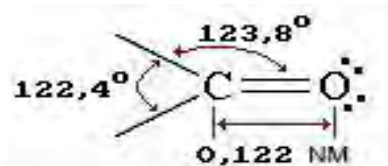


Aldehidlərdən fərqli olaraq ketonda karbonil qrupunun zəncirdə vəziyyətinə görə izomerlik mövcuddur.

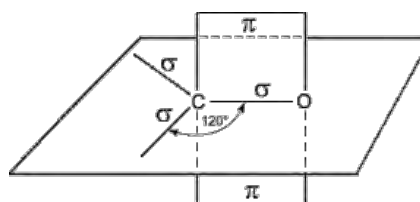
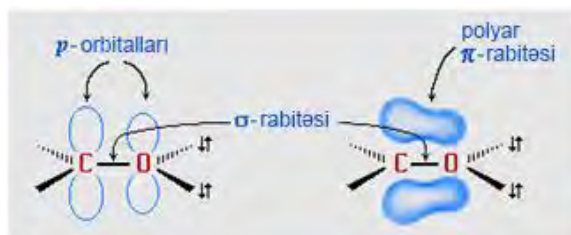


IV.1.2. Karbonil qrupunun quruluşu $>\text{C}=\text{O}$.

Aldehid və ketonların xassələri karbonil qrupunun quruluşundan asılı olaraq müəyyən olunur $>\text{C}=\text{O}$. Karbonil qrupundakı karbon atomu sp^2 -hibrid halındadır, sp^2 -hibrid orbitallı karbon atomu 3 σ -rabitəsi əmələ gətirir. Bunlardan biri C–O rabitəsidir. Bu rabitələr bir-biri ilə 120° bucaq altında bir müstəvi üzərində yerləşir.

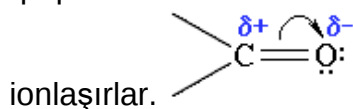


π -Rabitəsi karbon və oksigenin p-elektron buludlarının örtülməsi hesabına yaranır.

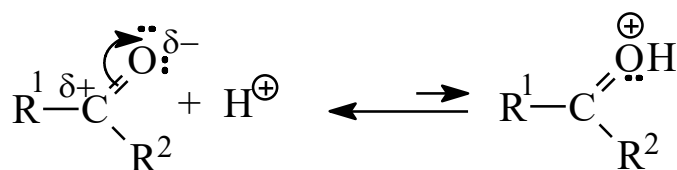


karbonil qrupunun quruluşunun sxemi

$\text{C}=\text{O}$ rabitəsinin polyarlığı çoxdur. Onun dipol momenti (**2,6-2,8D (debay)**) spirt molekulundakı $\text{C}-\text{O}$ (**0,70D**) rabitəsindən yüksəkdir. $\text{C}=\text{O}$ rabitəsindəki π -rabitəsinin elektronları elektromənfiliyi yüksək olan oksigen atomuna tərəf yerdəyişməsi nəticəsində karbonil qrupundakı karbon atomu qismən müsbət oksigen atomu isə qismən mənfi yüklənərək



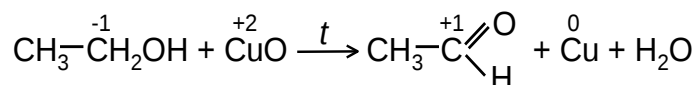
Buna görə də kimyavi reaksiyalar zamanı karbon atomuna nukleofil, oksigen atomuna isə elektrofil reagentlər (o cümlədən H^+) həmlə edir. Aldehid və ketonlar turş mühitdə protonlaşaraq oksonium kationu əmələ gətirir.



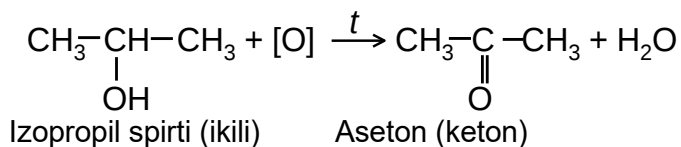
Aldehid və ketonlarda baş verən bu tip polyarlaşma onların fiziki və kimyavi xassələrinə təsir edir.

IV.1.3. Aldehid və ketonların alınma üsulları.

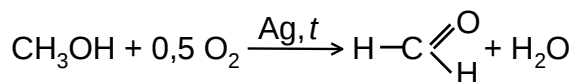
Laboratoriya üsulları. Aldehidlər birli spirtlərin oksidləşməsindən alınır (bax Spirt mövzusunə). Oksidləşdirici kimi CuO , H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ və ya müxtəlif katalizatorlar (Cu , Ag) iştirakında O_2 ilə. Bu metod həm də sənayedə istifadə olunur.



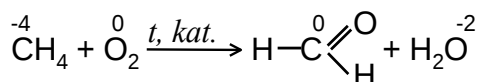
İkili spirtlərin oksidləşməsindən ketonlar əmələ gəlir.



Sənaye üsulları. Sənayedə formaldehidi əsasən metanolun oksidləşməsindən alırlar. Bu metod həm də laboratoriya üsuluna aiddir.



Metanalı həm də CH₄-ün müxtəlif katalizatorlar iştirakında oksidləşməsindən də almaq olar (bax Alkan).



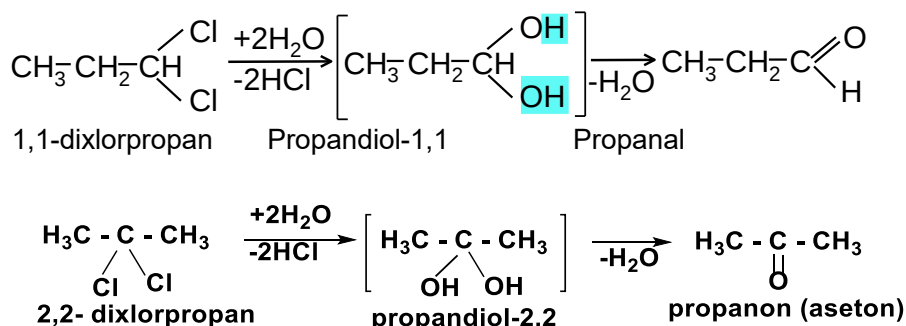
Aldehid və ketonlar spirtlərin dehidrogenləşməsindən alınır. Katalizator kimi Cu və Ag tozu və Cr və ya Zn birləşmələrindən istifadə olunur..



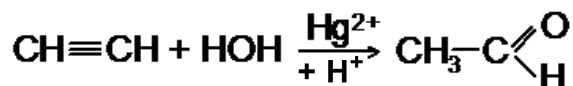
Bu üsul karbonilli birləşmələrin, əsasən də aldehidlərin əlavə oksidləşmə məhsulu alınmadan sintezinə imkan verir.

Karbohidrogenlərin heminal dihalogenli törəmələrinin hidrolizi.

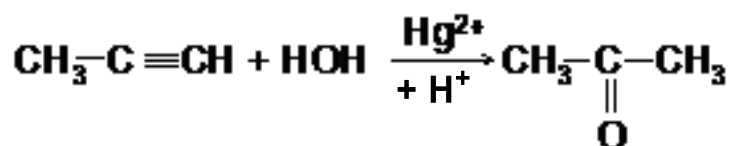
Heminal dihalogenalkanlara qələvi və turş mühitdə su ilə təsir etdikdə hidroliz bir karbon atomunda iki hidroksil qrupu olan davamsız ikiatomlu spirtin alınması ilə gedir ki, bu zaman bir molekul su ayrılır və davamlı karbonilli birləşmə əmələ gəlir (Erlenmeyer qaydası). Əgər hər iki halogen birli karbon atomundadırsa, onda aldehid, ikili karbon atomuna birləşibse ketonlar əmələ gəlir.

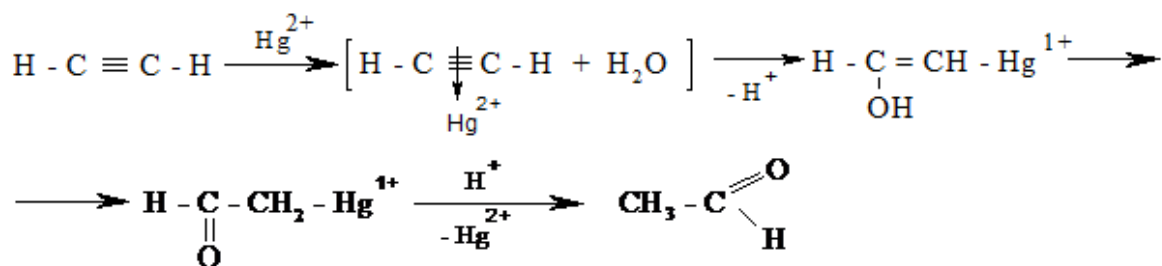


Alkinlərin hidratlaşması: Alkinlər turş mühitdə cıvənin (II) duzlarının iştirakında hidroliz olunaraq karbonilli birləşmə əmələ gətirir (Kuçerov reaksiyası). Bu zaman yalnız asetilenin hidratlaşmasından sirkə aldehidi alınır.



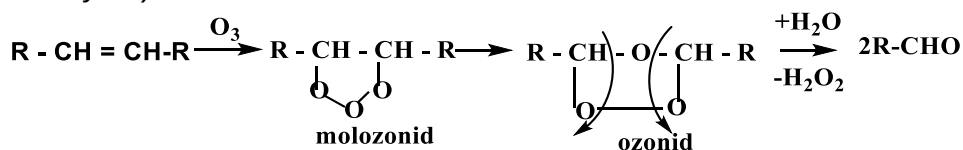
Digər alkinlərin hidratlaşmasından ketonlar alınır.



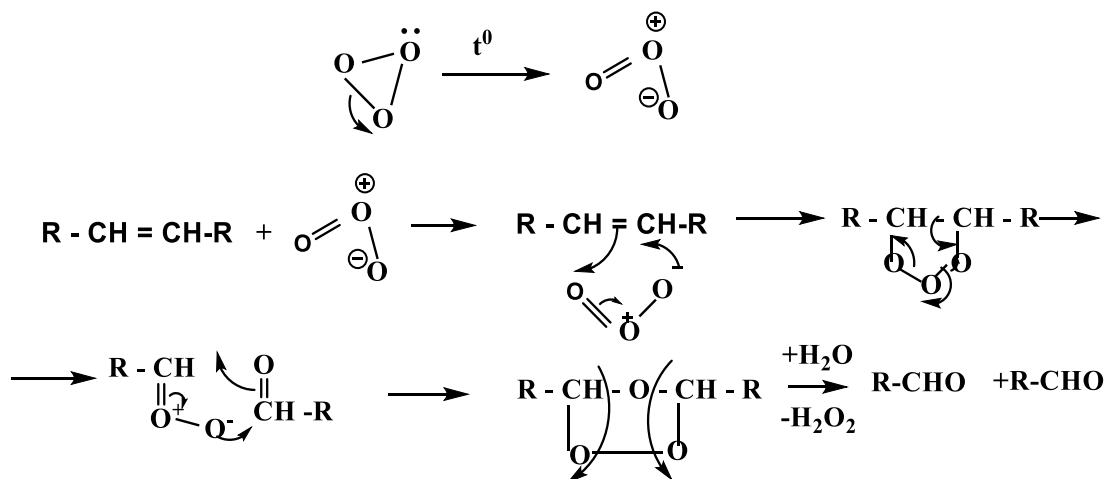


Asetilenin homologlarının Kuçerov reaksiyası üzrə hidratlaşması Markovnikov qaydası ilə gedərək ketonlar alınır.

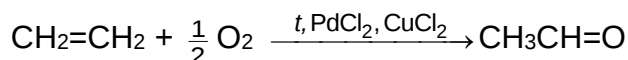
Alkenlərin ozonlaşması: Alkenlərin ozonlaşması (ozonun alkenə birləşməsi) və sonrakı mərhələdə ozonidlərin parçalanması nəticəsində aldehir və ketonların alınması çox əlverişli metod hesab olunur, həm də bununla ilkin karbohidrogenin quruluşu müəyyənləşdirilir. (Qarries reaksiyası):



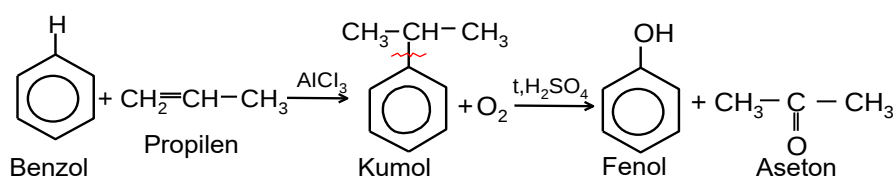
Reaksiyanın sxemini aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



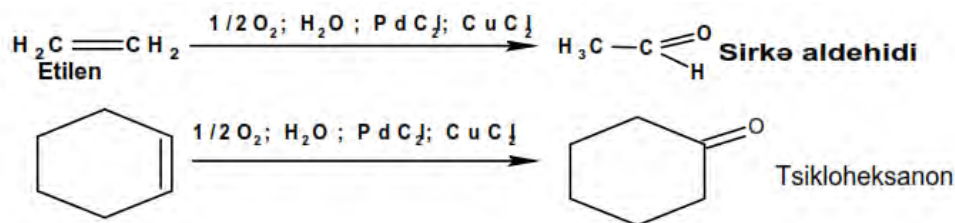
Kuçerov reaksiyasında katalizator kimi zəhərli maddə olan civə duzlarından istifadə olunduğundan, hal-hazırda asetaldehidi etilenin Pd, Cu və Fe duzlarının suda məhlulundan keçirdərək havanın oksigeni ilə oksidləşdirdikdə alırlar.



Aseton benzolun propilenlə alkilləşmə məhsulu olan kumolun katalitik oksidləşməsindən alınır.

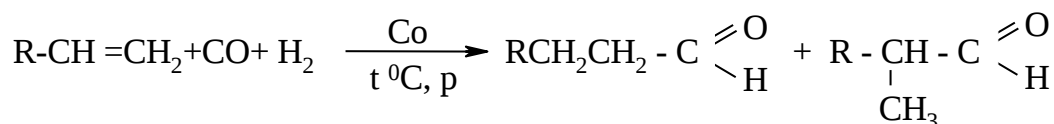


Alkenlərin oksidləşməsi : Sirkə aldehidinin iqtisadi əhəmiyyətli alınma üsuludur.

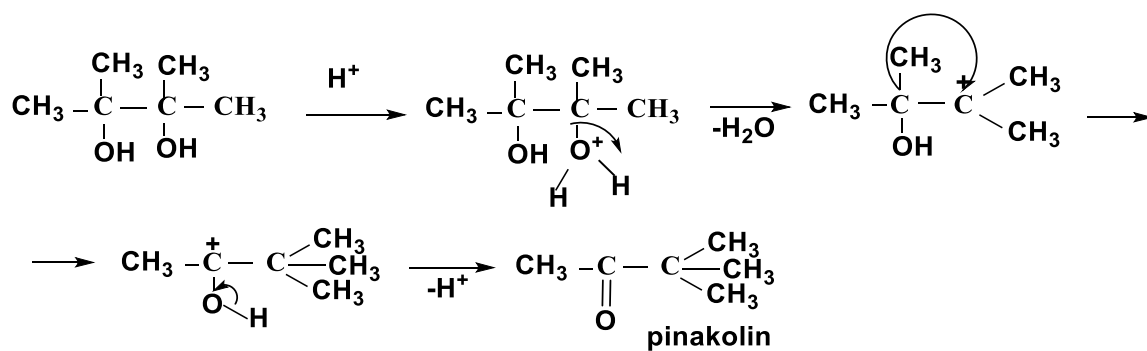


Oksosintez reaksiyası və ya alkenlərin hidrokarboksilləşməsi .

Aldehidlər sənayedə alkenlərin kobalt və nikel və ya digər homogen metalkompleks katalizatorların iştirakıda karbon monooksid və hidrogenlə birbaşa birləşməsi ilə alınır (150° S-də, 100-200 atm.) Reppe reaksiyası.

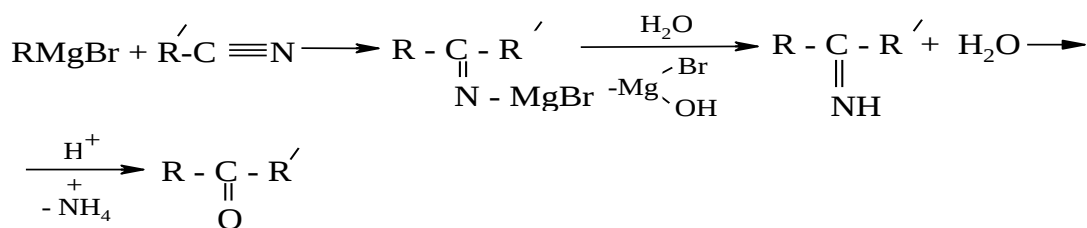
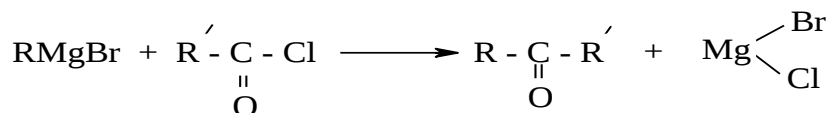
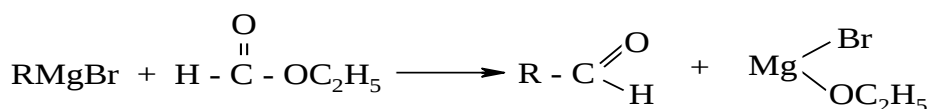
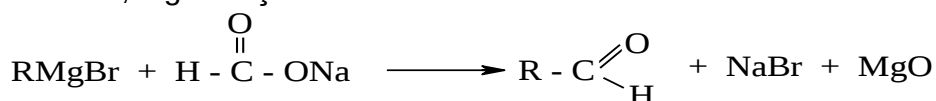


Pinakolin sintezi (α-qlikol perequruplaşması) .



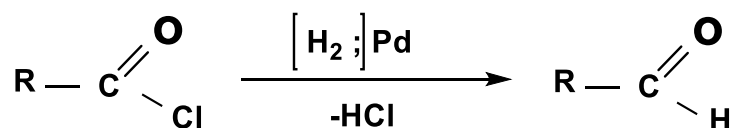
Müxtəlif sinif üzvi birləşmələrin Qrinyar reaktivi ilə reaksiyası

Qarışqa turşusunun törəmələrinə aşağı temperaturda maqnezium üzvi birləşmələrlə təsir etdikdə aldehyd, digər turşuların törəmələrindən isə ketonlar alınır.



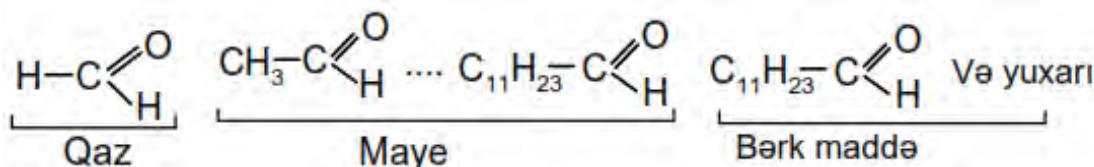
Karbon turşularının xloranhidridlərinin reduksiyası

Alifatik və aromatik aldehidlər karbon turşularının xloranhidridlərinin reduksiyasından alınır (**Rezenmyd-Zaytsev reasiyası**):



IV.1.4. Aldehid və ketonların fiziki xassələri.

Aldehidlərin ilkin nümayəndəsi olan metanal – rəngsiz, kəskin iyli və zəhərli qazdır. C₂-C₁₁- maye, C₁₂ və daha çox C-atomu olanlar bərk maddədir.



Qazdan bərkə doğru qaynama temperaturu artır

Aldehid və ketonların molekulunda hidrogen rabitəsi əmələ gətirən hidrogen atomu olmadığından karbon atomlarının sayı eyni olan aldehid və spirtlərin qaynama temperaturları fərqlidir. Aldehidlərin qaynama temperaturu müvafiq spirtlərdən aşağıdır. Lakin həmin sayda karbon atomu olan karbohidrogenlərdən yüksəkdir. Çünki aldehidlərdə polyarlıq yüksəkdir.

$$t_{\text{qay}}(\text{karbohidrogen}) < t_{\text{qay}}(\text{aldehid}) < t_{\text{qay}}(\text{spirt})$$

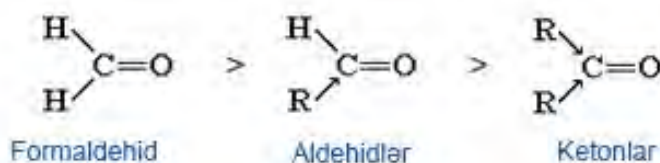
Homoloji sıranın ilkin nümayəndələri suda yaxşı həll olur. Bu da su molekulunun hidrogen atomu ilə karbonildəki oksigen atomu arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi ilə izah oluna bilər.

Formaldehidin su ilə 40 %-li məhlulu formalin adlanır və dezinfeksiyaedici kimi və anatomik preparatların konservləşdirilməsində istifadə olunur.

Molyar kütlə artdıqca suda həllolması azalır, t_{qay} artır.

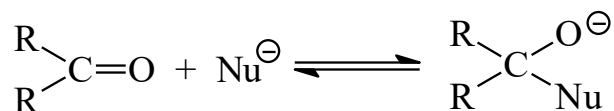
IV.1.5. Aldehid və ketonların kimyəvi xassələri.

Aldehidlər ketonlara nisbətən daha çox reaksiyaqabildir. Aldehidlər üçün karbonil qrupuna birləşmə, oksidləşmə reaksiyaları xarakterikdir. Aldehid və ketonların birləşmə reaksiyalarının reaksiyaqabilliyi aşağıdakı sıra üzrə azlır.



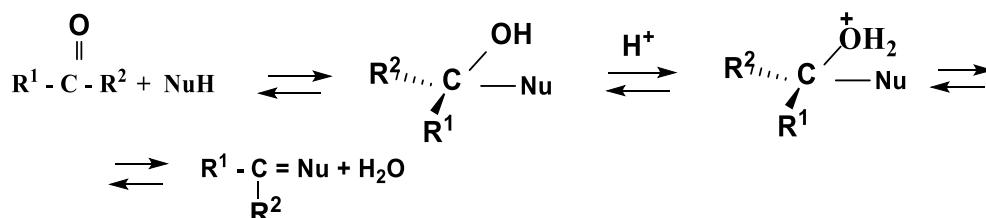
Həm də onlar üçün polimerləşmə və kondensləşmə reaksiyaları xarakterikdir.

Aldehid və ketonlarda $\text{C}=\text{O}$ rabitəsinin yüksək polyar olması onların müxtəlif birləşmə reaksiyalarına daxil olmasına səbəb olur. Buna görə də aldehid və ketonların daxil olduğu birləşmə reaksiyalarının sayı ikiqat, üçqat rabitəli alken və alkinlərə nisbətən daha çoxdur. Bildiyimiz kimi alken və alkinlər üçün elektrofil birləşmə reaksiyaları xarakterikdir, aldehid və ketonlar isə nukleofil birləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Nukleofil agent karbonil qrupunun karbon atomuna həmlə edərək onu sp^2 -dən sp^3 -hibrid halına keçirərək tetraiderik intermediant əmələ gətirir.

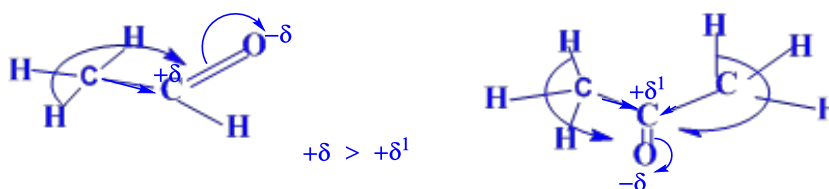


Nukleofil agent neytral molekul (ammonyak, birli və ikili aminlər, su, spirt, tiol, hidrazin, hidroksilamin və.s) və ya anionlar (**CN⁻**, **NaSO₃⁻**; **karbanion və.s**) ola bilər. Nukleofil agentin karbonil qrupuna birləşməsi dönər prosesdir. Müstəsna olaraq, karbonil qrupunun kompleks hidridlərin (**LiAlH₄**; **NaBH₄**; **LiBH₄**) köməyi ilə birli və ikili spirtlərə reduksiyası, eyni zamanda metalüzvi birləşmələrin birləşməsi reaksiyaları dönməyən olur. Karbonil qrupuna birləşmə reaksiyaları dönərliyinə görə iki tipə bölünür. Onlardan biri tetraiderik anion intermediantının oksigen atomu protanlaşaraq son məhsulu əmələ gətirir. Bu tip proseslərə asetal, ketal, tioasetal, tioketral, sianhidrinlərin əmələ gəlməsi və enalyat-ionların birləşməsini aid etmək olar.

İkinci tip nukleofil birləşmə reaksiyaları zamanı karbonil qrupunun karbonu ilə nukleofil agent arasında ikiqat rabitə əmələ gəlir. Bu tip birləşmə reaksiyalarına birli və ikili aminlər, hidroksilamin, semikarbazid, hidrazin və onun törəmələri aiddir. Hər iki tip üçün ümumi olaraq aşağıdakını yazaq:



Aldehidlərə nukleofil reagentlərin birləşmə reaksiyası ketonlara nisbətən daha yüksəkdir. Buda aldehidlərdə karbonil qrupunun daha yüksək elektrofil xarakterli olması ilə izah olunur. Aldehidlərin yüksək reaksiya qabiliyyətli olmasının başqa səbəbi, onlarda nukleofil həmlə zamanı fəza çətinliyinin ketona nisbətən az olmamasıdır. Ketonlardakı isə iki alkil qrupları tetraedrik birləşmə məhsulunun əmələ gəlməsi zamanı fəza çətinliyi yaradır.



Lakin , bu aldehid və ketonların reaksiya qabiliyyətlərinin fərqli olmasını tam izah etmir. Digər səbəb, ketonların aldehidlərə nisbətən daha yüksək termodinamiki yüksək olmasıdır. Cədvəldə aldehid və ketonların bəzi izomerlərinin əmələgəlmə istiliyi verilmişdir.

Bəzi aldehid və ketonları əmələgəlmə istiliyi

Aldehid	H ⁰ /kkal/mol.25°C qaz fazada	Keton	H ⁰ /kkal/mol 25 °C qaz fazada
HCHO	-26,0		
CH ₃ CHO	-39,7		
CH ₃ CH ₂ CHO	-45,5	CH ₃ COCH ₃	-51/9

Cədvəldən göründüyü kimi, ketonlar uyğun aldehidlərdən 7-9 kkal/mol termiki stabildir.

$$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{t,p, \text{ kat.}} \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$$

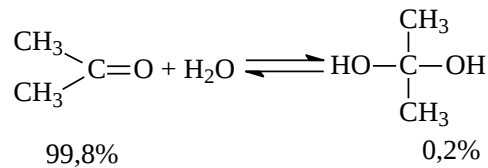
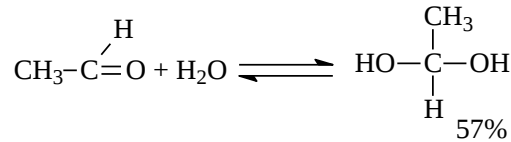
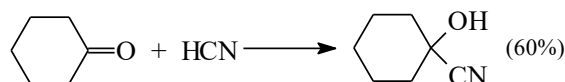
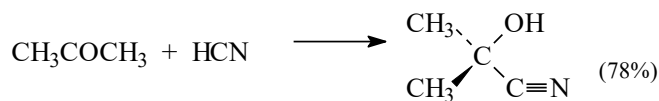
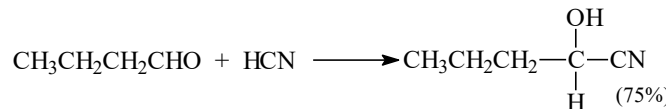
aldehid birli spirt

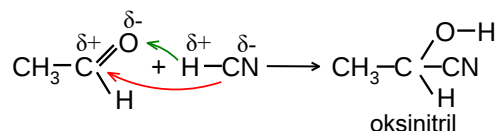
$$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{t,p, \text{ kat.}} \text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$$

keton ikili spirt

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O}^+-\text{C}-\text{O}^- \\ | \\ \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

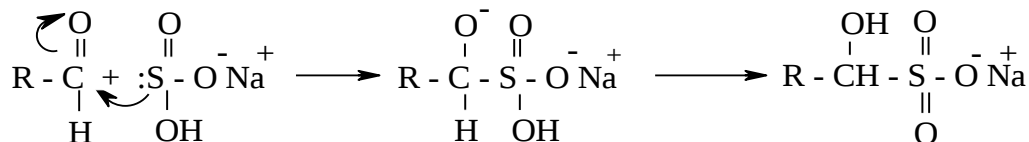
99,5%


$$\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$$
$$\text{RC}(=\text{O})-\text{H}^+ \text{ HC}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$$


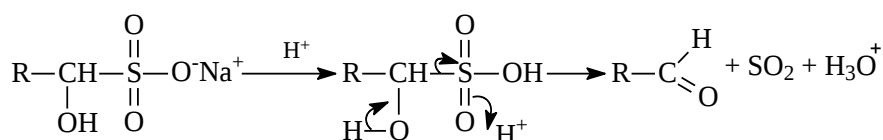
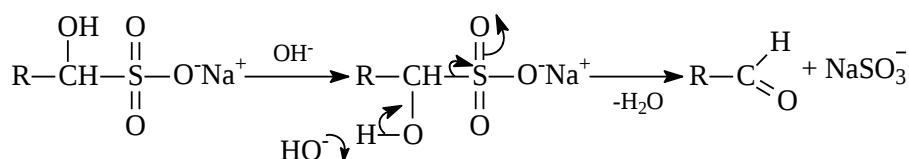


Natrium hidrosulfitin birləşməsi.

Reaksiya zamanı aldehidlərin törəməsi olan hidrosulfitlər adlanan kristal maddə alınır ki, bundan da məhluldan aldehidin ayrılmasında istifadə olunur.

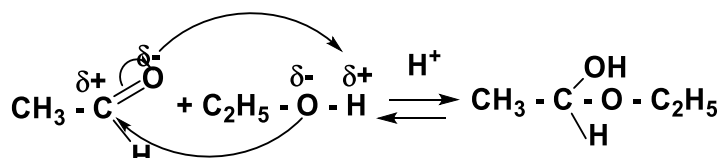


Hidrosulfitlər qələvi və turş mühitdə asanlıqla hidrolizə uğrayaraq ilkin karbonilli birləşməyə çevrilir.

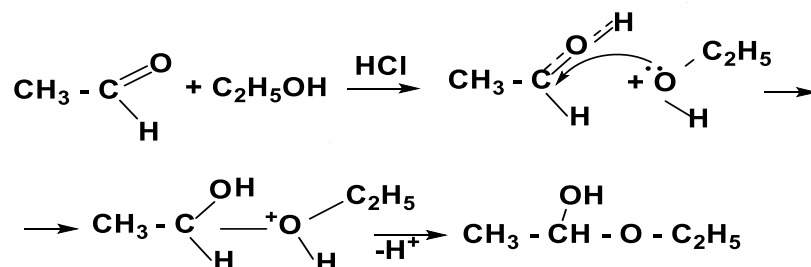


Aldehidlərin hidrosulfitli birləşmələri qatı natriumhidrosulfit məhlulunda pis həllolduğundan çöküntü şəklində ayrılır. Bununla da aldehidləri başqa qarışıqlardan ayırmağı asanlaşır.

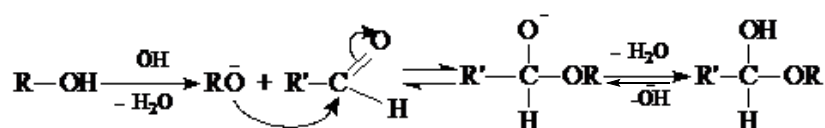
Spiərlərin birləşməsi. Spiərlər katalitik miqdarda turşu və əsas iştirakında aldehidlərlə birləşmə reaksiyasına daxil olaraq yarımasetal əmələ gətirirlər.



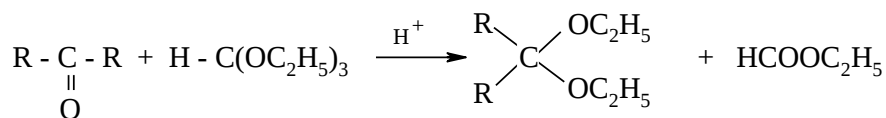
Reaksiyanın mexanizmini aşağıdakı kimi vermək olar:



Yarımasetal əsasın iştirakı ilə də almaq olar.



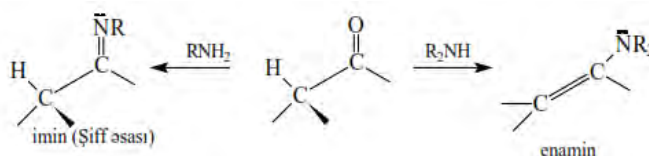
Ketonların spirtlərlə birbaşa qarşılıqlı təsiti zamanı alınan ketalın çıxımı çox az olur. Yüksək çıxımlı ketal almaq üçün reaksiyanı trietilortoformiatdan istifadə olunur. Karalizator kimi mineral turşu götürülür.



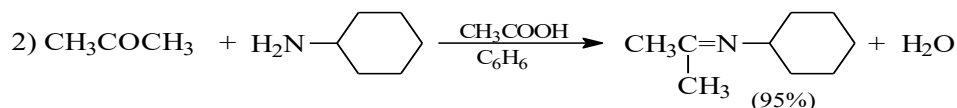
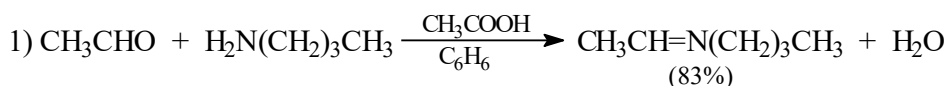
Yarımasetallar – karbon atomunda hidroksil və alkoksil (-OR) qrupları saxlayan üzvi birləşmələrdir. Başqa sözlə bir karbon atomunda iki hidroksil qruplu iki atomlu spirtin davamsız sadə efiridir.

Ammonyak və onun törəmələrinin birləşməsi

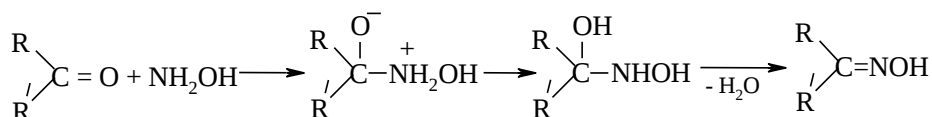
Aldehid və ketonlar birli və ikili aminlərlə nukleofil birləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Birli aminlərlə iminlər (Şiff əsası), ikili aminlərlə isə enaminlər (enamin-doymamış amin) alınır. Alınan məhsullarının quruluşuna görə reaksiyalar fərqlidirlər. İminə ikiqat rabitə azot və karbon atomları, enamində isə ikiqat rabitə karbon atomları arasında olur.



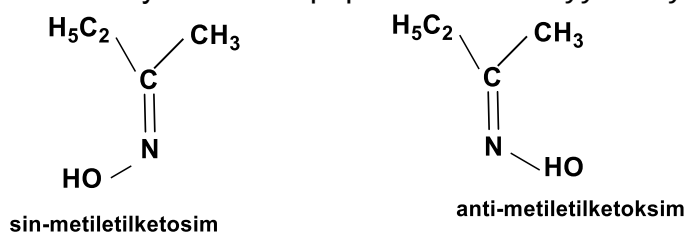
Sirkə aldehidindən və asetonadan birliamin və tsikloheksilamin iştirakında isə iminlərin alınmasına baxaq.



Aldehid və ketonlar hidroksilaminlə reaksiyaya daxil olaraq oksimlər-aldoksimlər və ketoksimlər alınır.

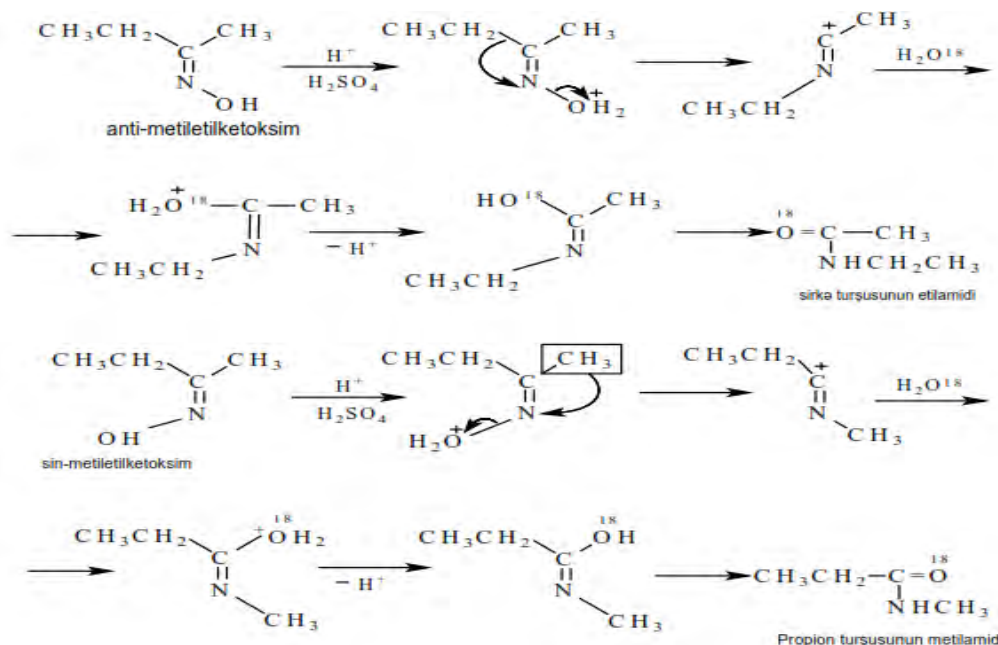


Oksimlərdə karbon və azot atomları ikqat rabitə ilə birləşdiyindən həndəsi izomerliyə malikdirlər. Bu izomerlər “sin” və “anti” adlanırlar. Sin-formada böyük radikallar sis-vəziyyətdə, anti-forma da isə böyük atom və ya atomlar qrupları trans-vəziyyətdə yerləşirlər.

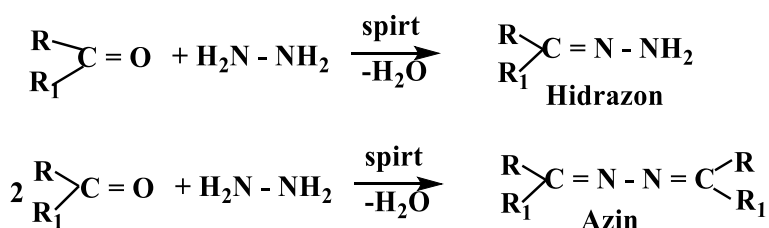


Turş mühitdə oksimlər pereqruplaşmaya məruz qalırlar, bu Bekman pereqruplaşması adlanır.

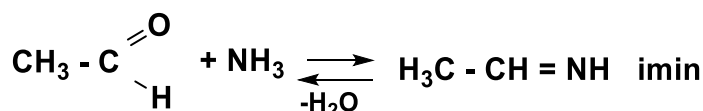
Bekman pereqruplaşmasının mexanizmi:



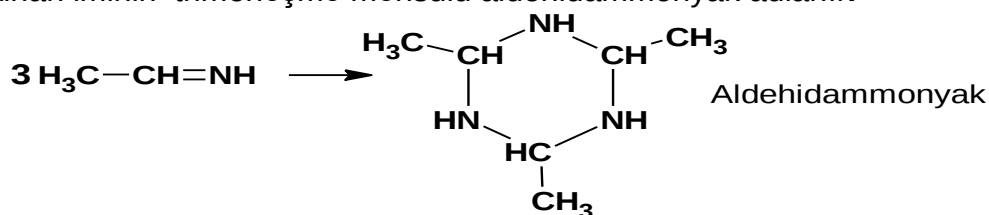
Hidrazonla reaksiya reagentlərin mol nisbətindən aslı olaraq müxtəlif olur: bir molekulyar oksobirləşmədən hidrazonlar, iki molekuldan isə azinlər alınır. Bunlara aldazinlər və ketazinlər deyilir.



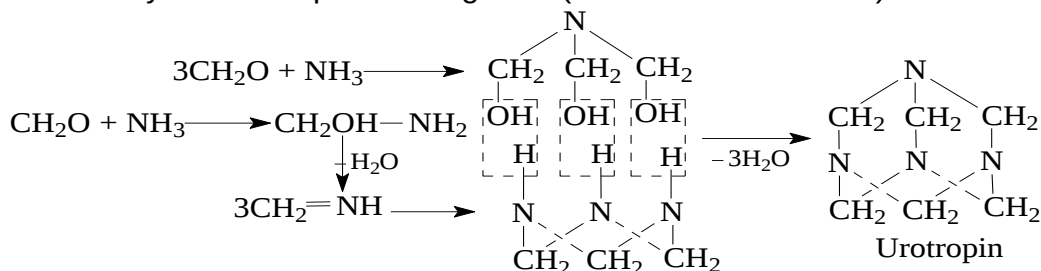
Ammonyak aldehidlə nukleofil birləşmə-ayrılma reaksiyası üzrə aldimin alınır.



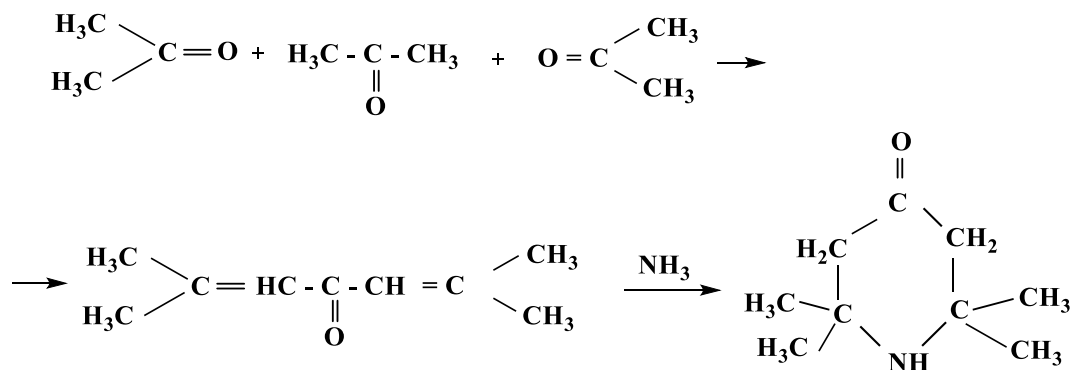
Alınan iminin trimerləşmə məhsulu aldehidammonyak adlanır.



Formaldehid ammonyakla urotropin əmələ gətirir (heksametilentetramin).

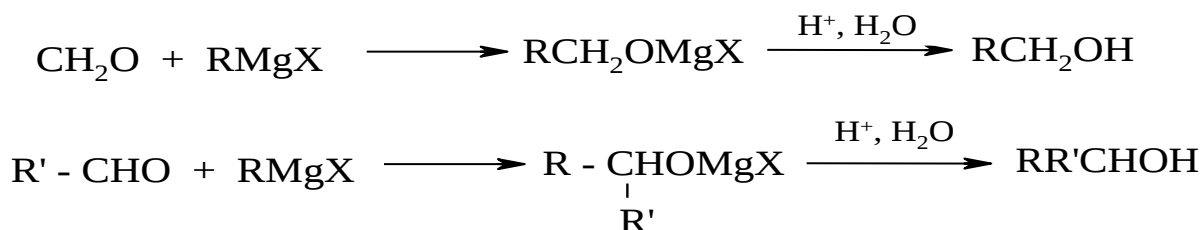


Ketonların ammonyakla reaksiyası zamanı ilk olaraq 3 molekul aseton kondensləşərək doymamış keton-foron alınır. Sonra bu da ammonyakla birləşərək heterotsiklik birləşmə-triasetoniminin əmələ gətirir.

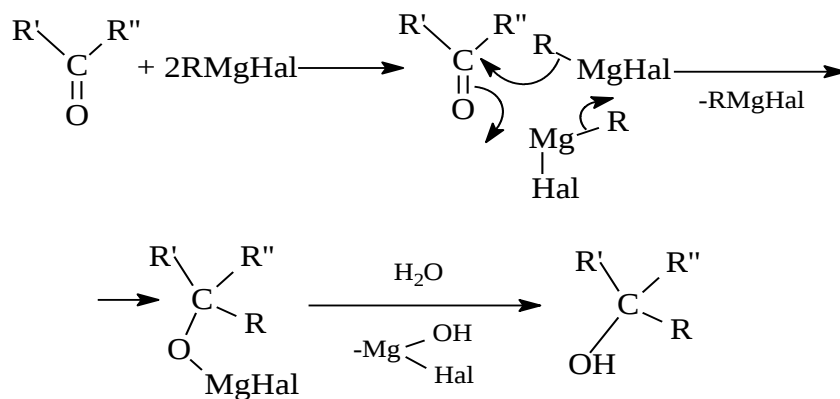


Qrinyar reaktivi ilə karbonilli birləşmələrdən spirtlərin alınması

Metalüzvi birləşmələrə aldehid və ketonlarla təsir etdikdə asanlıqla zəncirdə karbon aromunun sayının artması ilə birli, ikili, üçlü spirtlər alınır. (bax spirtlərin alınmasına)



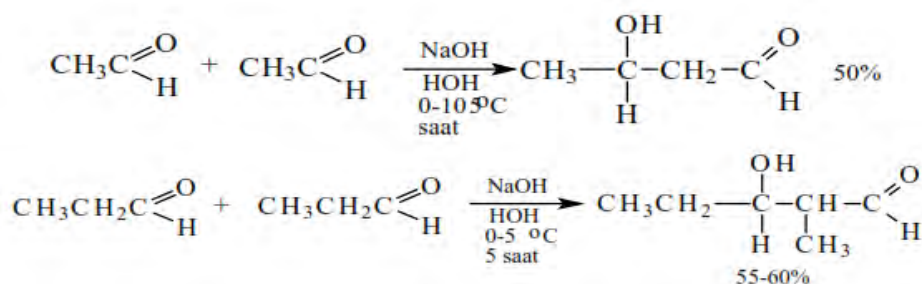
Reaksiyanın mexanizmi:



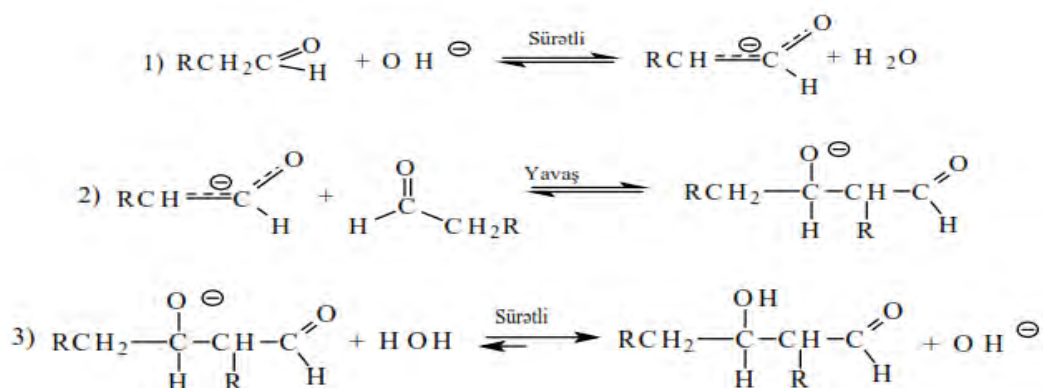
Kondensləşmə reaksiyaları

Aldol-kroton kondensləşməsi : Aldehid və ketonun karbonil qrupunun karbanionu enalyat-ion ilə (digər karbanionarlada $\text{RC}\equiv\text{C}^-$; CN^-) birləşmə reaksiyasına daxil olur. Bu reaksiya α -vəziyyətdəki karbon atomunda hidrogeni

olan bütün aldehidlərə aiddir.

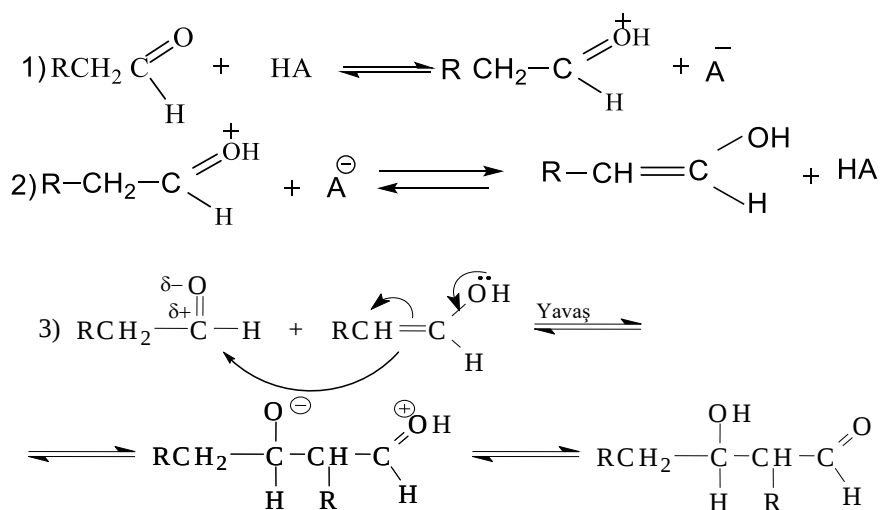


Əsasi katalizatorun iştirakında aldol kondensləşmə mexanizmi üç mərhələdən ibarətdir:

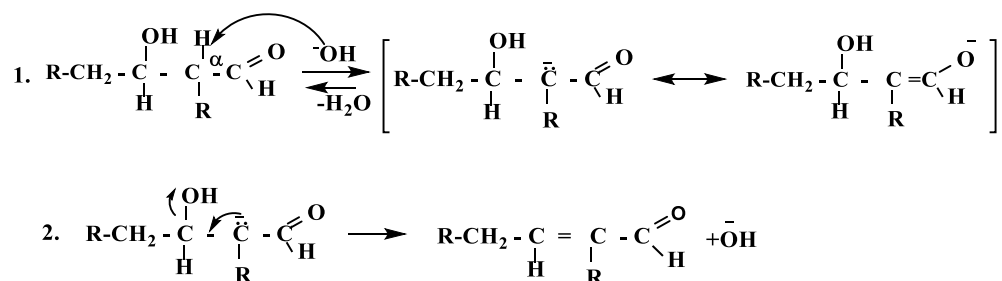


Enalyat-ionunun aldehidə birləşmə məhsuli qamma-hidroksialdehid (3-hidroksialdehid), trivial olaraq aldol adlanır (al-aldehid, ol- spirt). Buna görə də reaksiya aldol kondensləşmə və ya aldol birləşmə adlanır.

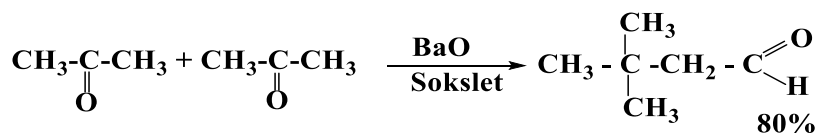
Turşu katalizatotu iştirakında aldol kondensləşmə aşağıdakı kimidir:



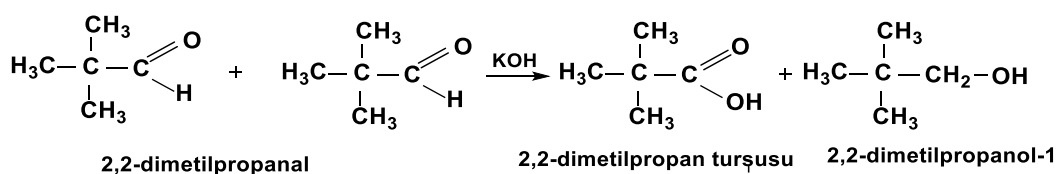
Alınan aldol əsas katalizatoru ilə zəif temperaturun təsirindən dehidratasiyaya uğrayaraq doymamış adehidə (kroton aldehidinə) çevrilir.



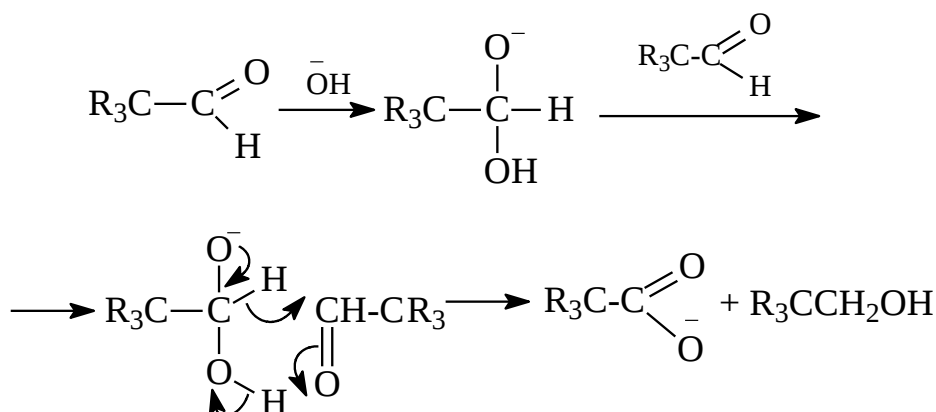
Ketonların kondensləşməsi aşağıdakı kimi gedir.



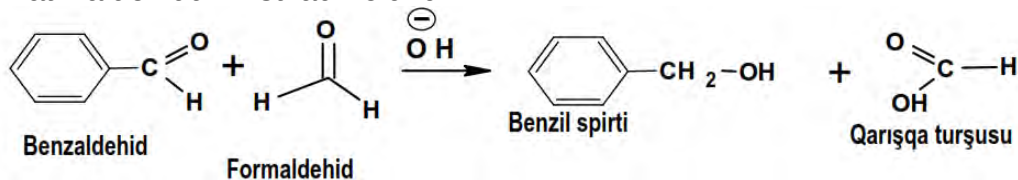
Kannissato reaksiyası : Əgər α-karbon atomunun hidrogenləri tam əvəz olunubsa, onda qatı qələvi məhlulunda **Kannissaro** reaksiyası baş verir. Bu zaman reaksiya oksidləşmə-reduksiya prosesi üzrə disproporsionlaşmaya məruz qalaraq aldehid molekulunun biri oksidləşir, digəri isə reduksiya olunur.



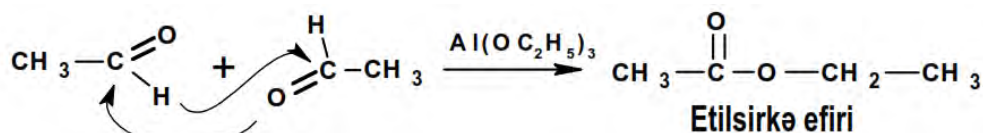
Reaksiyanın mexanizmi : bu hidrid keçidi ilə baş verir.



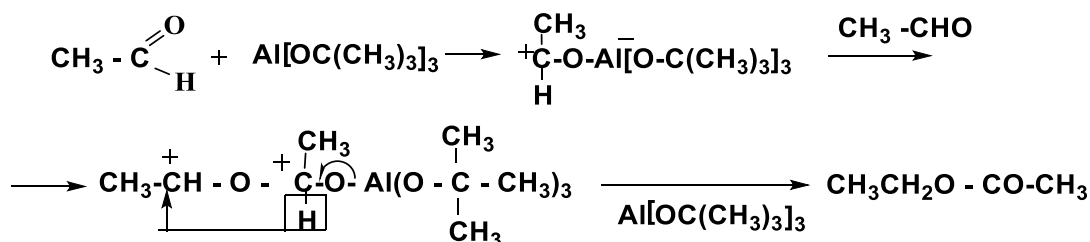
Adətən, Kannissaro reaksiyası zamanı reduksiyaedici kimi formaldehid , oksidləşdirici kimi isə aromatik aldehiddən istifadə olunur.



Tişenko reaksiyası: Digər hidrid keçidi ilə gedən reaksiya mürəkkəb efir kondensləşməsi və ya **Tişenko** reaksiyası adlanır. İki molekul sirkə aldehidinin qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı katalizator kimi alüminium alkoqalyatdan istifadə olunur.



Reaksiyanın mexanizmini karbonil qrupunun karbonu aldehidin ikinci molekulunun karbonilinin oksigenə həmləsi kimi baxılır.

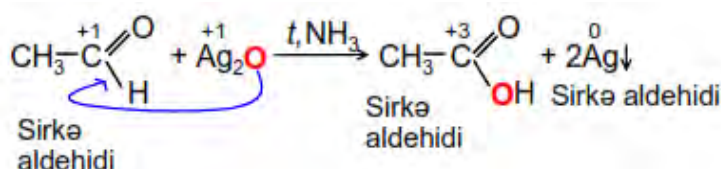


Aldehidlərin oksidləşmə reaksiyaları.

Aldehidlər qüvvətli reduksiyaedicilər və ən zəif oksidləşdirici olan Ag_2O və $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -nin təsirindən asanlıqla oksidləşirlər. Bu zaman aldehid qrupundakı $\text{C}-\text{H}$ rabitəsi oksidləşir. Aldehidlərin oksidləşmə məhsulu karbon turşularıdır.

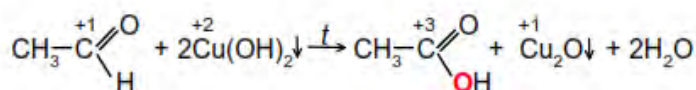
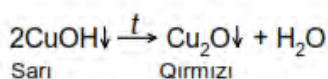
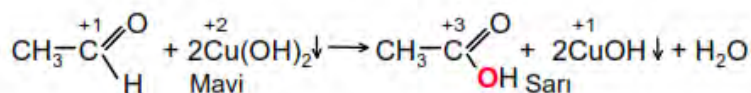
«Gümüş güzgü» reaksiyası.

Aldehidlər Ag_2O -in ammonyaklı suda məhlulunda oksidləşirlər –Tollens reaktivı.



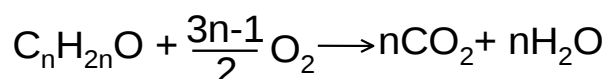
«Mis güzgü» reaksiyası.

Təzə hazırlanmış $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çöküntüsünün ammonyak kompleksi formasında $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ və ya tərkibində çaxır turşusu duzu kompleksi (Felinq reaktivı) iştirakında aldehid oksidləşir.



Reaksiyanın ümumi tənliyi:

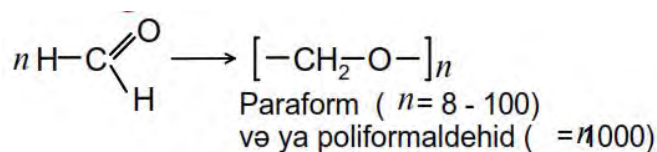
Aldehid və ketonların yanma reaksiyası.



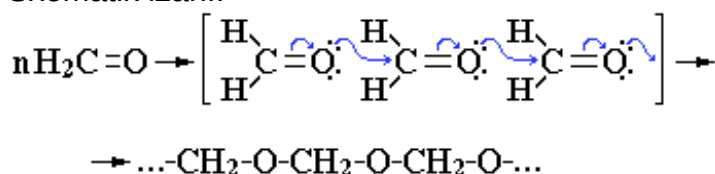
Karbonilli birləşmələrin polimerləşmə reaksiyaları.

Polimerləşmə reaksiyaları aldehidlər üçün xarakterikdir, ketonlar üçün xarakterik deyil. Formaldehid asanlıqla polimerləşərək xətti və tsiklik polimerlər əmələ gətirir. Formaldehidin 40%-li suda məhlulu (formalin) qaldıqda ağ rəngli çöküntü halında polimer əmələ gətirir ki, bu polimerin molekul kütləsi kiçik olur və paraform adlanır.

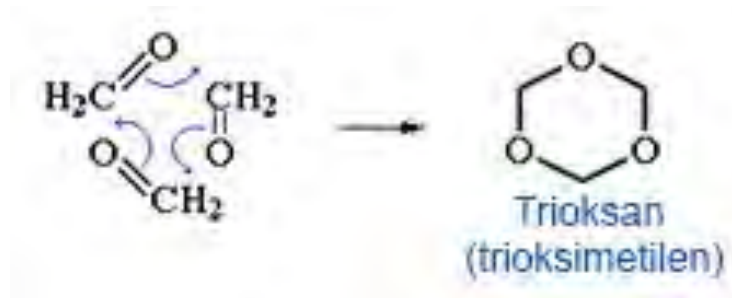
Qaz halında quru formaldehid katalizator iştirakında polimerləşərək poliformaldehid əmələ gətirir.



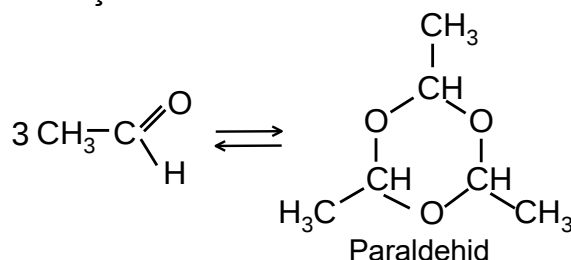
Sxematik izahı:



Turş mühitdə formaldehid trimerləşərək yüksək stabilliyə malik və mexaniki davamlı, irimolekullu birləşmə olan poliformaldehidin alınmasında istifadə olunan trioksimetilen əmələ gətirir.



Qalan doymuş aldehidlər isə trimerləşirlər.

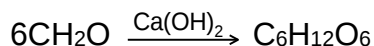


Aldehidlərin polimerləri davamsızdırlar, turş mühitdə onlar hidroliz olunaraq ilkin aldehidi əmələ gətirir.

Formaldehid əsasında karbonilli birləşmələrin polikondensləşmə reaksiyası.

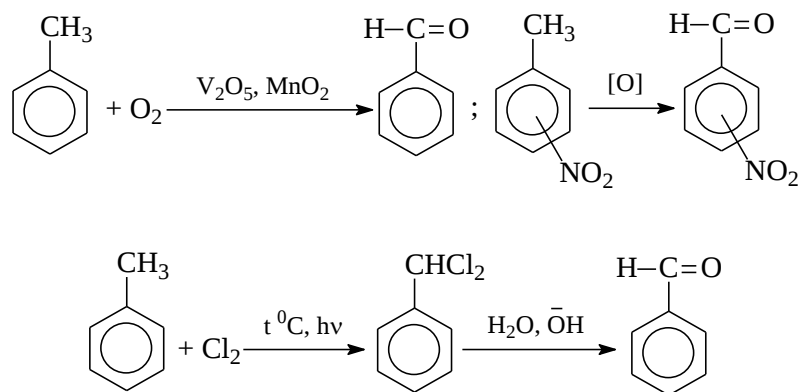
Fenol formaldehidlə turş və əsas mühitində irimolekullu birləşmə (polimer) – fenolformaldehid qatranı alınır. Şəraitdən asılı olaraq müxtəlif quruluşlu polimerlər əmələ gəlir. (Bax fenolun xassələrinə)

Formaldehid qələvi-torpaq metal hidroksidləri ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda öz-özünə kondensləşərək qlükoza əmələ gətirir. (Butlerov reaksiyası)



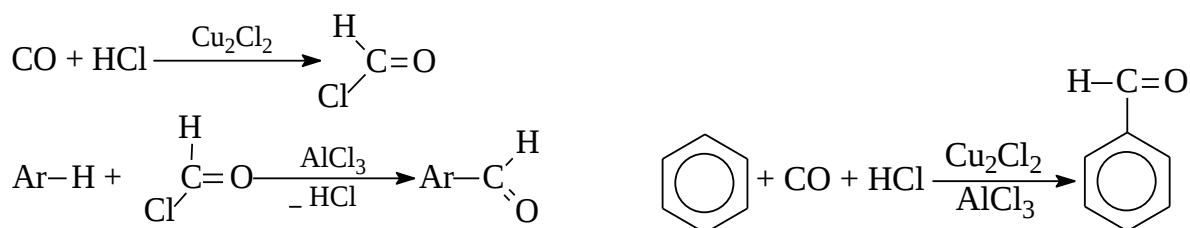
IV.1.6. AROMATİK KARBONILLI BİRLƏŞMƏLƏR

Aromatik aldehidlərin alınması: 1) Metilarenlərin oksidləşməsi, xlor benzilidenin hidrolizi:



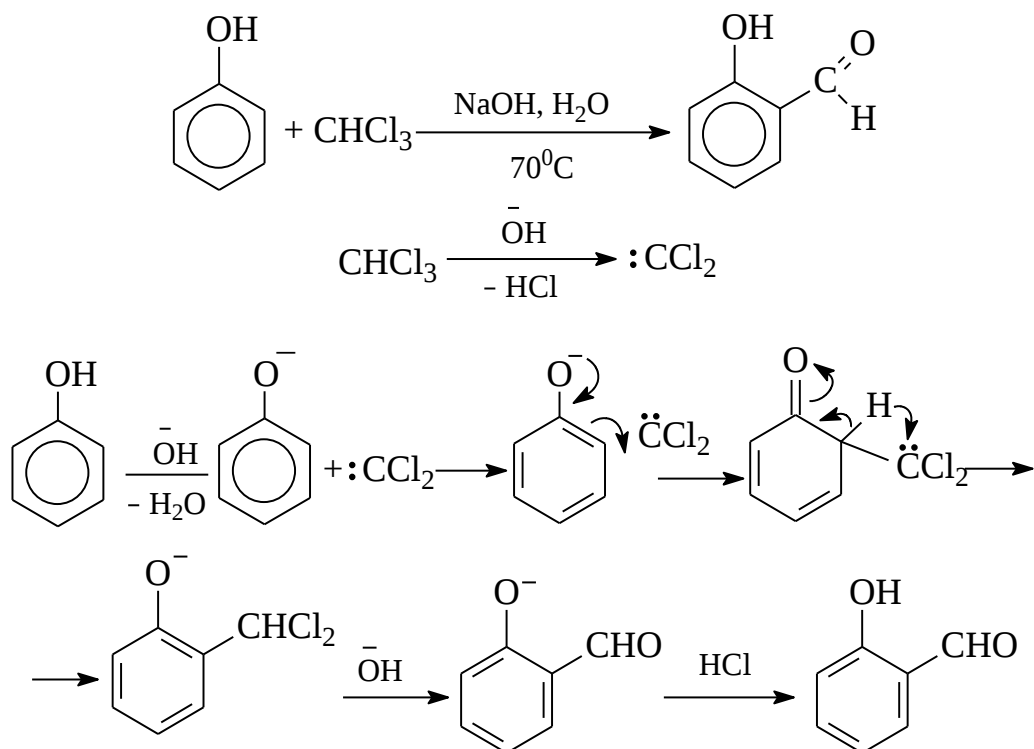
1) Qatterman-Kox reaksiyası.

Proses karbonmonoksid ilə xlorid turşusunun benzola Fridel-Krafts reaksiyası üzrə alüminum-xlorid karalizatoru ilə gedir. Ehtimal olunur ki, CO ilə HCl -un qarşılıqlı təsirindən davamsız formil xlorid (CHOCl) əmələ gəlir, sonra isə reaksiya Fridel-Krafts mexanizmi üzrə gedir:



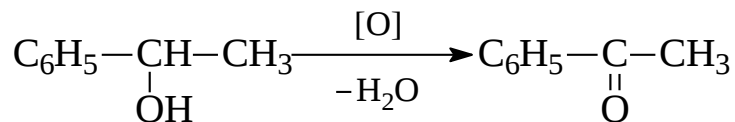
2) Teymer-Timan reaksiyası .

Fenola orto-vəziyyətdə aldehid qrupu bu reaksiya ilə daxil olur. Bunun üçün fenola qatı qələvi iştirakıda xloroformla təsir olunur. İlk olaraq xloroformdan HCl ayrılaraq karben :CCl₂ əmələ gəlir, sonra karben fenolyat natriuma təsir edərək o-oksibenzaldehyd (salisil aldehidi) alınır.

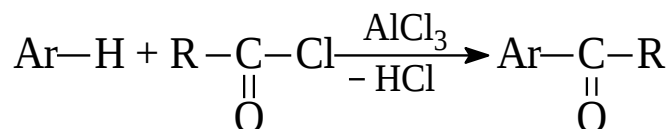


IV.1.7. Aromatik ketonların alınması.

1) Aromatik spirtlərin oksidləşməsi:



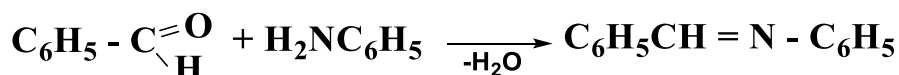
2) Fpidel-Krafts reaksiyası :



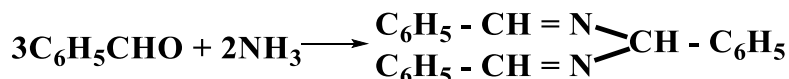
IV.1.8. Kimyəvi xassələri.

Aromatik aldehidlər yağ sırası aldehidlər kimi natrium bisulfid, sianit turşusu, qriñyar reaktivi ilə birləşmə, hidrazin, semikarbazid, arilhidrazinlə karbonil qrupunun oksigeninin əvəzlənməsi reaksiyasına daxil olurlar.

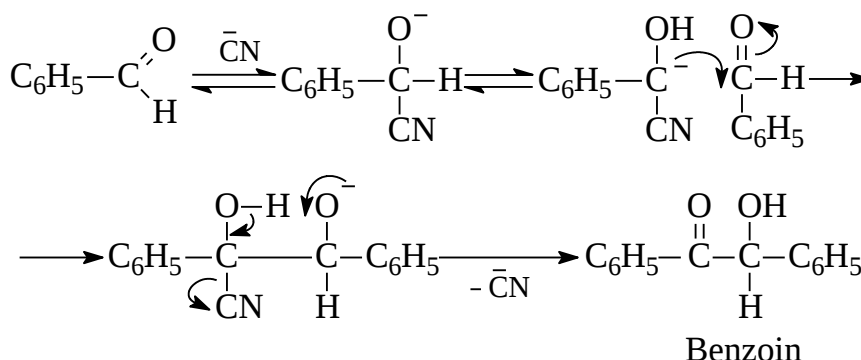
Kondensləşmə reaksiyası. Aromatik aldehidlər yağ aldehidlərindən fərqli olaraq, aromatik aminlərlə kondensləşərək anillər (şiff əsası) əmələ gətirir.



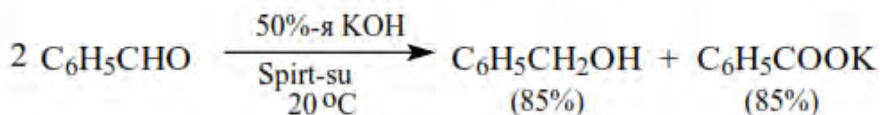
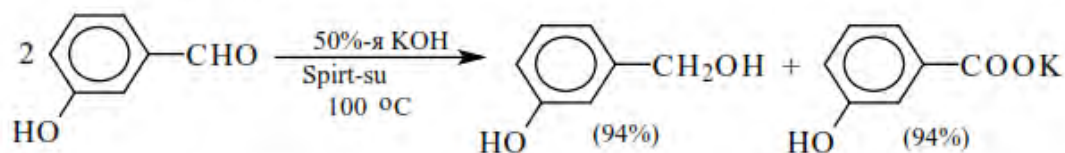
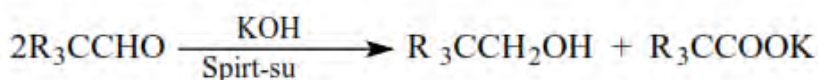
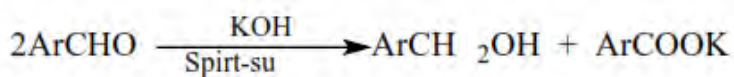
Ammonyakla aromatik aldehidlərin reaksiyasından yağ aldehidlərindən fərqli olaraq aldehid ammonyak deyil, hidrobenzamid alınır.



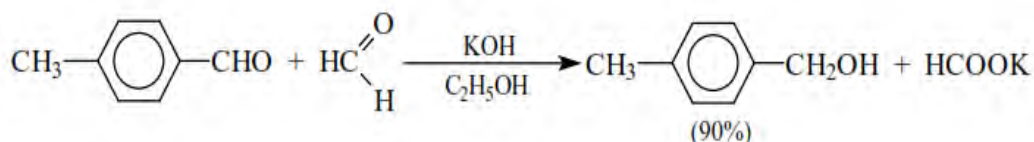
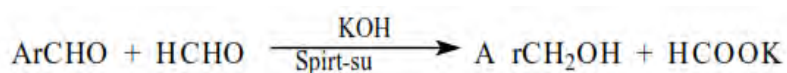
Benzoin kondensləşməsi. Karbaniona birləşmə reaksiyası aromatik aldehidlərin spirtdə məhlulu ilə CN⁻ birləşməsinə əsaslanır .



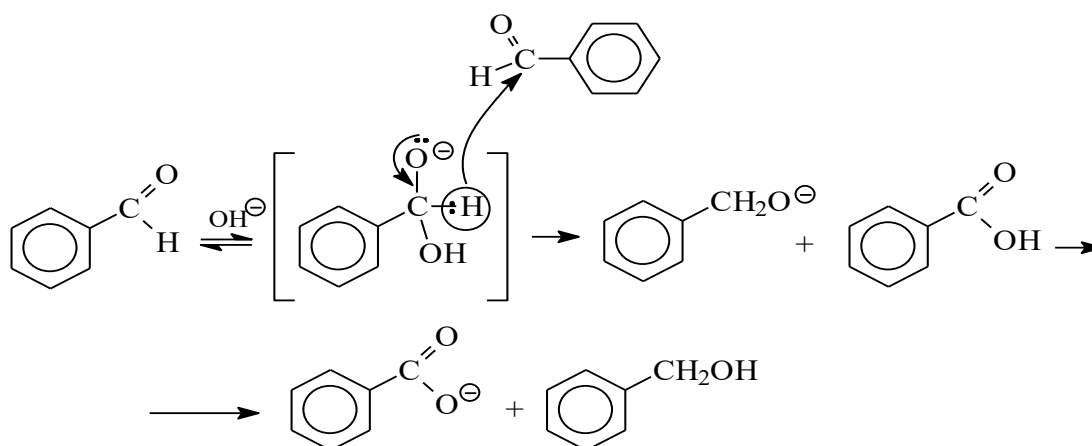
Kannissaro reaksiyası . İtalyan alimi S.Kannissaro ilk dəfə olaraq 1853-cü ildə aromatik aldehidlərdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasını öyrənmişdir. Molekulundakı α-karbon atomunda hidrogeni olmayan aldehidlər qələvinin spirt-su məhlulu ilə qızdırdıqda dispropionlaşaraq bərabər miqdarda birli spirt və karbon turşusu əmələ gətirir. Ümumi formul R₃CCHO:



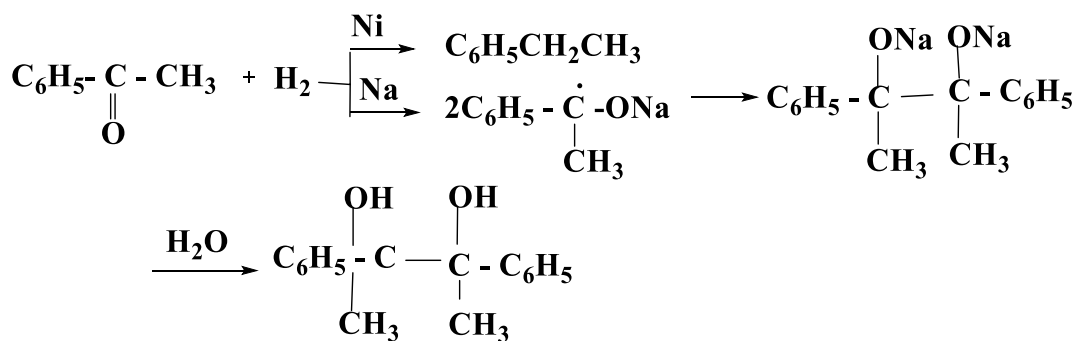
Aromatik aldehidin formaldehidlə qarışığını qələvi mühitində qızdırdıqda formalrehid qarışqa turşusuna oksidləşir, ikinci maddə isə birli spirtə reduksiya olunur.



Kannissaro reaksiyasının mexanizmi:

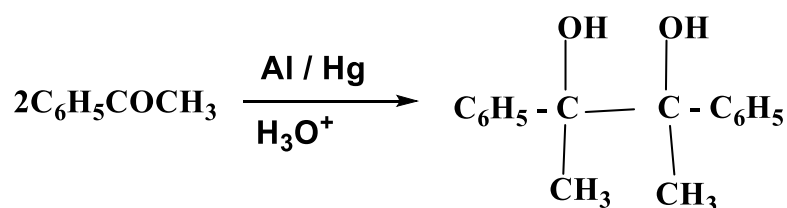


Aromatik ketonların reduksiyası. Şəraitdən asılı olaraq aromatik ketonların reduksiyası müxtəlif istiqamətdə gedir. Katalizator kimi Ni götürüldükdə benzolun homoloqu, aprotion həlledici mühitində Na metalından istifadə olunduqda isə pinakon spirti əmələ gəlir.

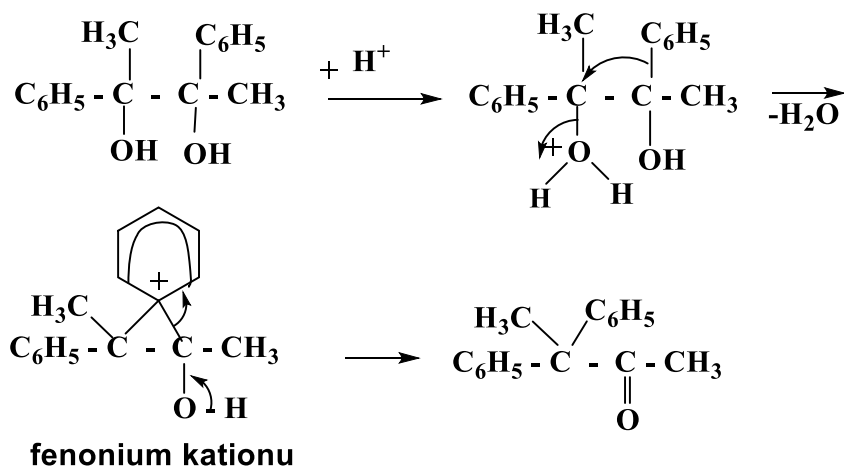


Pinakon ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$) 1. Al/ Hg -aliminium amalqama, 2. H_3O^+ iştirakında asanlıqla

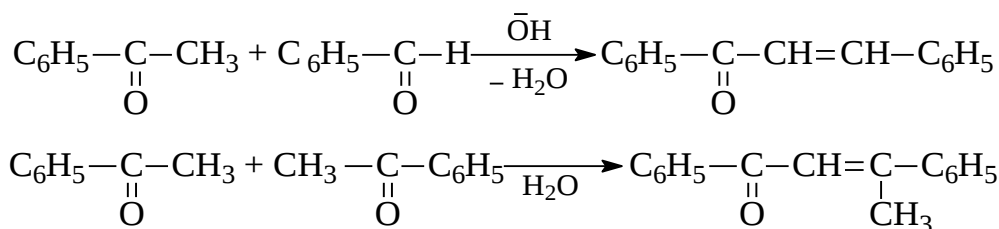
asetofenonun reduksiyasından da alınır



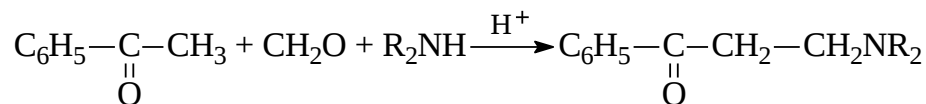
Reaksiyanın mexanizmindən məlum olur ki, pinakolin pereqruplaşması fenil qrupunun yerdəyişməsi ilə baş verir. Bunun da səbəbi aralıq mərhələdə fenonium kationunun daha asan əmələ gəlməsidir.



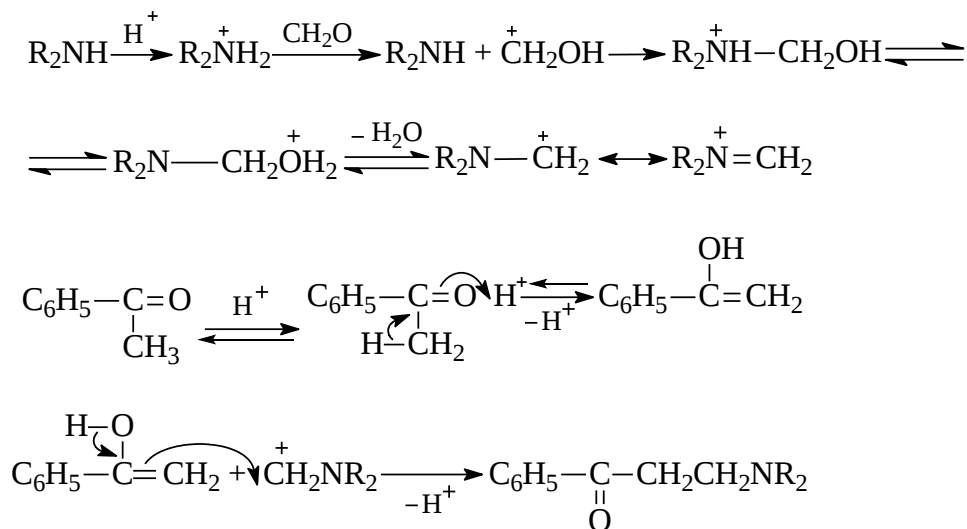
Klyayzen-Şmid kondensləşməsi. Aromatik aldehidlərin ketonlarla çarpaz kondensləşməsi nəticəsində doymamış aromatik ketonların alınır ki, buda Klyayzen-Şimid kondensləşməsi adı ilə məşhurdur.



Mannix reaksiyası. Asetofenona formaldehid, amin və xlorid turşusu qarışığı ilə təsir etdikdə α -hidrogen monoalkilaminometil və ya dialkilaminometil qrupu ilə əvəz olunur.



Hesab etmək olar ki, Mannix əsasının alınması ilə nəticələnən reaksiya aşağıdakı sxem üzrə baş verir.



IV.1.9. Aldehid və ketonların tətbiqi.

Metanal – karbamidli (metanalın karbamidlə qarşılıqlı təsiri) (aminoplastlar), fenolformaldehid qatranlarının, poliformaldehid, dəri aşılmasında, toxumların dezinfeksiyasında, bəzi dərman maddələrinin (urotropin) və boyaq maddələrinin istehsalında, tibdə 40%-li məhlul (formalin) hazırlanmasında, bioloji preparatların konservantı kimi istifadə olunur. **Etanal** – üzvi sintezdə sirkə turşusunun alınmasında.

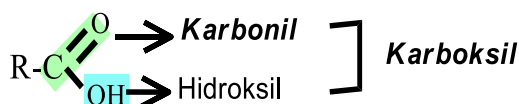
Aseton – lak istehsalında, boyaq maddələrinin, asetat sellülozanın, xloroform, yodoform, həmçinin digər üzvi maddələrin alınmasında xammal kimi istifadə olunur.

Paraldehid - plastmas istehsalında, farmakologiyada sakitləşdirici kimi, qıcolmaya qarşı, yuxugətirici maddə kimi, həlledici, konservant.

IV. 2. ÜZVİ KARBON TURŞULARI

Karbohidrogen radikalına bir və ya bir neçə karboksil qrupu (-COOH) birləşmiş üzvi birləşmələrə karbon turşuları deyilir.

Karbon turşularının ümumi formulu: **R(COOH)_m**, **m** – turşunun əsaslığını müəyyən edən karboksil qrupunun sayıdır. Karboksil qrupu – karbonil və hidroksil qruplarından ibarət funksional qrupdur.



Doymuş birəsaslı karbon turşusunun molekulunda (həm də siniflərarası izomerində - mürəkkəb efirlərdə) bir π-rabitəsi var. Karbon turşuları iki göstərici ilə təsnif olunurlar:

Əsaslılığına görə :

- birəsaslı (monokarbon) turşuları, $m = 1$
- ikiəsaslı (dikarbon) turşuları, $m = 2$
- üçəsaslı (trikarbon) turşuları, $m = 3$

İki, üç əsaslı turşular çoxəsaslılara aiddir.

Karbohidrogen radikalının (-R) quruluşuna görə:

- doymuş, R — alkil radikalı və ya H
- doymamış, R — alkenil, alkinil radikal
- aromatik, R — aril radikalı

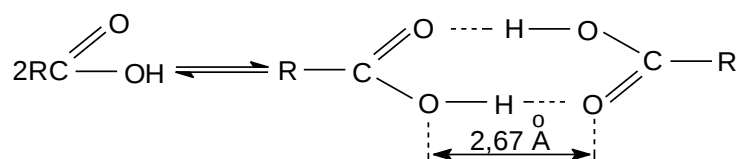
V.1.Doymuş birəsaslı karbon turşuları.



Aşağıda qarışqa və sirkə turşularında valet bucağı və rabitənin uzunluğu verilmişdir.

$H-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-H \end{matrix}$		$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} - C - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-H \end{matrix}$	
Rabitənin uzunluğu Å	Valent bucağı	Rabitənin uzunluğu Å	Valent bucağı A°
C=O 1.202	H—CO 124	C=O 1.25	C—CO 119
C—O 1.343	O—CO 125	C—O 1.31	O—CO 122
O—H 0.972	H—CO 111	O—H 0.95	C—CO 119
H—C 1.097	H—CO 106	C—C 1.52	

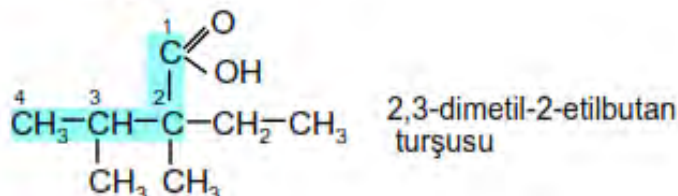
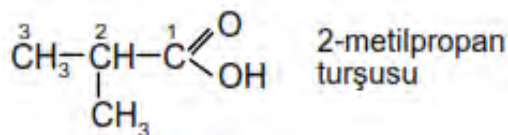
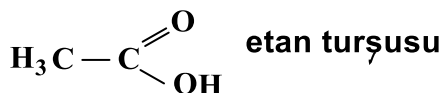
Valet bucağının 120°-yə yaxın, karboksil qrupunun müstəvi formada olması —COOH qrupundakı karbon atomunun sp²-hibrid xarakterli olmasını göstərir. Karbon atomunun hibridləşmədə iştirak etməyən p-orbitalı və oksigenin p-orbitalı ilə π-rabitəsi əmələ gətirir, buda bütün karbonilli birləşmələr üçün xarakterikdir. Qarışqa sirkə və digər turşularda oksigen ilə karbon arasındakı rabitənin uzunluğu fərqlidir.. Karbon turşuları bərk, maye və qaz halında da dimer şəklində olurlar. Buna səbəb onlarda molekullararası iki davamlı hidrogen rabitəsinin olmasıdır.



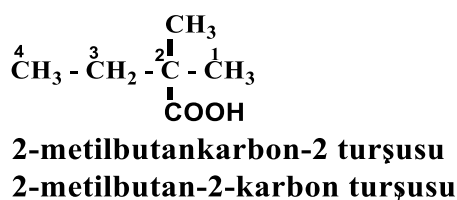
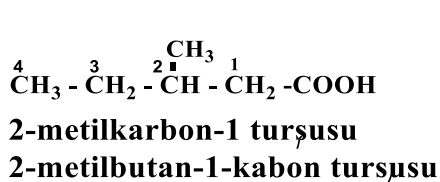
Qaz fazada qarışqa turşusunun dimerləşmə enerjisi çox yüksəkdir . Buda təxminən 14 kKal/mol-a bərabərdir.

IV.2.1. Nomenklatura və izomerliyi .

Üzvi turşuların beynəlxalq nomenklatura ilə adlandırılmasında iki yanaşma var.Birinci yanaşmaya əsasən əsas zəncirə uyğun gələn karbohidrogenin adının sonuna “turşu” sözü əlavə olunur. Nömrələnmə karboksil qrupundakı C-atomundan başlanılır (aldehidlərdəki kimi).

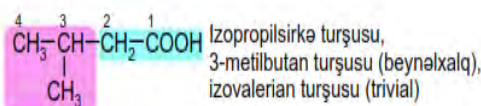
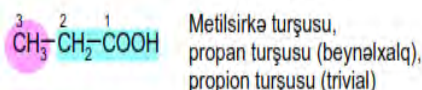


İkinci yanışmaya əsasən karbon turşularına karbohidrogendəki H-atomunun karboksil qrupu ilə əvəz olunması kimi baxılır. Karbon turşusunun adlandırılmasında karbohidrogenə karboksil qrupunun əvəzləyici kimi daxil olduğu qəbul edilir və nömrələnmə karboksil qrupunun yaxın olduğu tərəfdən başlanılaraq zəncirdə yeri göstərilir.

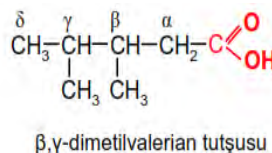
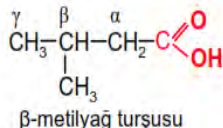
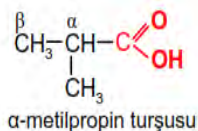
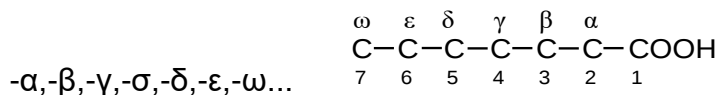


Rasional (səmərelə) nomenklatura.

Karbon turşularının səmərelə üsulla adlandırılması aldehidlərdə olduğu kimidir. Karbon turşularına sirkə turşusunun töreməsi kimi baxılır.

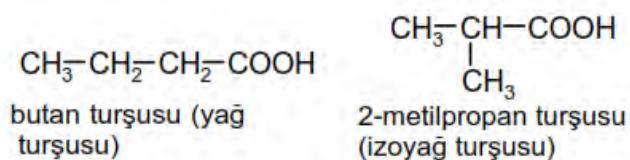


Şaxələnməmiş quruluşlu karbon turşularında yunan hərflərindən istifadə olunur;

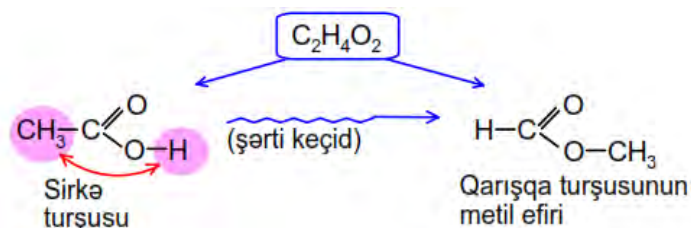


Trivial adlanma aldehidlərin analoqudur. Burada fərqli olaraq aldehid əvəzinə turşu sözü deyilir.

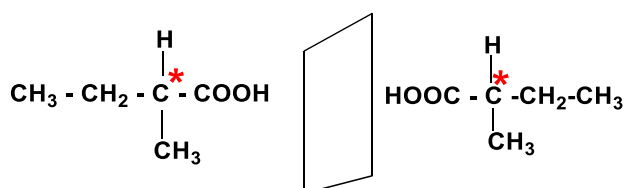
Doymuş birəsaslı karbon turşularının izomerliyi: Karbon zəncirinə (quruluş) görə izomerlik $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ –dan, yəni 4-cü nümayəndədən başlayır.



Siniflərarası izomerlik (mürəkkəb efirlərə uyğun) CH_3COOH -dan, yəni 2-ci nümayəndədən başlayır. HCOOH -ın heç bir izomeri yoxdur.



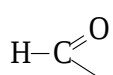
Fəza izomerliyi – optiki – asimmetrik karbon atomuna əsaslanır. Molekulunda bir asimmetrik karbon atomlu olan və ən az C-atomlu doymuş birəsaslı karbon turşusu $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$ -dir.



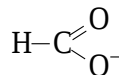
Turşunun formulu	Turşunun adı		
	Beynəlxal q nomenklatura	Trivial nomenklatura	Rasional nomenklatura
HCOOH	Metan turşusu	Qarışqa turşusu	—
CH_3COOH	Etan turşusu	Sirkə turşusu	Sirkə turşusu
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Propan turşusu	Propion turşusu	Metilsirkə turşusu
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butan turşusu	Yağ turşusu	Etilsirkə turşusu
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Pentan turşusu	Valerian turşusu	Propilsirkə turşusu
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Heksan turşusu	Kapron turşusu	Butilsirkə turşusu
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Heptan	Enanton	Pentilsirkə turşusu

	turşusu	turşusu	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Heksadekan turşusu	Palmitin turşusu	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Oktadekan turşusu	Stearin turşusu	—

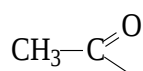
Turşu radkalının və turşu qalığının adları aşağıdakı kimidir.



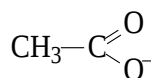
Formil, metanoil



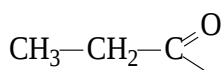
Fotmiat



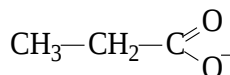
Asetil,etanoil



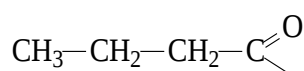
Asetat



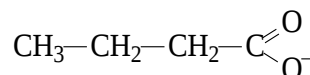
Propanoil



Propanat



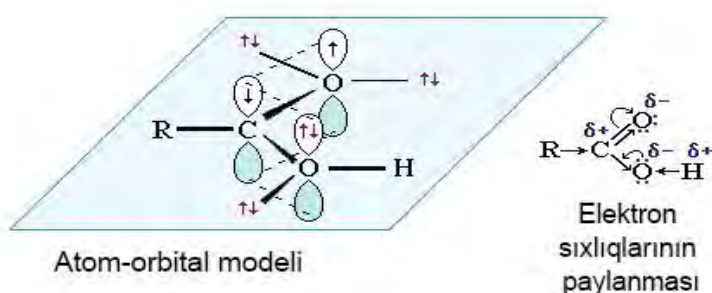
Butiril, butanoil



Butirat

IV.2.2. Karboksil qrupunun quruluşu.

Karboksil qrupu iki funksional qrupların karbonil qrupunun ($>\text{C}=\text{O}$) və hidroksil qrupunun (OH) bir-birinə qarşılıqlı təsirindən yaranır. Bu qarşılıqlı təsiri $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ atomlarının sp^2 hibrid orbitalı sistemə verir.

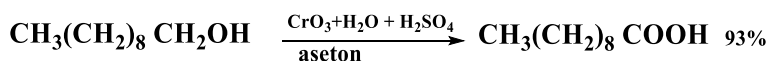
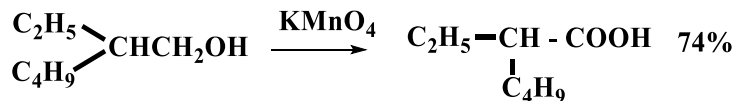


Karbonil qrupunun C-atomu C-O rabitəsi boyunca elektronlarını ikiqat rabitəli O-atomuna tərəf ötürdüyündən özü qismən müsbət yüklənir. Hidroksil qrupunun oksigen atomunun bölünməmiş elektron cütləri karbonil qrupundakı π -rabitəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olur ki, bu da hidroksil qrupundakı H-atomunun elektronlarını oksigen atomuna tərəf daha çox sıxlaşmasına və beləliklə spirlərə nisbətən O-H rabitəsinin polyarlılığının artmasına, aldehidlərə nisbətən isə karbonil qrupundakı C-atomunun müsbət yükünün azalmasına səbəb olur. Nəticə olaraq karboksil qrupundakı hidroksil və karbonil qruplarının xassələri uyğun spirt və aldehidlərdəki

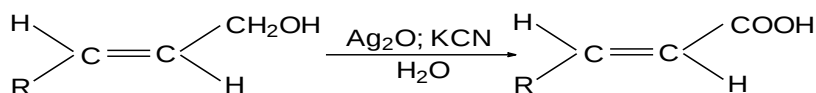
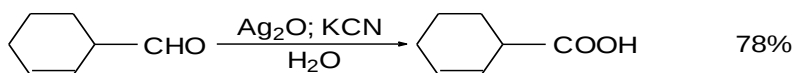
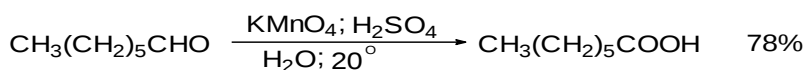
qrupların xassələrindən fərqlənir. Turşular spirtlərdən fərqli olaraq dissosasiya zamanı H^+ ionları əmələ gətirir. Aldehidlərdən fərqli olaraq turşular $>C=O$ qrupundakı ikiqat rabitəyə birləşmə reaksiyası xarakterik deyildir.

I V.2.3. Karbon turşularının alınması.

1) Birli spirtlərin oksidləşməsi. Birli spirtlər turş və ya neytral mühitdə kalium permanqanat iştirakında karbon turşularına qələr oksidləşir. Reaksiyanı Cons reagenti ilə də aparmaq olar. (çıxım-93%)

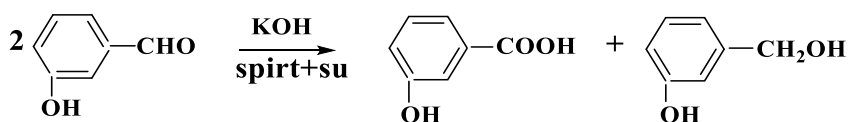


2) Aldehidlərin oksidləşməsi. Aldehidlərin oksidləşməsi də eyni reagentdən və həm də gümüş-oksindən istifadə olunur. Allil spirti gümüş-oksiddə və kalium sianid qarışığında oksidləşdikdə iki qat rabitənin konfigurasiyası dəyişməyən α, β - doymamış turşu alınır.



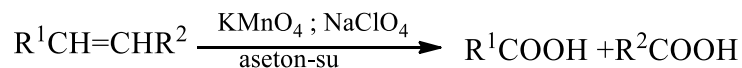
3) Kannissaro reaksiyası ilə aldehidlərin disproporsionlaşması.

Bu reaksiyadan aromatik turşuların alınmasında istifadə olunur.

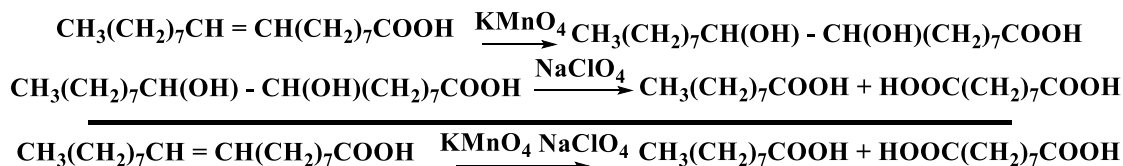


4) Alkenlərin oksidləşdiricilərlə parçalanması

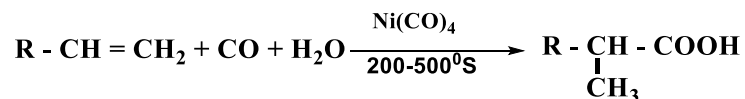
Alkenlərin oksidləşdirici iştirakında destruksiyasından karbon turşuları alınır. Əvvəllər bu məqsəd üçün karalizator kimi kalium permanqanat və ya kalium bixromatdan istifadə olunurdu. Bu zaman alınan məhsulun çıxımı aşağı olur. Hal-hazırda oksidləşdirici kimi kalium permanqanat və kalium peryodat qarışığının aseron –su neytral mühti qəbul olunur.



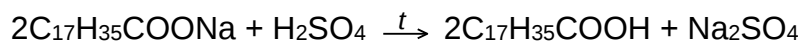
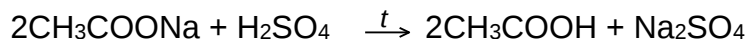
Götürülmüş katalizatorlar proses zamanı öz funksiyalarını yerinə yetirir: permanqanat alkeni visinal diola qədər oksidləşdirir, peryodat isə diolu turşuya oksidləşdirir. Bu halda reaksiya məhsulunun çıxımı yüksək olur.



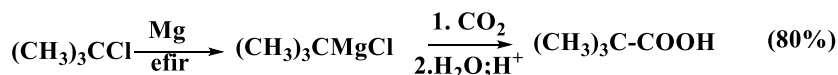
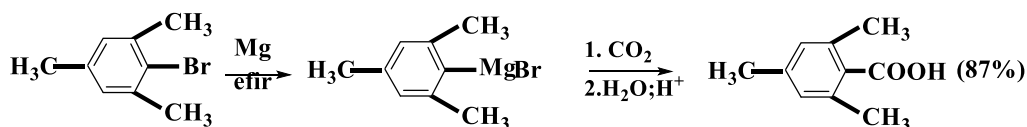
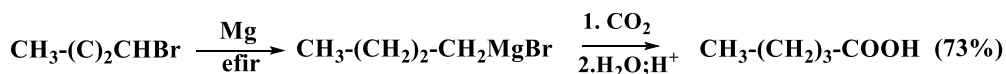
5)Alkenlərin karbonilləşməsi. Karbon turşularının sənaye alınma üsuludur. Sərt şəraitdə tetrakarbonil nikelin iştirakında alkenlər karbon –dioksidlə birləşmə reaksiyasına daxil olaraq karbon turşusu əmələ gətirir .Bu reaksiya **Reppi** reaksiyası adlanır.



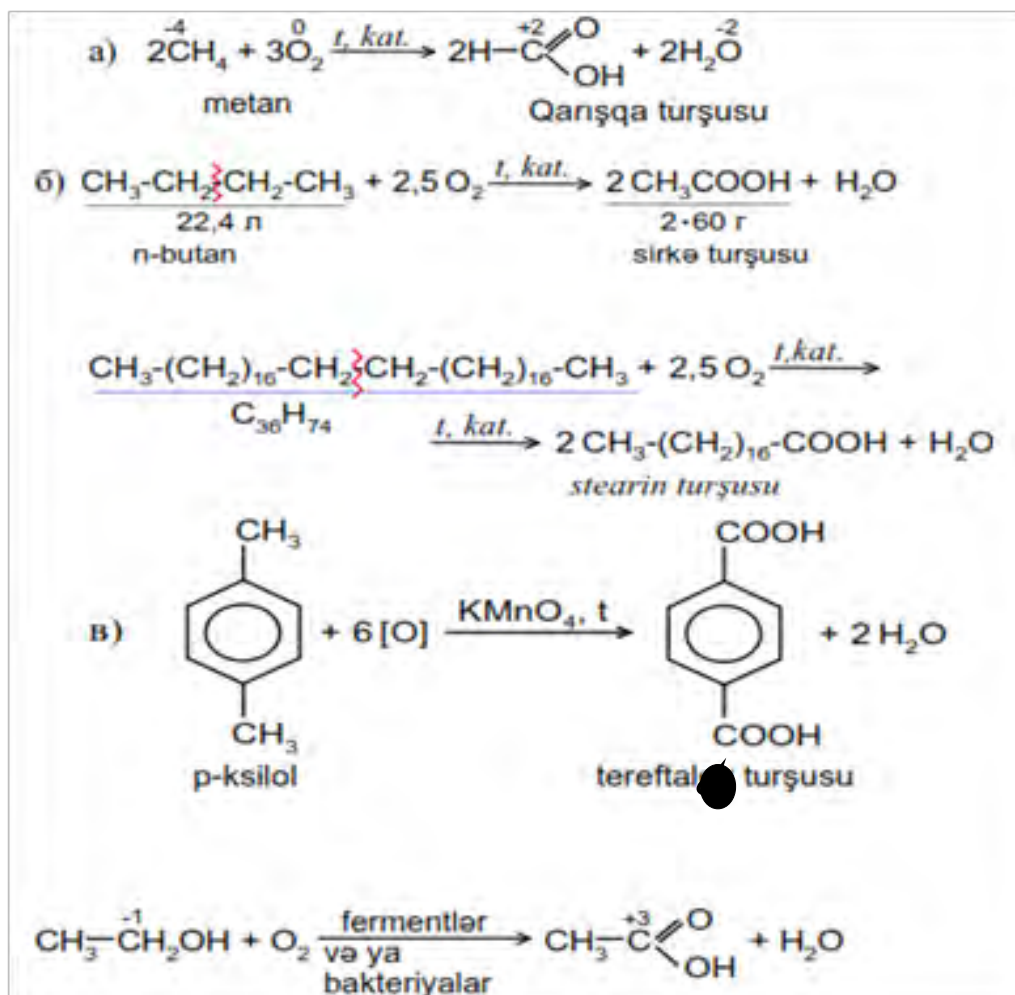
6) .Karbon turşuları qeyri-üzvi turşular kimi, onların duzlarını sulfat turşusu ilə qızdırdıqda alınır.



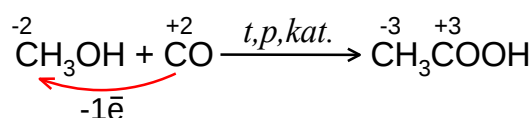
7) Metal üzvi birləşmələrin CO₂ ilə reaksiyasından və Qrinyar reaktivi ilə. Bu məqsədlə Li və Mg metal üzvi birləşmələrdən istifadə olunur.



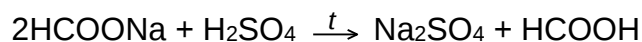
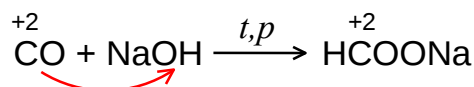
8).Karbonhidrogenlərin oksidləşməsi



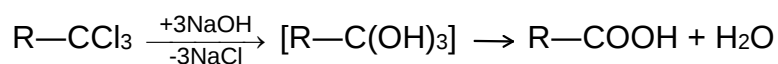
9).Xüsusi alınma üsulları. Sirkə turşusu metil spirti ilə karbon monooksiddən (CO) alınır.



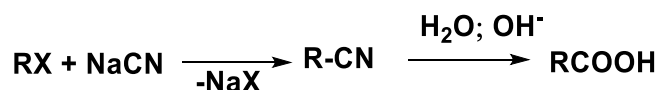
Qarışqa turşusu karbon (II)-oksidi təzyiq və katalizator iştirakında natrium hidroksid tozu ilə qızdırdıqda alınan natrium formiatı qüvvətli turşularla işlədikdə alınır.



Karbon turşuları həm də bir karbon atomunda üç halogen atomu saxlayan karbohidrogenlərin (trihalogenalkan) hidrolizindən almaq olar.



10. Sianid metodundan istifadə etməklə:



1) Karbon turşularının reduksiyası

2) Dekarboksilləşmə reaksiyaları (C - C rabitəsinin parçalanması)

3) Karbon turşularının α-karbon atomunda əvəzlənmə reaksiyaları

4) Asil karbon atomunda nukleofil əvəzlənmə reaksiyaları

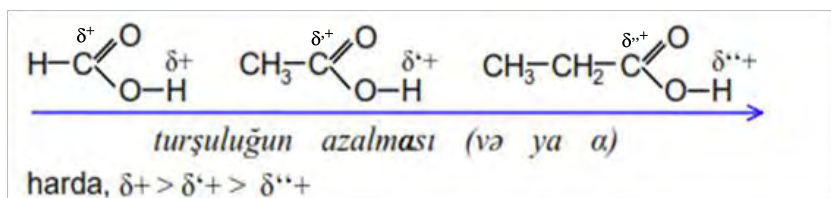
Karbon turşuları suda məhlulda H^+ və karboksil anionlarına dissosiasiya edir. Buna görə də karbon turşularının suda məhlulu lakmusu qırmızı rəngə boyayır.



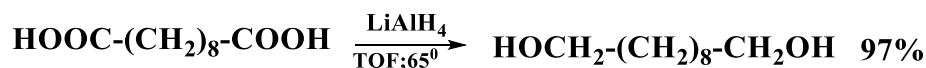
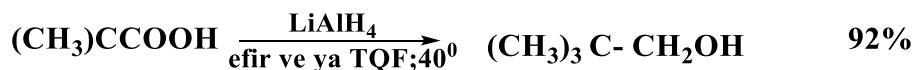
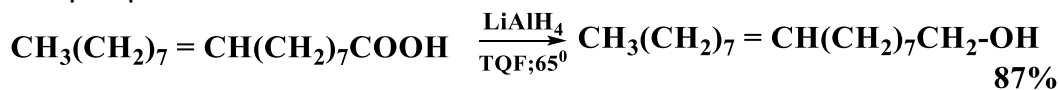
$HCOO^-$ — formiat ionu CH_3COO^- — asetat ionu

$CH_3-CH_2-COO^-$ — propionat ionu.

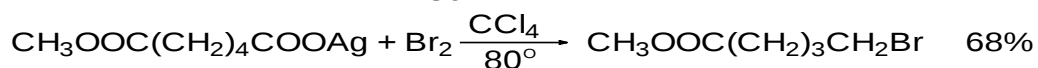
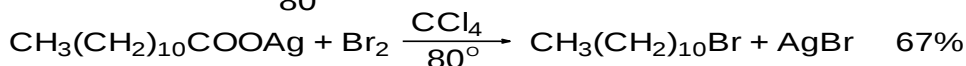
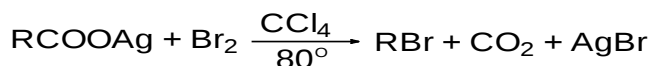
Qarışıq turşusundan ($HCOOH$) başqa qalan karbon turşuları zəif turşudurlar (H_2CO_3 –dən qüvvətlidirlər). Doymuş birəsaslı karbon turşularının homoloji sırasında qarışıq turşusunun digər turşulara nisbətən qüvvətli olmasına səbəb $-COOH$ - qrupuna H-atomunun birləşməsidir. Sonrakı homoloqların molekullarında alkil radikalları var. Alkil radikalları elektrodonorluq (+I effekt) xassəsi karbonil qrupundakı C-atomunun müsbət yükünü azaldır. Bu da O-H rabitəsinin polyarlılığının azalmasına səbəb olur. Karboksil qrupuna birləşən karbohidrogen radikalında karbon atomlarının sayı artdıqca, başqa sözlə homoloji sıra üzrə molekul kütlə artdıqca turşuluq qabiliyyəti azalır.



Karbon turşularının reduksiyası : Karbon turşuları litiumalüminumhidrid iştirakında birli spitlərə qədər reduksya olunurlar. Reduksiya nisbətən sərt şəraitdə , tetrahidrofuranməhlulund qaynatmaqla aparılır.

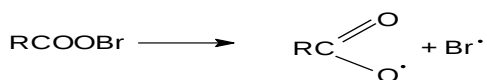
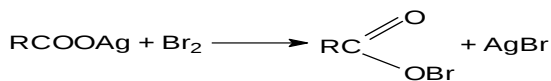


Dekarboksiləşmə : Dekarboksiləşmənin mahiyyəti ilkin turşu molekulundakı karbon atomlarının sayından, alınan turşudakı karbon atomlarının sayı (n-1) bir vahid az olur, buda CO_2 -nin ayrılması baş verir. Üzvi sintezdə ən çox istifadə olunan dekarboksilləşmə reaksiyası Borodina-Xunsdinkker reaksiyasıdır. Bu reaksiya karbon turşularının argentium duzlarının bromun CCl_4 məhlulunda qızdırmaqla alkilhlogenidə çevrilməsinə əsaslanır.

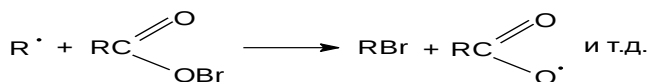
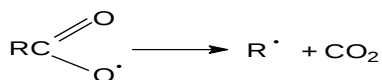


Reaksiyanın radikal-zəncir mezanizmi aşağıdakı kimi gedir.

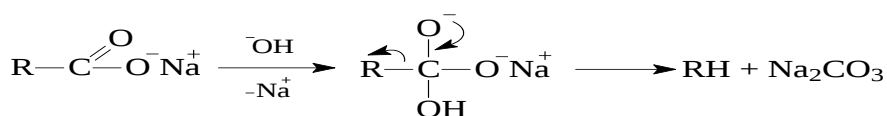
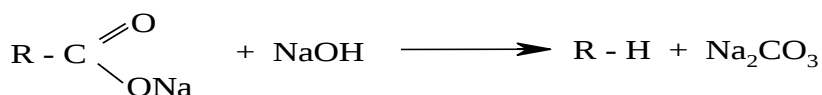
Zəncirin aktivləşməsi



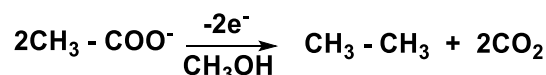
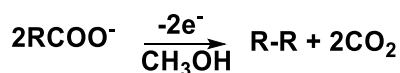
Zəncirin qırılması



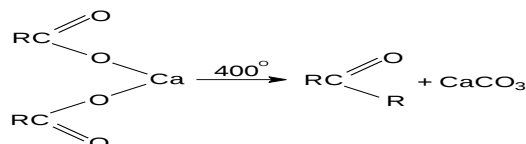
Karbon turşularının duzlarını qələvidə əritdikdə alkan alınır (Dyuma reaksiyası).



Karbon turşularının preparativ dekarboksidləşməsi reaksiyası elektroliz üsuludur (Q.Kolbe).



Karbon turşularının duzları piroliz prosesi zamanı dekarboksilləşərək keton əmələ gətirir.

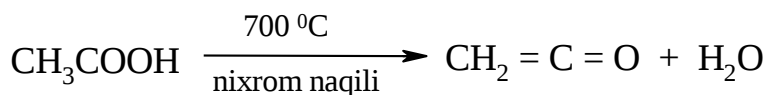


Karbon turşularının halogenləşməsi

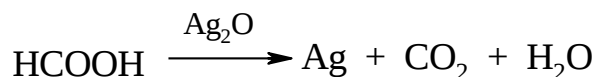
α-Xlorəvəzli turşuları almaq üçün xlorlaşdırıcı agent kimi mis-(II) xloriddən də istifadə oluna bilər:



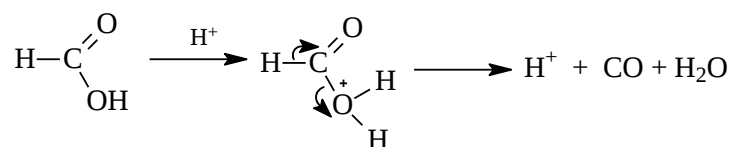
Bu tip gedən reaksiyalara sirkə turşusunun daxili anhidridə- ketonə pirolizi də aiddir:



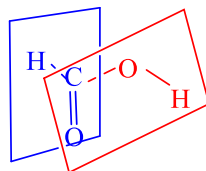
Bəzi xassələrinə görə karbon turşuları arasında qarışqa turşusu xüsusi yer tutur. Belə ki, o digər karbon turşularından daha güclü olmaqla yanaşı aldehidlər kimi asanlıqla oksidləşir:



Qatı sulfat turşusu qarışqa turşusunu karbon(II)- oksidə və suya parçalayır:



Qarışqa turşusunun bu xüsusiyyətləri onun quruluşu ilə izah olunur:



Verilmiş quruluşdan göründüyü kimi qarışqa turşusu molekulunda olan karboksil (**-COOH**) qrupuna görə karbon turşularının və karbonil (**-CHO**) qrupuna əsasən isə aldehidlərin xassələrinə aid reaksiyalara daxil olur.

Karbon turşularının funksional əvəzli törəmələri. Karbon turşularının funksional əvəzli törəmələri dedikdə karboksil qrupun çevrilmələri əsasında əmələ gələn və ilkin turşuya hidroliz olunan birləşmələr nəzərdə tutulur. Beləliklə karbon turşularının funksional əvəzli törəmələrinə aid edilə bilər.

halogenanhidrid - $\text{R} - \text{CO} - \text{Hal}$, **anhidrid**- $\text{R} - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$

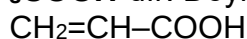
amid - $\text{R} - \text{CO} - \text{NH}_2$, **mürəkkəbfir** - $\text{R} - \text{CO} - \text{OR}^1$

nitril - $\text{R} - \text{C} \equiv \text{N}$ **duz**- $\text{R} - \text{COOMe}$ **keten** - $\text{R}_2\text{C} = \text{C} = \text{O}$

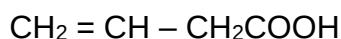
IV.2.6. DOYMAMIŞ TURŞULAR

Birəsaslı etilen sırası doymamış turşuların ümumi formulu

$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, asetilen və dietilen sırası doymamış turşuların ümumi formulu isə $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ -dir. Doymamış turşular trivial və elmi nomenklatura ilə adlandırılır:



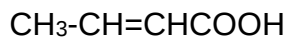
– Akril turşusu, propenturşu



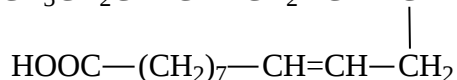
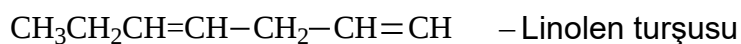
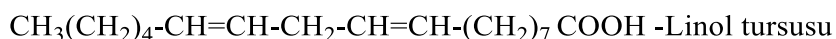
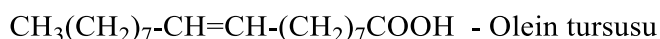
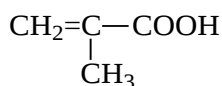
– Vinilsirkə turşusu, 3-butenturşu

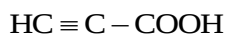
Sis-, trans-

– Kroton turşusu və ya β -metilakril turşusu, 2-butenturşu

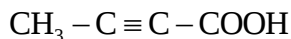


– Metakril turşusu, α -metilakril turşusu, 2-metilpropenturşu



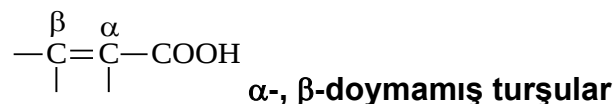


– Propiol turşusu, propinturşu

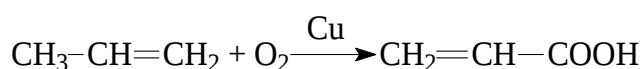


– Tetrol turşusu, 2-butinturşu

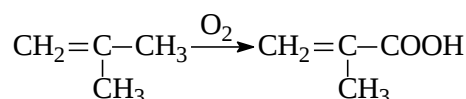
Karboksil qrupun ikiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomu ilə bilavasitə birləşmədiyi doymamış turşular alkenlərə və doymuş karbon turşularına mənsub xassələrə malik olduğundan onlar xüsusi maraq kəsb etmir. Odur ki, hazırkı bölmədə ikiqat rabitələri α - və β -karbon atomları arasında yerləşən və bu səbəbdən α -, β -doymamış turşular adlanan turşulardan bəhs ediləcəkdir:



.Alınma üsulları. Akril turşusu sənayedə aşağıdakı üsullarla alınır.
Propilenin havanın oksigeni ilə oksidləşməsindən:



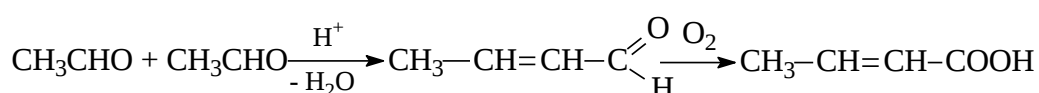
Uyğun sxem üzrə izobutilenin oksidləşməsindən metakril turşusu alınır:



Nikel duzlarının iştirakında və təzyiq altında asetilen, karbon 2-oksit və sudan akril turşusu alınır:



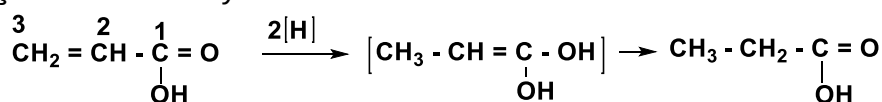
Kroton turşusunun alınmasında asetaldehidin kroton kondensləşməsindən istifadə olunur:



IV.2.7. Kimyəvi xassələri.

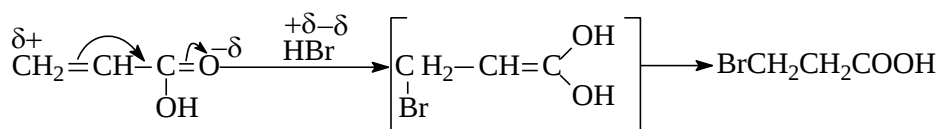
Doymamış turşular karbon turşularına xarakter törəmələr əmələ gətirir: duzlar, anhidridlər, halogenanhidridlər, amidlər, mürəkkəb efirlər və s. İkiqat rabitəli olduğundan onlar birləşmə (halogenləşmə, hidrohalogenləşmə), oksidləşmə və polimerləşmə reaksiyalarına da daxil olur.

İkiqat rabitənin molekuldakı vəziyyətindən asılı olaraq doymamış turşular bəzi xassələrinə görə fərqlənir. Belə ki, α , β -doymamış turşular uyğun karbon turşularından bir qədər güclü turşulardır. Digər doymamış turşulardan fərqli olaraq onlar alınan andakı hidrogeni 2,3-vəziyyətdə birləşdirərək reduksiya olunur:

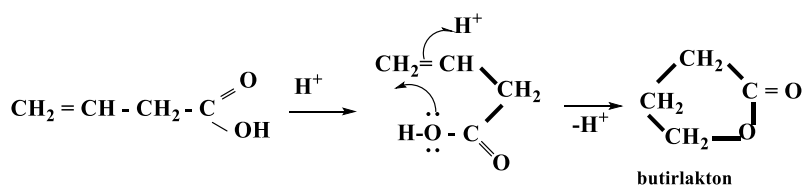


α -, β -Doymamış turşulara elektrofil birləşmə zamanı karboksil qrupu birləşmənin istiqamətinə təsir göstərir. Məsələn, akril turşusunun hidrobromlaşması Markovnikov

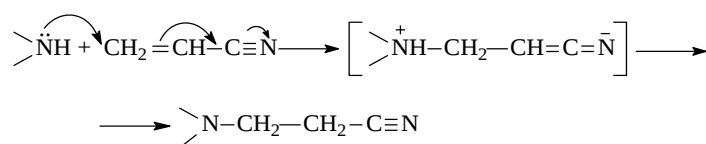
qaydasının əksi istiqamətində gedir:



α -, β -Doymamış turşulardan fərqli olaraq ikiqat rabitəsi karboksil qrupundan bir qədər uzaq yerləşən, beş və altıüzvlü tsikllərin əmələ gəlməsinə imkan verən doymamış turşular turş katalizatorun iştirakında qızdırıldıqda lakton əmələ gətirir:

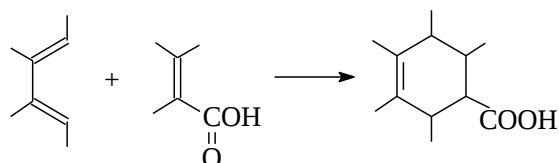


α -, β -Doymamış karbon turşularının əhəmiyyətli törəməsi akrilnitrildir. O nukleofil reagentlərə qarşı yüksək reaksiya qabiliyyətilə fərqlənir:

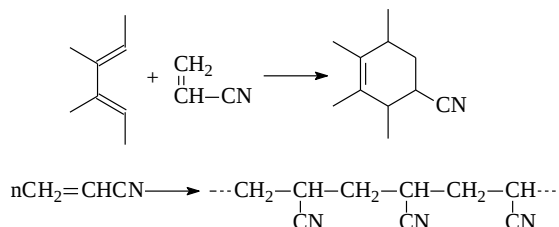


Bu zaman substrata (aminə) sianetil qrupu ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$) birləşdiyindən reaksiya sianetilləşmə adlanır.

α -, β -Doymamış aldehid və ketonlar kimi α -, β -doymamış turşular da dien sintezinə daxil olur:



İkiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomlarında elektronakseptor əvəzləyicili birləşmələr kimi akrilnitril asanlıqla dien sintezinə və polimerləşmə reaksiyalarına daxil olur.



Akrilnitril əsasında alınan polimerlər və birgə polimerlər geniş praktiki tətbiqə malikdir. Akrilnitrilin polimerləri yunu əvəz edə bilən liflərin hazırlanmasında, onun butadienlə birgə polimerləri isə benzinə qarşı davamlı kauçuk ("buna-N") əmələ gətirir. Akril və metakril turşularının metil efirlərinin polimerləri rəngsiz plastik kütlə olan "üzvi şüşə" kimi, eləcə də onlardan bioloji preparatların konservləşdirilməsində, örtüklərin, məişət və sənaye

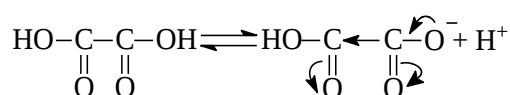
məmulatlarının hazırlanmasında geniş istifadə olunur.

İkiəsəslı karbon turşuları. Birəsəslı turşular kimi ikiəsəslı karbon turşuları da doymuş və doymamış kimi fərqlənir.

IV.2.8. İkiəsəslı doymuş turşular.

Bu turşulardan alınma üsullarının əlverişliyinə və daha yaxşı öyrənilməsinə görə şəxəsiz karbon zəncirli turşular daha mühüm əhəmiyyət kəsb edir: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Bəzi turşuların hər üç nomenklatura ilə adları aşağıdakı cədvəldə göstərilir.

İkiəsəslı turşuların molekulunda iki karboksil qrupu olduğundan onlar K_1 və K_2 dissosiasiya sabitləri ilə xarakterizə olunur. Turşunun gücü karboksil qruplarının qarşılıqlı vəziyyətindən asılıdır. Karboksil qruplarının bir-birinə daha yaxın yerləşdiyi oksalat və malon turşularının K_1 və K_2 dissosiasiya sabitləri uyğun olaraq $5,9 \cdot 10^{-2}$; $6,4 \cdot 10^{-5}$ və $1,49 \cdot 10^{-3}$; $2,03 \cdot 10^{-6}$ təşkil edir. Göründüyü kimi, K_1 dissosiasiya sabitləri K_2 sabitlərindən yüksəkdir. Bu fakt karboksil qruplarının birindən proton ayrıldıqda əmələ gələn karboksilat anionundan elektronların ikinci karboksil qrupuna doğru sürüşməsinə göstərir:



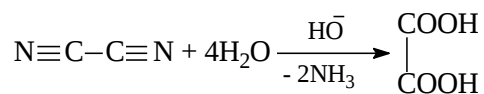
Turşular	Trivial	Beynəlxalq	Karbon sistemine görə
$\text{HOOC} - \text{COOH}$	Oksalat Turşusu	Etanditurşu	-
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	Malon Turşusu	Propanditurşu	Metandikarbon turşusu
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Kəhrəba Turşusu	Butanditurşu	1,2-Etandikarbon turşusu
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Qlutar Turşusu	Pentanditurşu	1,3-Propandikarbon turşusu
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Adipin Turşusu	Heksanditurşu	1,4-Butandikarbon turşusu

Bələliklə, karboksil qruplarının nisbətən yaxın yerləşdiyi ikiəsəslı turşuların K_1 dissosiasiya sabitləri həmişə K_2 -dən yüksək olur. Lakin karboksil qruplarının arasındakı məsafə kifayət qədər çox olduqda ikiəsəslı turşuların dissosiasiya sabitləri birəsəslı turşuların dissosiasiya sabitlərinə yaxınlaşır. Daha güclü ikiəsəslı turşular (C_2 - C_4 turşular) bir sıra xarakter xassələrə malikdir. İkiəsəslı turşular suda həll olan bərk birləşmələrdir. Birəsəslı turşularda olduğu kimi

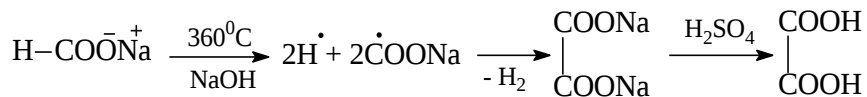
tərkibində cüt sayda karbon atomu olan turşuların ərimə temperaturu qonşu tək sayda karbon atomlu turşuların ərimə temperaturundan yuxarıdır; karbohidrogen zəncirinin uzunluğu artdıqca fərq tədricən azalır.

IV.2.9. Alınma üsulları.

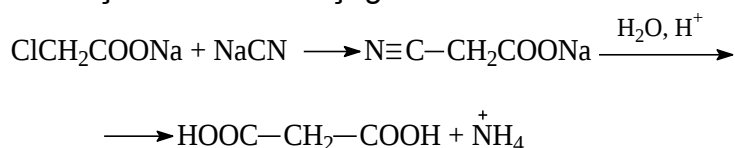
Oksalat turşusu ilk dəfə 1824-cü ildə Völer tərəfindən disianın hidrolizindən alınmışdır:



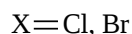
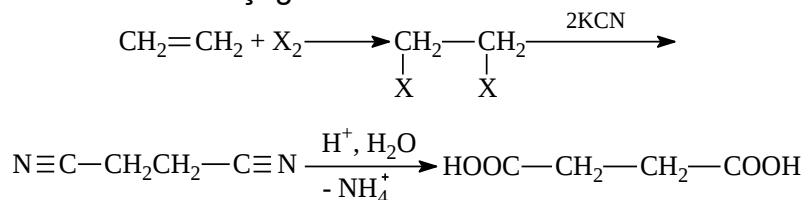
Oksalat turşusu sənayedə qarışqa turşusunun qələvi-metal duzlarının parçalanmasından alınır:



Malon turşusu xlor sirkə turşusu əsasında aşağıdakı sxem üzrə alınır:

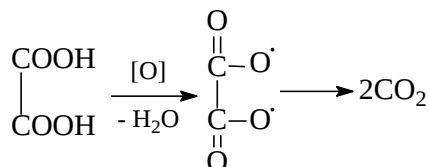


Kəhrəba turşusu etilen əsasında aşağıdakı sxem üzrə alınır:

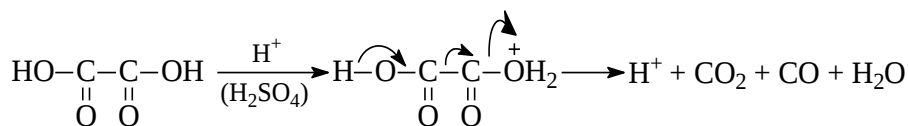


IV.2.10. Kimyəvi xassələri.

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, ikiəsaslı turşular kifayət qədər güclü olduqda (C₂-C₄ turşularda) bir sıra xüsusi xassələr meydana çıxır. Məsələn, oksidləşdiricilərin təsiri ilə oksalat turşusu asanlıqla karbon qazı və suya parçalanır.

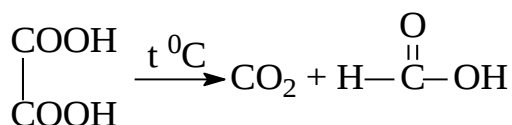


Qatı sulfat turşusunun təsiri ilə parçalanma karbon 2-oksidi, karbon 4-oksidi və suyun alınması ilə nəticələnir:

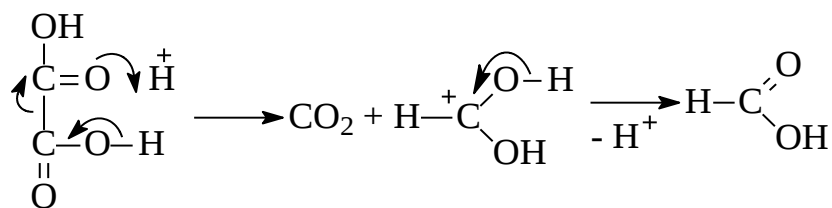


Digər turşulardan fərqli olaraq oksalat turşusu anhidrid əmələ gətirmir.

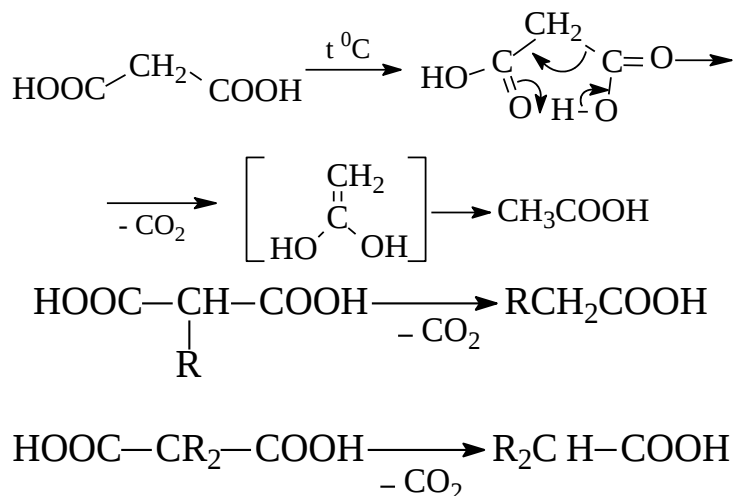
Oksalat turşusu ərimə temperaturundan bir qədər yuxarı temperaturda karbon qazı və qarışqa turşusuna parçalanır:



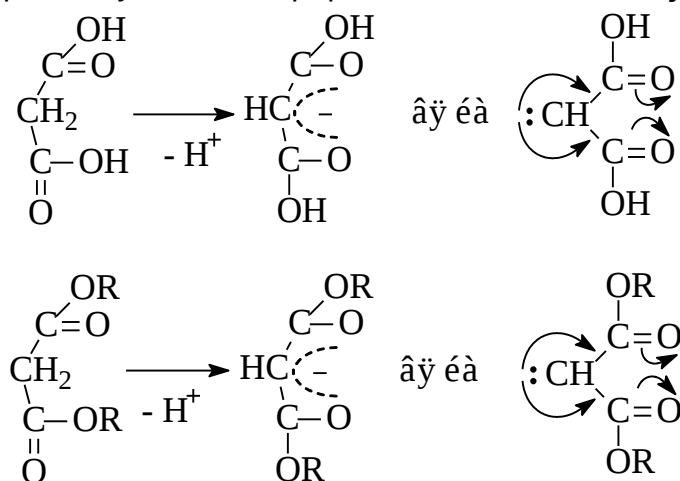
Reaksiyanın gedişini aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



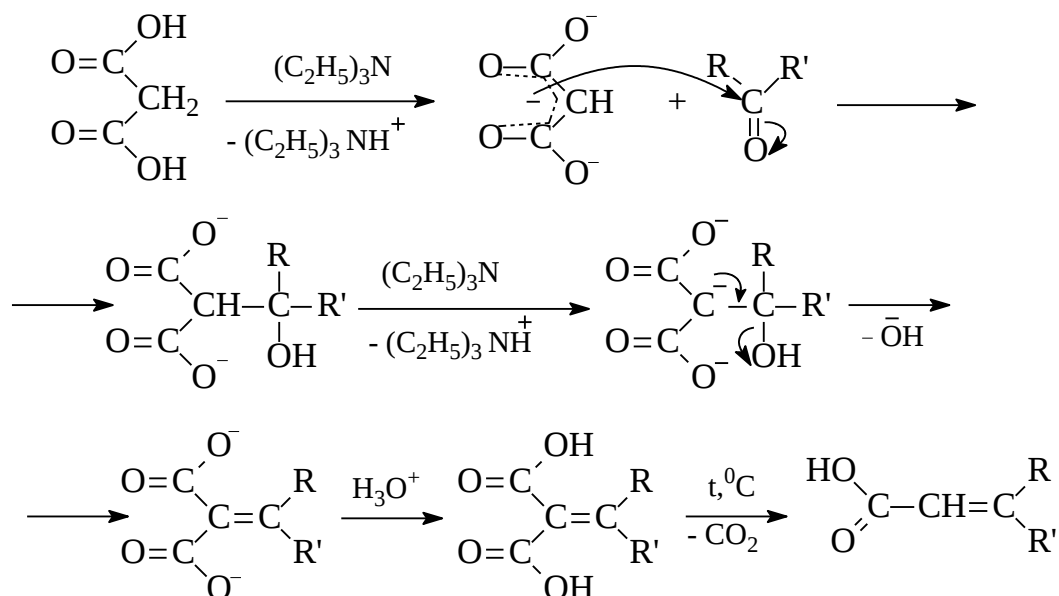
Eyni şəraitdə malon turşusu, onun mono- və diəvəzli törəmələri də uyğun turşuya və karbon qazına parçalanır:



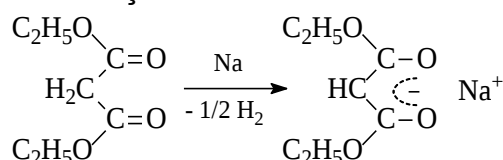
Malon turşusunda, xüsusilə onun efirində metilen qrupunun hidrogen atomları olduqca mütəhərrikdir. Bu hidrogen proton kimi ayrıldıqda əmələ gələn karbanionda mənfi yükün elektromənfi karboksil qrupları və ya karbonil qrupları hesabına delokallaşması ilə izah olunur:



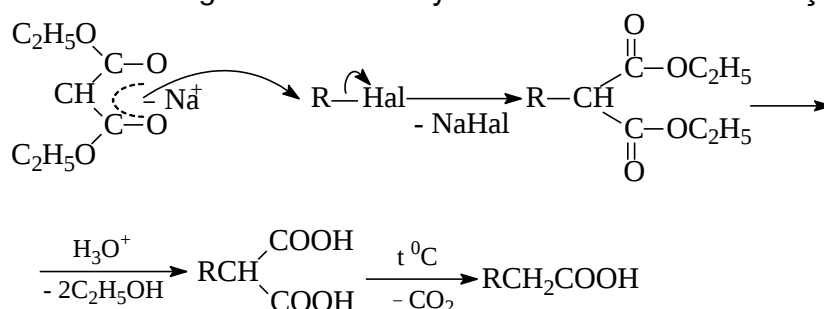
Odur ki, üzvi əsasların iştirakında malon turşusu aldehid və ketonlarla kondensləşir:



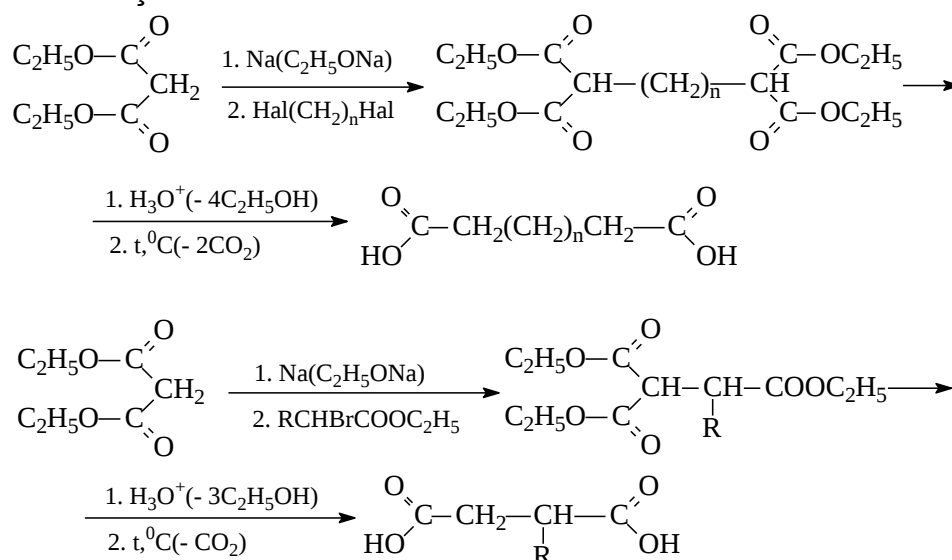
Malon efirinin bu xassəsindən müxtəlif birləşmələrin, o cümlədən bir- və ikiəsaslı turşuların alınmasında istifadə olunur. Bu məqsəd üçün ilk növbədə natriumun və ya natrium etilatın təsiri ilə malon efiri natriummalon efirinə çevrilir:



Natriummalon efirinin alkilhalogenidlərlə reaksiyası əsasında birəsaslı turşular alınır:

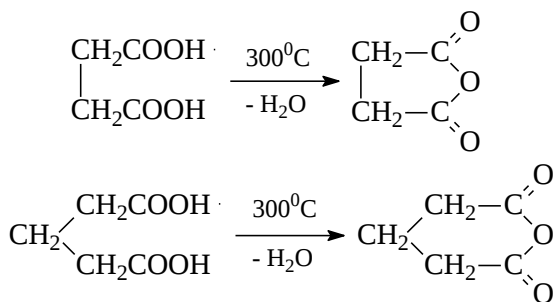


Alkilləşdirici agent kimi dihalogenalkan və ya α -halogen əvəzli birəsaslı turşu efiri götürüldükdə ikiəsaslı turşular alınır:

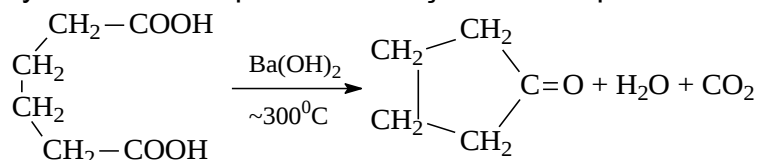


Kəhrəba və qlutar turşularının əsas xassələrindən biri də qapalı anhidrid əmələ

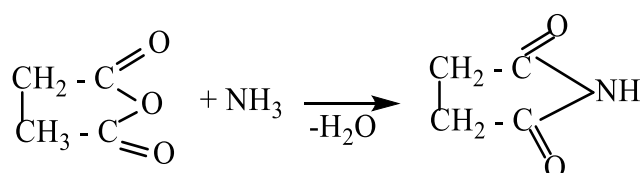
gətirmələridir:



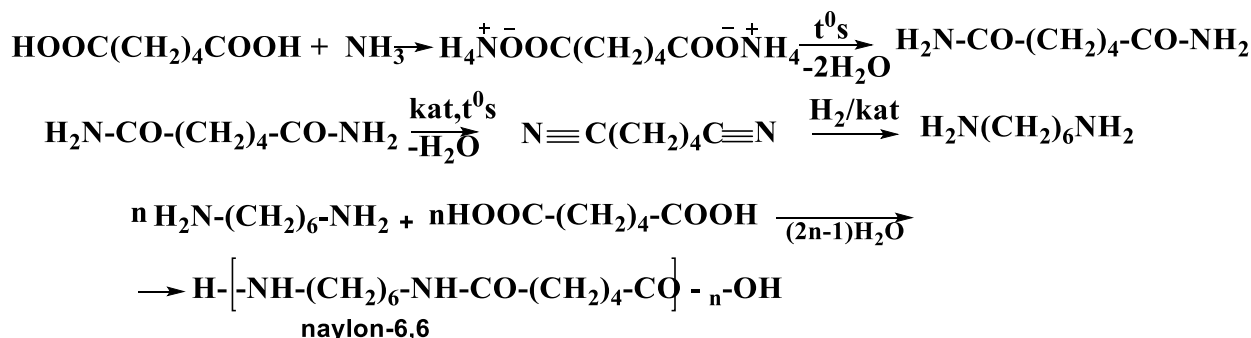
Adipin turşusundan yeddiüzvlü halqa əvəzinə beşüzvlü tsiklopentanon əmələ gəlir:



Kəhrəba turşusunun imidini (süksinimid) kəhrəba anhidridinin ammoniyakla qarşılıqlı təsirindən almaq olar.



Sənayedə adipin turşusundan naylon - 6,6 poliamid lifinin alınmasında geniş istifadə olunur. Bu məqsədlə turşudan alınmış diammonium duzunu qızdırılmaqla diamid alınır. Sonra diamid dinitrilə çevrilir. Alınan dinitril katalitik reduksiya olunur. Reduksiya məhsulu olan heksametilendiamin adipin turşusu ilə ekvimol miqdarda müəyyən temperaturda qızdırılaraq naylon-6,6 -nı əmələ gətirir:

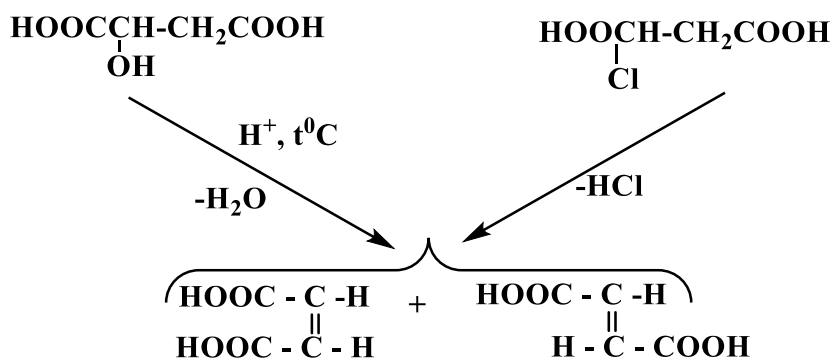


IV.2.11. İkiəsaslı doymamış turşular.

İkiəsaslı doymamış turşuların mühüm nümayəndələri bir-birilə həndəsi izomerlik təşkil edən malein və fumar turşularıdır. Bu turşular eyni quruluş formuluna, lakin müxtəlif konfiqurasiyaya malikdir:

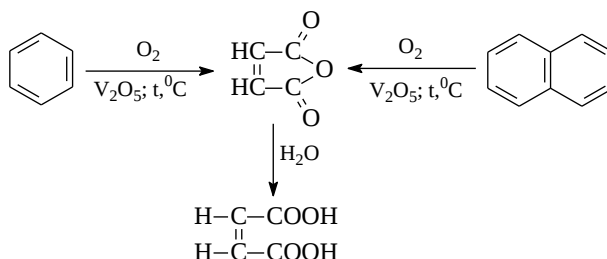


Hidroksikəhrəba (alma turşusu) turşusu dehidratlaşdıqda və ya xlorəkəhrəba turşusu dehidroxlorlaşdıqda hər iki turşunun qarışığı alınır:



Dehidratlaşmanın şəraitindən asılı olaraq bu və ya digər turşu alınır.

Malein turşusu sənayedə benzol və naftalinin havanın oksigeni ilə katalitik oksidləşməsindən alınır:



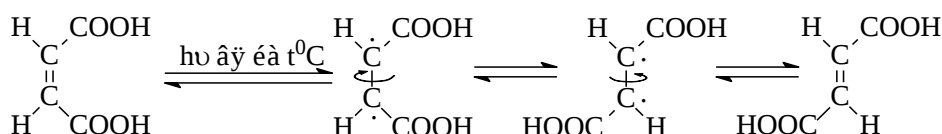
Malein və fumar turşuları suda həll olmalarına görə kəskin fərqləndiyindən onları asanlıqla ayırmaq mümkündür. Onlar təkcə suda həll olmalarına görə deyil, eləcə də digər xassələrinə görə də fərqlənir

Turşular	T _{er.} , °C	20°C-də suda həll olması, kütlə hissə	Dissosiasiya sabitləri		Yanma istiliyi, kC/Mol
			K ₁	K ₂	
Fumar turşusu	288	1:150	9,3·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻⁵	1333,5
Malein turşusu	130	1:2	1,17·10 ⁻²	2,6·10 ⁻⁷	1354

Malein və fumar turşularının xassələrinin müxtəlifliyi onların quruluşları ilə yaxşı izah olunur. Belə ki, malein turşusu polyar olduğundan suda daha yaxşı həll olur. Cədvəldən görüldüyü kimi malein turşusunun yanma istiliyi və birinci dissosiasiya sabiti (K₁) fumar turşusunun müvafiq göstəricilərindən yüksəkdir. Bu fakt onunla izah oluna bilər ki, sis-konfigurasiyalı malein turşusunda karboksil qrupları yaxın yerləşdiyindən onların qarşılıqlı dəf olunmaları ilə molekulun daxili enerjisi artır, karboksil qruplarındakı müsbət yüklənmiş hidrogen atomlarının qarşılıqlı dəf olunmaları ilə isə hidrogenin proton kimi ayrılması asanlaşır.

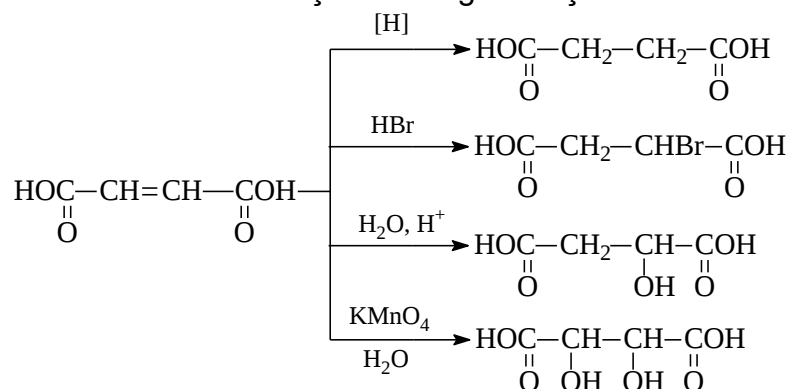
Nəhayət, malein turşusunun ikinci dissosiasiya sabiti fumar turşusunun ikinci dissosiasiya sabitindən daha azdır. Bu malein turşusunda protonun mənfi yüklü iki karboksilat anionundan ayrılması ilə izah oluna bilər.

Qızdırıldıqda və ya şüalandırıldıqda malein və fumar turşuları bir-birinə keçir; hər iki halda turşular arasında tarazlıq yaranır:



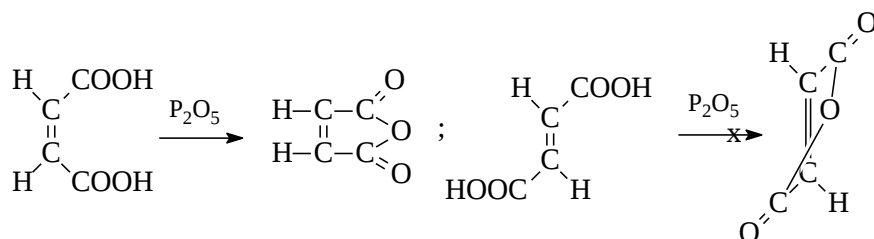
Malein və fumar turşularının məhlullarını UB işıqla şüalandırıdığında hər iki halda 75% malein və 25% fumar turşularından ibarət qarışıq əmələ gəlir. Termiki (~150°C) izomerləşmə şəraitində isə tarazlıq daha sabit fumar turşusunun əmələ gəlməsi istiqamətinə doğru sürüşür.

Bu turşular ikiqat rabitələrinə hidrogenin, halogenlərin, hidrogenhalogenidlərin, suyun birləşməsinə və ikiqat rabitə üzrə hidrosilləşmələrinə görə oxşar xassəlidir:

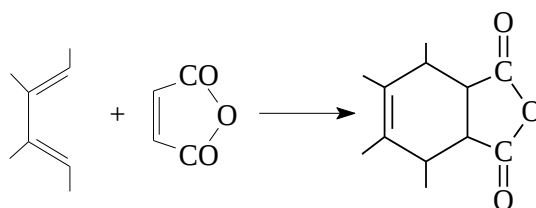


Lakin fumar turşusunda karboksil qrupları trans vəziyyətdə yerləşdiyindən bəzi xassələrinə görə o malein turşusundan kəskin surətdə fərqlənir.

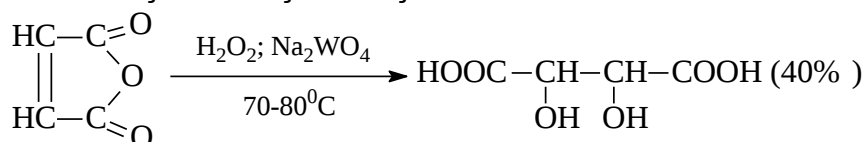
Malein turşusundan fərqli olaraq fumar turşusu fosfor beşoksidin təsiri ilə anhidrid əmələ gətirmir:



Malein turşusu və onun anhidridi aktiv dieneffilər kimi bir çox dienlərlə asanlıqla reaksiyaya daxil olur:



Malein anhidridi ilkin birləşmə kimi çaxır turşusunun sintezində istifadə olunur:



Malein turşusu yeyinti sənayesində yağların, piylərin və quru südün xarab olmasının qarşısını alan birləşmə kimi tətbiq edilir, o poliefir polimerlərin alınmasında geniş tətbiq olunur.

IV.3. MÜRƏKKƏB EFİRLƏR

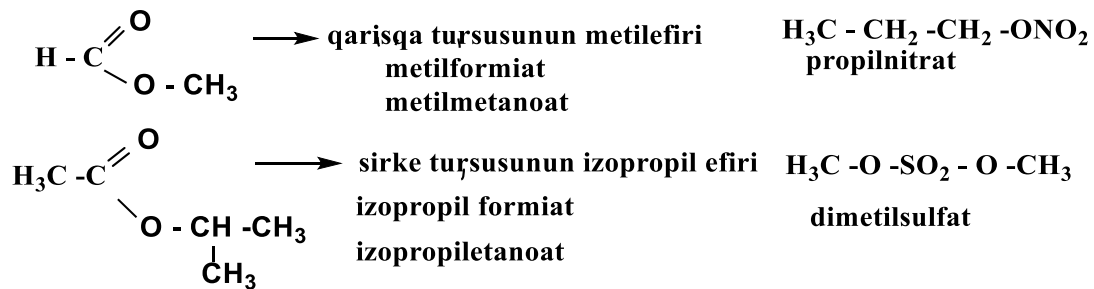
Mürəkkəb efirlər – üzvi və qeyri-üzvi oksigenli turşuların spirtlərlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn birləşmələrdir. Bu reaksiyalar **efirləşmə** reaksiyası adlanır.

birəsaslı karbon turşularının biratomlu spirtlərlə əmələ gətirdiyi mürəkkəb efirlərin ümumi formulu: **R-COOR'**, hardakı **R** və **R'** – karbohidrogen radikalıdır, və ya **C_nH_{2n}O₂**.

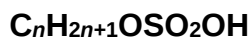


IV.3.1.Mürəkkəb efirlərin nomenklaturası və izomerliyi.

Mürəkkəb efirlərin beynəlxalq nomenklaturaya əsasən **adlandırılması zamanı –at və -oat şəkilçilərindən istifadə olunur.**

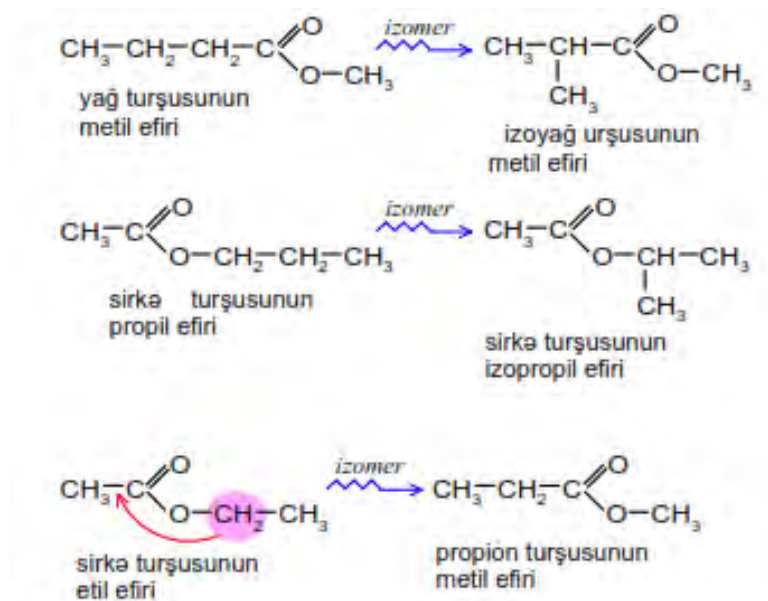


Biratomlu spirtlərin sulfat turşusu ilə əmələ gətirdiyi turşu efirin formulu:

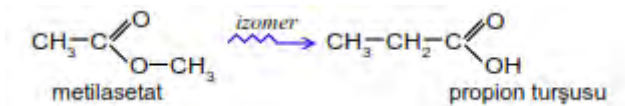


Rasional (səmərəli) nomenklatura ilə efirləri adlandırdıqda **uyğun turşu qalığı və spirtə aid olan alkil radikalının adlarından istifadə olunur.**

Mürəkkəb efirlərin izomerliyi. **Karbon zəncirinə görə izomerlik** həm turşuya, həm də spirtə görə müəyyən olunur. Turşuya görə quruluş izomeri C₅-dən spirtə görə isə C₄-dən başlayır.

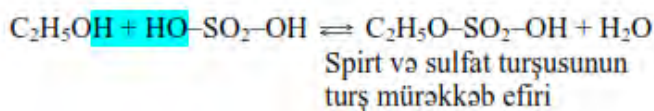
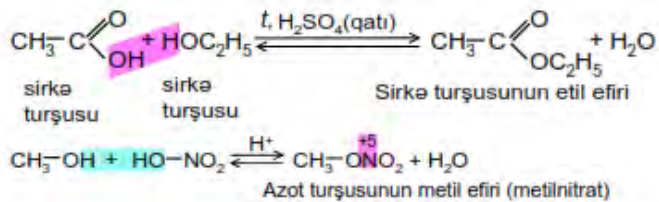
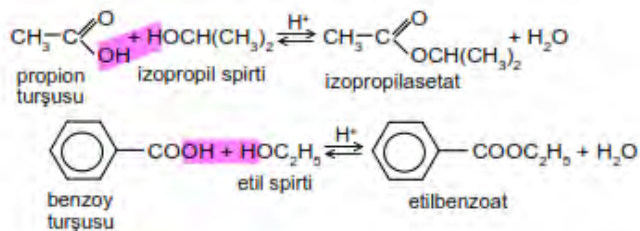


Siniflərarası izomerləri karbon turşularıdır.



IV.3.2.Mürəkkəb efirlərin alınma üsulları.

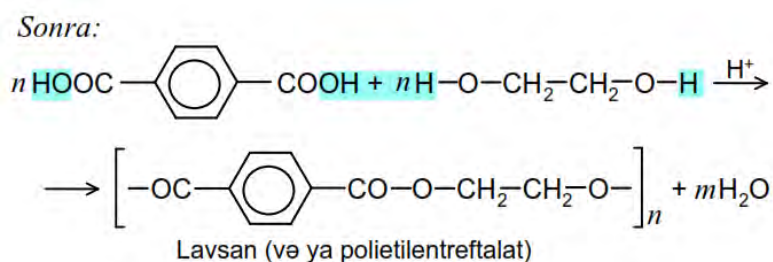
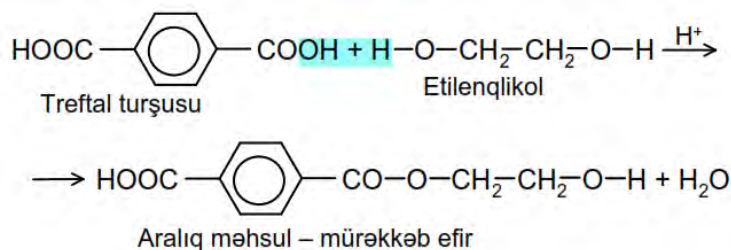
Efirləşmə reaksiyaları.



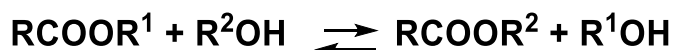
Efirləşmə reaksiyaları dönərdir və turşu iştirakında gedir. Bu zaman H^+ -spirt molekulunda, OH^- isə turşu molekulundan ayrılır.



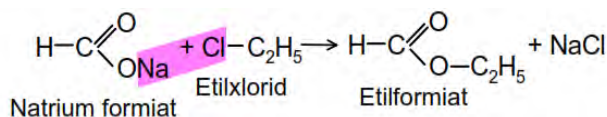
Əgər turşu ikiəsaslı və spirt ikiatomludursa onda, reaksiya suyun ayrılması ilə gedərək yüksəkmolekullu birləşmə əmələ gəlir. Bu polikondensləşmə reaksiyası adlanır.



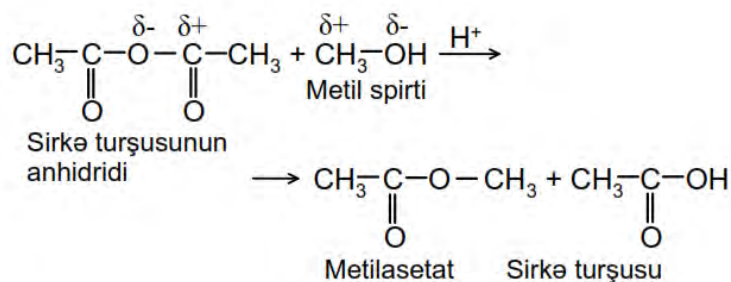
Təkrar efirləşmə (alkoliz) turşu iştirakında gedir.



Karbon turşularının duzlarının alkil hallogenlərlə qarşılıqlı təsiri:



Karbon turşularının anhidridlərinin spirtlə təsiri reaksiyasından:



Karbon turşularının alkenlərlə qarşılıqlı təsiri:



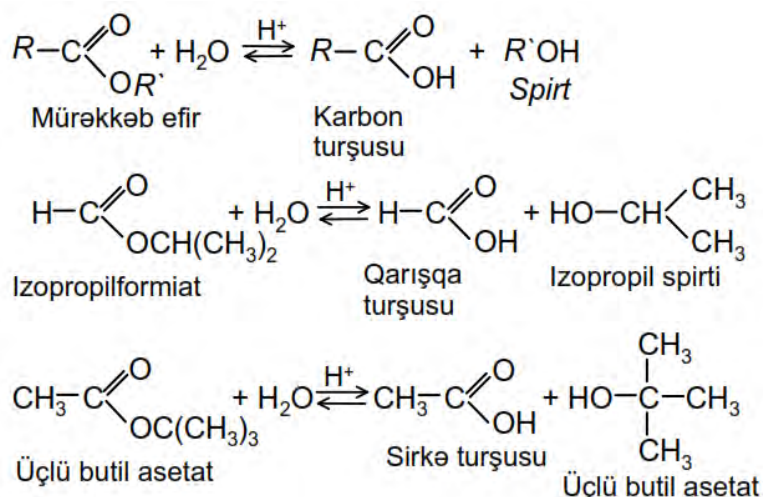
IV.3.3.Mürəkkəb efirlərin fiziki xassələri.

Karbon turşuların mürəkkəb efirləri uçucu, suda az həll olan (molekul kütləsi kiçik olan mürəkkəb efirlər suda həll olurlar), xoş ətrli maddələrdirlər. Onların çoxu meyvə və giləmeyvə ətrlidir. Məsələn: izoanilasetat armud, yağturşusunun butil efiri ananas iyi verir.

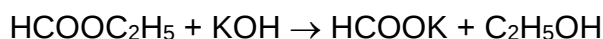
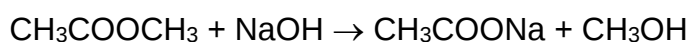
Mürəkkəb efirlərin qaynama və ərimə temperaturu əmələ gətirdikləri müvafiq karbon turşuların qaynama və ərimə temperaturlarından aşağıdır. Buna səbəb turşulardan fərqli olaraq mürəkkəb efirlə də hidrogen rabitəsinin olmamasıdır. Bir çox efirlər yaxşı üzvi həlledicilərlər.

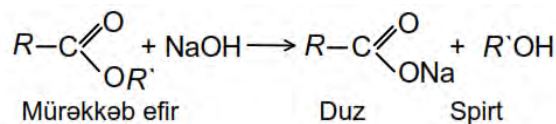
IV.3.4.Kimyavi xassələri.

Mürəkkəb efirlərin hidrolizi turş və qələvi mühitində aparılır. Turş mühitdə hidroliz döner prosesdir, hidroliz məhsulu turşu və spirtir. Hidroliz prosesi efirləşmə reaksiyasının əksidir.



Qələvi mühitdə hidroliz dönməyən prosesdir. Hidroliz məhsulu duz və spirtir (bir-birilə reaksiyaya girmir). Bu zaman alkoqolyat alınmır, bu da sulu məhlulda spirtlərin qələvilərlə reaksiyaya girməməsini bir daha sübut edir. Reaksiya nəticəsində spirt alınır.



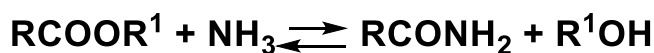


Mürəkkəb efirlərin qələvilərlə reaksiyası sabunlaşma adlanır.

Təkrərefirleşmə reaksiyaları (bax alınma üsullarına).

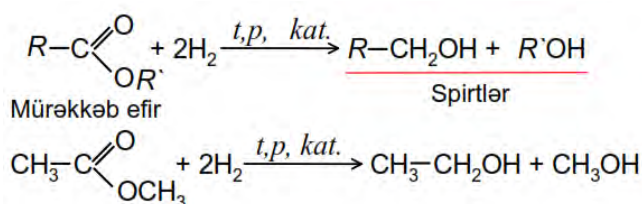
Ammonyakla reaksiyası.

Mürəkkəb efirlərin ammonyakla reaksiyasından turşu amidləri və spirt alınır. Bu proses **ammonoliz** adlanır.



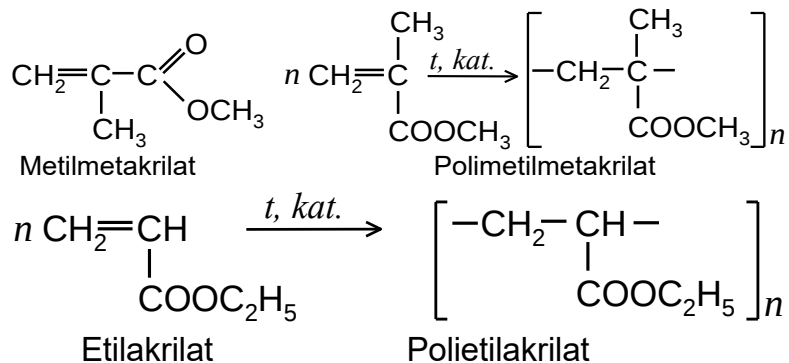
Hidrogenləşmə.

Sərt şəraitdə (t, p, kat.) mürəkkəb efirlərin hidrogenləşməsindən uyğun spirtlər alınır.



Doymamış karbon turşularının (və ya doymamış spirtlərin) mürəkkəb efirləri doymamış birləşmələrin bütöv xassələrini özündə əks etdirir. Yəni onlarda hidrogenləşir, halogenləşir (birləşmə reaksiyası üzrə bromlu suyu rəngsizləşdirir) KMnO_4 məhlulunu rəngsizləşdirir.

Metakril turşusunun metil efiri və onun izomeri olan akril turşusunun etil efirinin polimerləşməsindən əmələ gələn irimolekullu birləşmə **üzvi şüşə** adlanır.

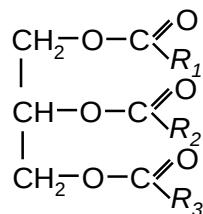


IV.4. Yağlar, piylər və sintetik yuyucu vasitələri

IV.4,1.Yağlar və piylər

Yağlar üçatomlu spirt olan qliserinin və birəsaslı ali yağ turşularının mürəkkəb efirləridir. Belə birləşmələrin ümumi adı qliseridlərdir.

Təbii yağlar – müxtəlif triqliseridlərin qarışığıdır. Yağın ümumi formulu:



R_1 , R_2 və R_3 — karbohidrogen qalığı (eyni və ya müxtəlif ola bilər), 3-dən 25-ə qədər karbon atomu saxlayır (yağ turşusundan başlayır).

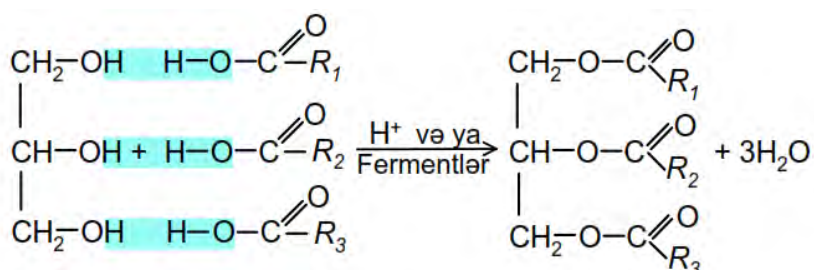
Triqliseridlər əsas etibarilə palmitin, stearin, həmçinin doymamış turşulardan olein, linol, linolen turşuları əmələ gətirir. Yağlar mürəkkəb efirlərdir, bütün mürəkkəb efirlər yağlara aid deyil.

Ali doymuş: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – palmitin turşusu $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ – stearin turşusu

Ali doymamış: $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ – olein turşusu $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ – linol turşusu

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ – linolen turşusu

IV.4.2. Yağların alınması. M. Butlerov reaksiyası.



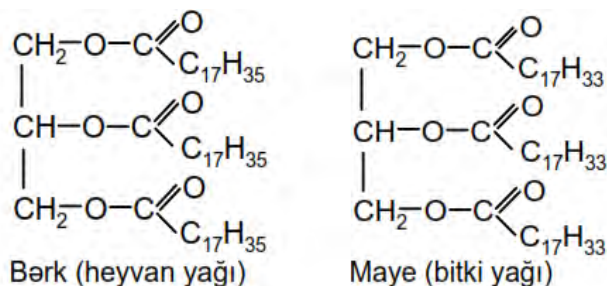
IV.4.3. Yağların fiziki xassələri.

Yağlar – özülü maye və ya bərk maddələr, sudan yüngül, suda həll olmayan, üzvi həlledicilərdə (benzil, benzol) CS_2 -karbon 4-sulfiddə yaxşı həll olurlar.

-doymuş turşulardan əmələ gələn yağlar bərk olur (bunlar heyvan mənşəlidir – qaramal, qoyun yağları; balıq yağı mayedir).

-doymamış turşulardan əmələ gələn yağlar mayedir (bu yağlar bitki mənşəlidir – günəbaxan, qarğıdalı, zeytun yağları; hind qozu bərk yağıdır).

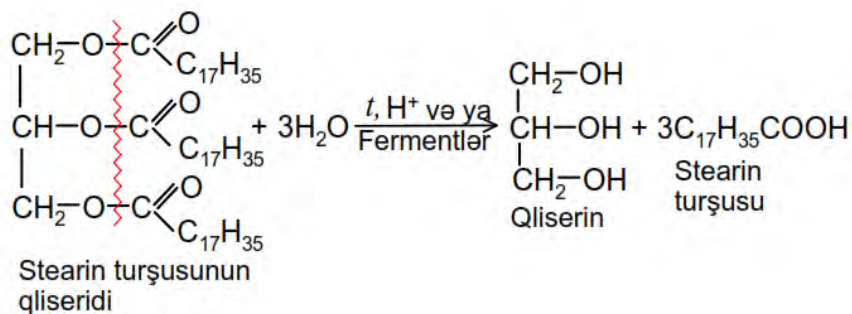
-yağda doymamış turşunun miqdarı artdıqca, onun ərimə temperaturu azalır.



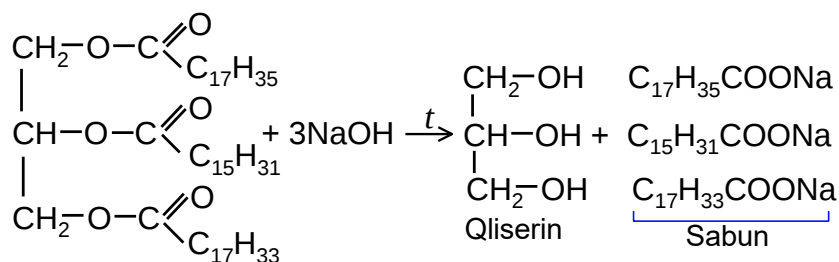
IV.4.4. Yağların kimyavi xassələri.

Hidroliz (sabunlaşma).

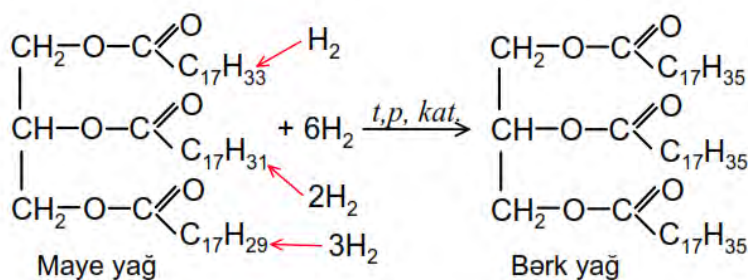
Yağların turşu və ya ferment iştirakında hidrolizindən ali karbon turşuları və qliserin əmələ gəlir. Reaksiya dönerdi. Çünki reaksiya zamanı alınan qliserin və karbon turşusu yenidən efirləşmə reaksiyasına daxil olur.



Qələvi iştirakında hidroliz zamanı ali karbon turşusunun duzu və qliserin alınır. Reaksiya döner deyil. Çünki alınan duz və spirtlə reaksiyaya daxil olunur.



Maye yağların hidrogenləşməsindən bərk yağ alınır. Ona görə ki, maye yağların tərkibində doymamış karbon turşularla olduğundan onlarda hidrogenləşmə zamanı doymuş hala keçir.



Hidrogenləşmiş yağa salomas (piy-yağ) da deyilir. Salomas sabun, stearin, qliserin və yeyinti məhsulu olan **marqarinin** istehsalında işlədilir. **Marqarin hidrogenləşdirilmiş yağla, heyvan piyi, süd və digər maddələr (duz, qənd, vitaminlər və s.) qarışığından ibarətdir.**

IV.5. Sabun və digər sintetik yuyucu vasitəsi.

Yuyucu vasitələrinə sabun və sintetik yuyucu maddələri (yuyucu tozları) aiddir. Ali karbon turşularının ($\text{C}_{10}\text{--C}_{21}$) qələvi metal, əsasən natrium və kalium duzlarına *sabun* deyilir. Adi sabun əsas etibarilə palmitin, stearin və olein turşularının duzları qarışığından ibarətdir. Ali karbon turşularının natrium duzları bərk sabundu. Onlar yağların hidrolizindən alınır, kalium duzları isə maye sabundu.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ – natrium palmitat

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – natrium stearat

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$ – kalium palmitat

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOK}$ – ka stearat

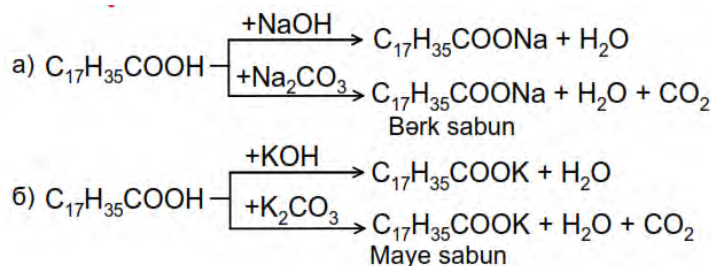
Bərk sabun

Maye sabun

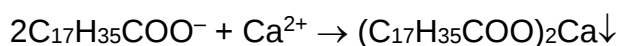
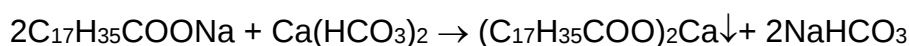
IV.5.1. Sabunun alınması: Yağların qələv ilə hidrolizi.

Əgər qələvi NaON olarsa, onda bərk sabun ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$), KOH olarsa maye sabun ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$) alınır. Bu zaman reaksiya nəticəsində sabundan başqa qliserində əmələ gəlir.

Stearin və başqa ali karbon turşularının NaOH, KOH, soda və ya potaş ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları.

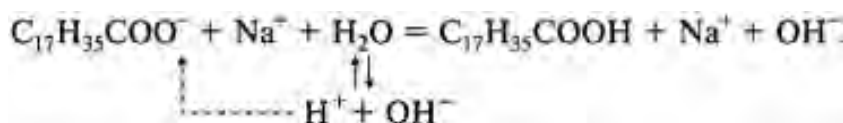


Tərkibində 10-16 karbon atomu olan turşuların natrium hidroksid və ya soda ilə neytrallaşması zamanı əl-üz sabunu, 17-21 karbon atomu olanların neytrallaşmasından isə paltar sabunu və ya texniki məqsədlər üçün istifadə olunan sabunlar alınır. Ali karbon turşularının duzları əsasında alınmış sabunların çatışmayan cəhətlərindən biri odur ki, onlar cod suda pis köpüklənirlər. Buna səbəb həllolan RCOONa və ya RCOOK duzlarının cod suda həllolmayan $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$ və $(\text{RCOO})_2\text{Mg}$ duzlarına çevrilməsidir.

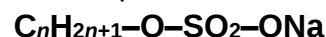


Yuma prosesini yerinə yetirən stearat-ion $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$ çöküntü kimi ayrılır.

Bildiyimiz kimi qüvvətli əsas və zəif turşudan əmələ gələn duzlar hidroliz olunurlar. Sabun qələvi metalı olan natrium və ya kalium zəif stearin turşusunun duzudur.

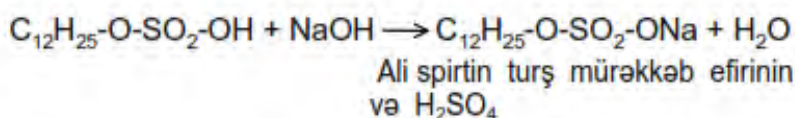
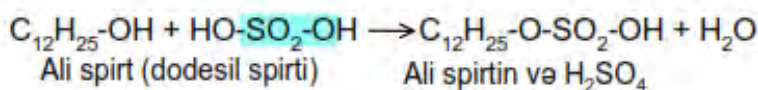


Beləliklə, hidroliz prosesi zamanı əmələ gələn qələvi parçada olan yağ və digər çirkələri dağıdır. Karbon turşusu isə su ilə əmələ gətirdiyi köpük isə çirki tutur. Kalium duzu natrium duzuna nisbətən suda yaxşı həll olduğu üçün qüvvətli yuyuculuq qabiliyyətinə malikdir. Lakin istər neft parafinlərindən alınan sabun, istərsə də yağlardan alınan sabun tərkibində Ca^{2+} və Mg^{2+} ionları olan cod suda pis yuyur. Ona görə də sabunla yanaşı olaraq, cod suda yaxşı köpüklənən sintetik yuyucu maddələrinin istehsalı inkişaf etdirilir. Bu məqsədlə ali spirtlərlə sulfat turşusunun mürəkkəb efirlərinin duzlarından istifadə edilir.



$n \geq 11$.

SYV (sintetik yuyucu vasitəsi) aşağıdakı üsulla alınır.



SYV sabundan fərqli olaraq hətta cod suda yaxşı köpüklənir və yuyuculuq qabiliyyəti çox yüksəkdir. Çünki onların tərkibi qüvvətli əsas və qüvvətli turşudan ibarət olduğundan hidroliz olunmurlar.



FƏSİL - V. KARBOHİDRATLAR .

Karbohidratlar bitkilərin və canlı orqanizmin hüceyrə və toxumalarının tərkibinə daxildir. Canlılarda başqa üzvi maddələrə nisbətən karbohidratlar daha çoxdur. Bitkilərin quru çəkisinin **80-90%-i** karbohidratların payına düşür. İnsan və heyvan orqanizmində isə karbohidratların miqdarı **20%** təşkil edir. Karbohidratlar canlı orqanizmlərin həyat fəaliyyətində çox əhəmiyyətli rol oynayan təbii birləşmələrdir. Onlar metabolizm prosesində iştirak edərək canlı orqanizmin enerji mənbəyi kimi (bitkilərdə – nişasta, heyvan və insan orqanizmində - qlükogen) orqanizmdə gedən bəzi biokimyəvi proseslərin tənzimlənməsində mühüm rol oynayır.

Çoxatomlu spirtlərin aldehid və ketonları, onların polimerləri olan karbohidratlar energetik, plastik, müdafiə, dayaq, tənzimləyici, ehtiyat və s. mühüm funksiyalar daşıyan maddələr olmaqla yanaşı, orqanizmlərin həyat fəaliyyətini təmin etməkdə əhəmiyyətinə görə heç də zülallardan geri qalmır.

Karbohidratlar canlı orqanizmdə bir çox funksiyaları yerinə yetirirlər:

Enerji funksiyası – Orqanizm üçün lazım olan enerjinin 60%-ni karbohidratlar verir. Qalan 40%-i isə yağlar və zülalların payına düşür. Beynin fəaliyyətinin enerji təminatçısı qlükozadır. Bir qram karbohidratın tam oksidləşməsi zamanı 4,1 kkal enerji ayrılır.

Plastik funksiyası – Bütün orqan və toxumalarda karbohidratlar və ya onların törəmələrinə rast gəlmək olar. Onlar orqanizm üçün ən vacib maddələrin sintezində iştirak edirlər. Bunlara toxuma örtüyünün əmələ gəlməsi, mürəkkəb fermentlərin, lipidlərin, nükleoproteidlərin sintezini göstərmək olar. Bitkilərdə karbohidratlar, əsasən, dayaq funksiyasını yerinə yetirirlər. Sellüloz və buna bənzər digər polisaxaridlər bitki hüceyrəsini xarici təsirlərdən qorumaqla yanaşı bitkinin mexaniki dayaq toxumalarını əmələ gətirirlər. Karbohidratlar zülallarla kompleks halında qığırdaq toxumalarının tərkibinə daxil olur (xondriatinsulfatlar), insan və heyvanlarda bir çox digər birləşdirici toxumalarda dayaq funksiyasını təmin edirlər.

Müdafiə funksiyası - Bitkilərin hüceyrə divarının, həşərat və xərçəngkimilərin xarici skeletinin, bakteriyal hüceyrə divarının əsas kimyəvi komponenti karbohidratlardır. Bir çox hallarda onlar zülallarla kompleks halında müdafiə funksiyası daşıyırlar. Onlar orqanların divarının kənarını (qida borusunun, bağırsaqların, mədənin, bronxların və s.) mexaniki zədələnmədən, xəstəlik törədən bakteriya və viruslardan qoruyurlar.

Tənzimləyici funksiyası – Sellüloz bəzən kletçatka adlanan polisaxarid mexaniki qıcıq yaratmaq yolu ilə bağırsaq yollarında yığılıb-açılma hərəkətinə səbəb olur. Bitkilərdə ağzıqların açılıb-bağlanmasına nişasta və sadə şəkərlərin qarşılıqlı çevrilməsi prosesi tənzimləyir. Karbohidratlar spesifik tənzimləyici proseslərin iştirakçılarıdır. Tərkibinə karbohidrat daxil olan bir sıra maddələr toksinləri, bakteriyaları, virusları özünə birləşdirərək orqanizmi zəhərlənmədən, infeksiyadan qoruyur.

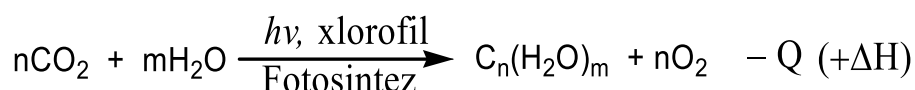
Ehtiyat qida maddələri funksiyası – Bura ehtiyat halında toplanan qlükogen (qaraciyərdə, əzələlərdə), bitkilərdə nişasta, fruktozalar daxildir. Qanda 100-110 mq/% qlükozaya olur. Qanın osmotik təzyiqi qlükozanın qatılığından asılıdır. Gün ərzində orqanizmin karbohidrata olan tələbatı 400-450 q təşkil edir. Bu tələbatın miqdarı yaşdan, cinsdən, əmək fəaliyyətinin növündən və s. asılıdır.

Cədvəl 1. İnsana gündəlik tələb olunan karbohidratların miqdarı, q

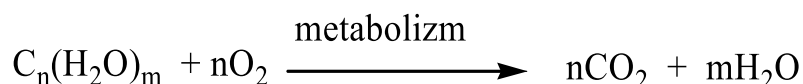
Əmək fəaliyyətinin növü	Cins	Karbohidratın norması
Zehni əməklə məşğul olan işçilər	Kişi	410.0
	Qadın	369.0

Mexanikləşdirilmiş əmək işçiləri	Kişi	478.0
	Qadın	437.0
Ağır fiziki əməklə məşğul olan işçilər	Kişi	615.0
Tələbələr	Oğlan	450.0
	Qız	383.0

Canlı orqanizmin karbohidrat mənbəyi olan fotosintez prosesi bitkilərdə həyata keçirilir. Orqanizim bitkilərdən monosaxaridləri alır, sonra isə ondan polisaxaridlərin alınmasında istifadə edir. Fotosintez prosesi karbon 4-oksidin günəş enerjisi vasitəsilə reduksiyasıdır:



Beləliklə, orqanizmdə karbohidratlar toplanaraq kimyəvi enerji ehtiyatına çevrilir. Bu enerji ehtiyatı canlı orqanizmdə gedən metabolizim nəticəsində oksidləşməyə məruz qalır.



Canlı hüceyrədə gedən kimyəvi reaksiyaların əksəriyyəti endotermik reaksiyalardır. Onlar üçün daimi enerji mənbəyi zəruridir. Ayrıca bir canlı hüceyrədə gedən proseslər bütün orqanizmdə baş verən proseslərin təzahürüdür. Ona görə də canlı hüceyrədə baş verən çoxsaylı kimyəvi çevrilmələri öyrənməklə onun çox mühüm işgörmə qabiliyyətini və yaranan enerji mənbəyini aydınlaşdırmaq olar. Orqanizmdə əsas enerji daşıyıcısı qlükozadır. Qlükozanın tam yanması zamanı 2920 kC enerji ayrılır.



Onu da qeyd etmək lazımdır ki, qlükozanın oksidləşməsi bir neçə mərhələdə gedir. Bu zaman hər bir mərhələdə müəyyən miqdar enerji ayrılır. Əgər qlükozanın oksidləşməsi zamanı ayrılan bütün enerji (2920 kC) bir mərhələdə ayrılarsa onda, hüceyrənin enerjiyə olan tələbatından çox olardı və hüceyrə artıq qalan enerjini hədəf yerə ətraf mühitə səpələyər. Başqa sözlə desək, həmin artıq enerji hüceyrənin fəaliyyətinə əks təsir edərək orqanizmdə müxtəlif xoşagəlməz fəsadların əmələ gəlməsinə səbəb olardı. Elə buna görə də hüceyrədə gedən proses, yəni qlükozanın oksidləşməsi mərhələlərlə gedir və enerji müəyyən miqdarlarla ayrılır. Ümumiyyətlə, qlükozanın tam oksidləşməsi zamanı ayrılan birdəfəlik enerji ayrı-ayrı mərhələlərdə ayrılan enerjilərin cəminə bərabərdir.

Ayrılan enerjinin bir hissəsi istilik enerjisinə çevrilərkən orqanizmin normal temperaturunu təmin edir, qalan çox hissəsi isə həyat fəaliyyətində mühüm əhəmiyyət kəsb edən adenozintrifosfatın (ATF) sintezinə sərf olunur.

1. Karbohidratların təsnifatı

Karbohidratlar – tərkibi $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ ümumi formulu ilə ifadə olunan üzvi maddələrdir (n və $m \geq 4$). Karbohidratlar təbiətdə, xüsusən bitkilər aləmində ən geniş yayılmış maddələrdir. “Karbohidrat” termininin meydana çıxması bu sinifin nümayəndələrinin öyrənilməsi zamanı ilkin tədqiqatlarda C, H və O elementləri nisbətlərinin C və suyun (H_2O) birləşməsinə uyğun gəlməsi ilə əlaqədardır və $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ formulu ilə ifadə oluna bilər. Sonradan məlum oldu ki,

karbohidratların hamısı bu formulaya uyğun gəlmir. Buna misal ramnoza ($C_6H_{12}O_5$), 2-dezoksiriboza ($C_5H_{10}O_4$), nadir və şaxələnməmiş şəkildə olan streptoza ($C_6H_{10}O_5$) və s. ola bilər. Sonuncu şəkər molekuluna 2 aldehyd və bir metil qrupu daxildir. Bundan başqa karbohidratlara aid olmayan sirkə turşusu ($C_2H_4O_2$) yuxarıdakı formulaya uyğun gəlir. Beləliklə karbohidrat məfumu tarixi ad kimi saxlanılmışdır.

Məlum karbohidrogenləri üç sinfə bölmək olar – **monosaxaridlər**, **disaxaridlər(oligosaxaridlər)** və **polisaxaridlər**. Tərkibində karbohidrogen qarışığı olan biopolimerlər (**mukopolisaxarid**) ayrı qrup kimi göstərilir.

V.1. Monosaxaridlər

Monosaxaridlər – $C_n(H_2O)_n$ ümumi formuluna uyğun gələn polihidroksikarbonilli birləşmələrdir. Onlar tərkiblərində hidroksil və karbonil qruplarından başqa tiol, karboksil və amin qrupları da saxlayırlar. Monosaxaridlərə həm də onların reduksiya və oksidləşmə məhsulları da aiddir. Monosaxaridlər sadə karbohidratlar da adlanır və hidroliz olunurlar. Karbohidratların tərkibində hidrogen və oksigenin nisbəti su molekulunda olduğu kimidir (2:1). Monosaxaridlər **qlükoza, fruktoza, qalaktoza, mannoza, riboza, dezoksiriboza** və s.

Oligosaxaridlər – tərkibində 2-10 monosaxarid qalığı olan və monosaxaridlərlə polisaxaridlər arasında yerləşən karbohidratlardır. Onlara **saxaroza, maltoza, izomaltoza, laktoza, sellobioza, gentobioza** və s. aiddir. Bunlar hidroliz olunurlar.

Polisaxaridlər – monosaxaridlərin polikondensləşmə məhsuludurlar. Bunların hidrolizi zamanı yüzlərlə və minlərlə monosaxarid molekulı əmələ gəlir. Onlara **dekstrin, qlukogen, nişasta, selloz** və s. aiddir.

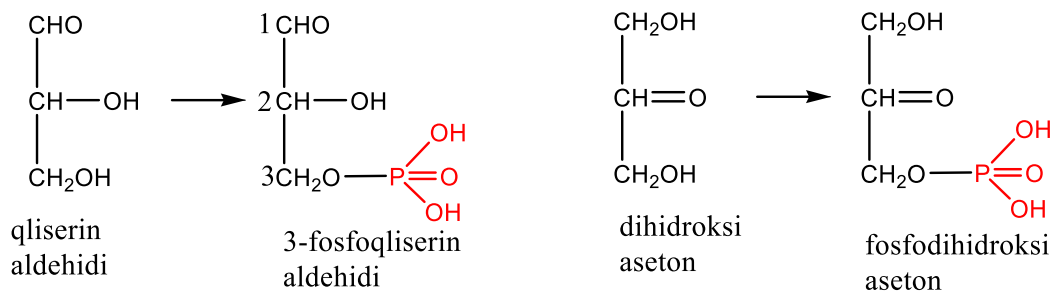
Mukopolisaxaridlər – **Heparin, xondraitinsulfat, qialuron turşusu, dermatan-sulfat, heparan-sulfat, keratan-sulfat**.

Monosaxaridlər – hidrolizə uğramayan karbohidratlardır. Bunlara qlükoza, fruktoza və s. aiddir. Disaxaridlər – hidroliz nəticəsində bir molekuldan iki monosaxarid molekulı əmələ gətirən karbohidratlardır. Disaxaridlərə saxaroza, maltoza və s. aiddir. Polisaxaridlər – hidrolizə uğrayırlar. Polisaxaridlərə nişasta, sellüloza və s. aiddir.

VIII.1.1. Monosaxaridlərin təsnifatı, nomenklaturası, izomerliyi.

Monosaxaridlər (monozalar) – poliheterofunksional birləşmələr olub, molekulunda okso qrup (keton və aldehyd) və bir neçə hidroksil qrup saxlayan sadə karbohidratlardır. Onlar hidrolizə uğramırlar. Bəzən onlara polihidroksialdehydlər və polihidroksiketonlar da deyilir. Molekulunda aldehyd qrupu saxlayan monosaxaridlər aldozalar, keton qrupu saxlayanlar isə ketozalar adlanır. Bütün monosaxaridlər üçün "**oza**" şəkilçisi xarakterikdir. Karbohidratlar molekulundakı karbon atomlarının sayına görə **triozlara** (3 karbon atomu), **tetraozlara** (4 karbon atomu), **pentozalara** (5 karbon atomu), **heksozlara** (6 karbon atomu) və s. təsnif olunurlar.

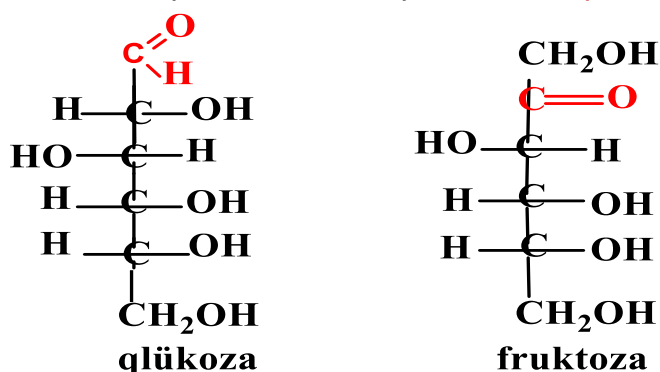
Triozalardan insan orqanizmi üçün böyük əhəmiyyət kəsb edən qliserin aldehydi və dihidroksiasetondur. Bunlardan birincisi aldospirt, ikincisi isə ketospirtlərə aiddir. Bu birləşmələr maddələr mübadiləsi prosesində ortofosfat turşusunun efiri şəklində aktivləşmiş formada iştirak edir.



Beləliklə, monosaxaridlər okso qrupların təbiətinə və zəncirdə karbonun uzunluğuna görə siniflərə bölünürlər.

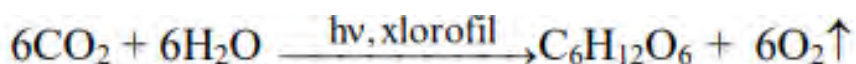
Beynəlxalq nomenklaturaya görə aldopentozanı 2,3,4,5-tetrahidroksipentanal, aldohexozanı isə 2,3,4,5,6-pentahidroksiheksanal kimi adlandırılır. Lakin praktiki olaraq karbohidratları trivial (tarixi) nomenklatura ilə adlandırılır.

Təbiətdə ən çox yayılan karbohidratlar pentoza və hekzozalardır. Monosaxaridlərdən ən əhəmiyyətli qlükoza (aldohexoza) və fruktozadır (ketoheksoza).

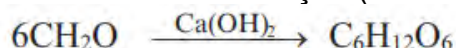


V.1.2. Alınması.

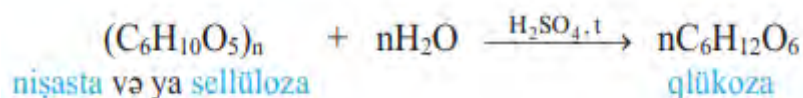
Qlükoza çoxlu miqdarda üzüm şirəsində (ona görə ona üzüm şəkəri deyilir), balda, yetişmiş meyvə və giləmeyvələrdə olur. İnsan orqanizmində qlükoza əzələlərdə və qanda (0,1%-ə qədər) olur. Qlükoza bitkilərdə fotosintez reaksiyası üzrə əmələ gəlir:



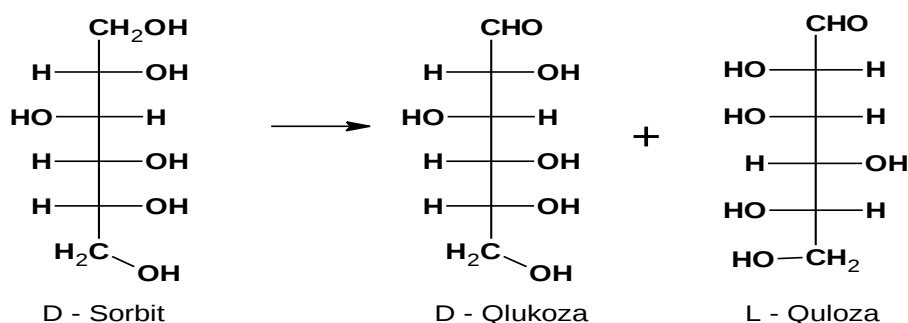
Qlükoza ilk dəfə formaldehiddən sintez edilmişdir (A.Butlerov, 1861).



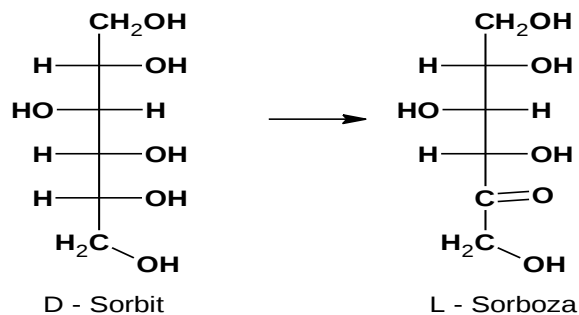
Sənayedə qlükoza nişasta və ya sellülozanın hidrolizindən alınır:



Çoxatomlu spirtlərin ferment və ya adi oksidləşdirici iştirakında oksidləşməsi. Adi oksidləşdiricilərdən iki monoz qarışığı alınır.



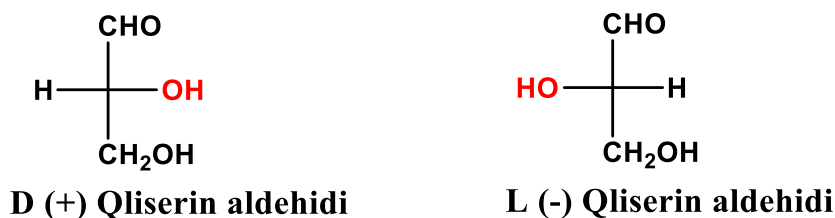
Enzim vasitəsi ilə müəyyən qrupun oksidləşməsi baş verir.



Qlükozanın bir neçə izomeri var. Onlardan ikisi *fruktoza* və *qalaktoza* adlanır.
3. Oksinitril sintezi(bax kimyəvi xassəyə).

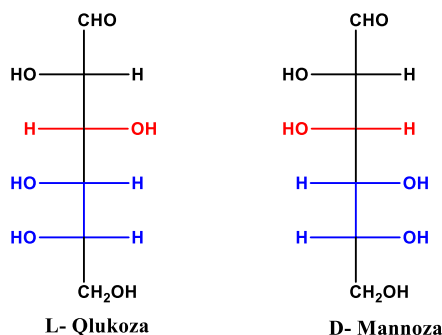
V.1.3. Monosaxaridlərin stereoizomerliyi.

Bütün monosaxaridlərin (dihidroksiasetondan başqa) molekulalarında asimmetrik karbon atomları vardır. Buna görə də onlar stereoizomer formada olurlar. İstənilən monosaxaridlərin stereoizomerlərinin sayı $N = 2^n$ formulu ilə müəyyən olunur. Burada n-asimmetrik karbon atomlarının sayıdır. Ən sadə aldospirt olan trioza molekulunda bir asimmetrik karbon atomu var. Fişer proeksiyasına görə onun stereoizomerləri (**D- və L-**) aşağıdakı kimidir.

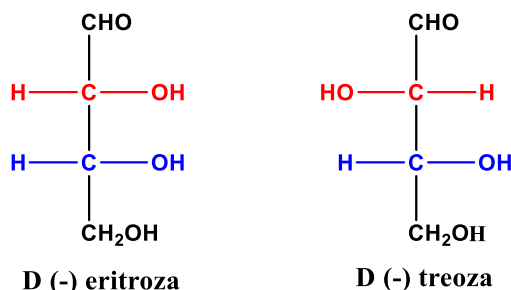


Şəkərlərdə Fişer konfiqurasiyası sonuncu spirt qrupundan əvvəlki karbon atomunun hidroksili D-qliserin aldehidində olduğu kimi sağda yerləşirsə, həmin şəkər D-enantiomer, (+) işarəsi ilə müstəvinin sağa yönəlməsini göstərir. Təbiətdə D-enantiomerlər daha çox yayılmışdır.

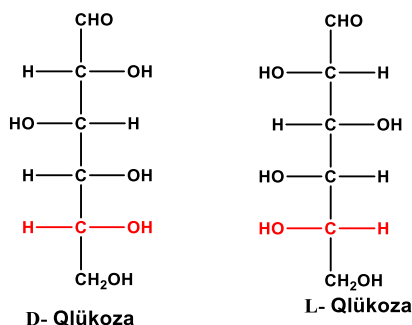
Elə şəkərlər də var ki, D-enantiomer olsalar da polyarizasiya müstəvisini sola fırladır. Məsələn, D (-) fruktoza məhlulda D və L formaların hər biri 50% təşkil edir və rasemat qarışıq alınır. Bu halda maddə optiki aktiv olmur. Əgər stereoizomerlər bir-birinin güzgüdə əksini ifadə etmirsə, onlara diastereomerlər deyilir. Diastereomerlər müxtəlif fiziki və kimyəvi xassəyə malik olan optiki fəal birləşmələrdir.



Diastereomerlər bir-birindən bir və ya bir neçə xiral karbon atomu yanındakı hidroksil qrupunun və hidrogenin fəzada yerləşməsinə görə fərqlənilirlər. Lakin, bir karbon atomundakı funksional qrupa görə fərqlənən diastereomerlər epimerlər adlanır.



Enantiomerlər bir-birinin güzgü əksi olan, fəzada bir-birinin üzərinə düşməyən, fiziki və kimyəvi xassəcə eyni olan optiki fəal izomerlərdir. Onlardan biri polyarizasiya müstəvisini neçə dərəcə sağa fırladırsa, digəri də o qədər sola fırladır. Buna görə də onlara optiki antipodlar deyilir.

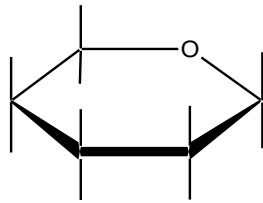


Fişerin fəza proyeksiyasından fərqli olaraq 1870-ci ildə A.A.Kolli monosaxaridlərə qapalı quruluşun verilməsini təklif etmişdir. 1920-ci ilə qədər bu iş Tollens tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Sonra Y.Xeuors təcrübi yol ilə bir sıra monosaxaridlərin laktol halqasının ölçülərini müəyyən etmişdir. Xeuors altıüzvlü saxarid halqasını piranoza (piranın quruluşuna oxşadığı üçün), beşüzvlü halqasını isə furanoza (furana oxşadığı üçün) adlandırılmasını təklif etmişdir. Xeuorsun təklif etdiyi forma monosaxaridlərin xassələrinin tam izah olunmasına imkan verdi. Belə ki, qlükozanın açıq zəncirli quruluşu ilə onun bəzi xassələrini izah etmək olmur. Məsələn, qlükoza hidrosulfitlərlə birləşmə reaksiyasına daxil olmur, halbuki aldehidlər bu reaksiyaya daxil olur. Molekuldakı beş hidroksil qrupundan biri digərinə nisbətən daha yüksək fəallığa malikdir. Bu və ya digər problemlərin tədqiqi göstərir ki, qlükoza molekulu məhlulda həm açıq zəncirli (aldehid formada), həm də qapalı (halqavı və ya tsiklik) formada mövcuddur.

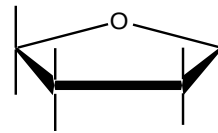
Karbonil qrupunun oksigeni xiral karbon atomlarının hidroksili ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq açıq zəncirli quruluşu üç-, dörd-, beş- və altıüzvlü qapalı formaya keçirir. Bunlardan beş və altıüzvlü tsikllər daha davamlıdır və geniş yayılmışdır. Qapalı forma əmələ gəldikdə karbonil qrupunun karbon atomu xiral atoma, xiral mərkəzə çevrilir. Bu xiral mərkəz anomer mərkəz adlanır. Anomer mərkəzdə yaranan yeni hidroksil qrupu yarımasetal və ya qlikozid hidroksili adlanır. Anomer mərkəzin konfiqurasiyası D- konfiqurasiyaya uyğun olduqda α- anomer, L- konfiqurasiyaya uyğun olduqda isə β- anomer adlanır. α- Anomerdə C₁-dəki –OH qrupu aşağıda, β- anomerdə isə yuxarıda yerləşir.

Fişer proyeksiya formasından Xeuors formasına keçid zamanı bir neçə qaydaya riayət olunmalıdır. Monosaxaridlərin Xeuors forması altıüzvlü piranoza (pirana oxşar) və beşüzvlü furanoza (furana oxşar) halqa müstəvisi üzərində atom və atom qruplarının yerləşməsinə əsaslanır. Piranozada oksigen atomu yuxarı sağ küncdə, furanozada isə müstəvinin yuxarı

ortasında yerləşir. Molekuldakı əvəzləyicilər isə müstəvinin aşağı və yuxarı hissələrində olurlar.

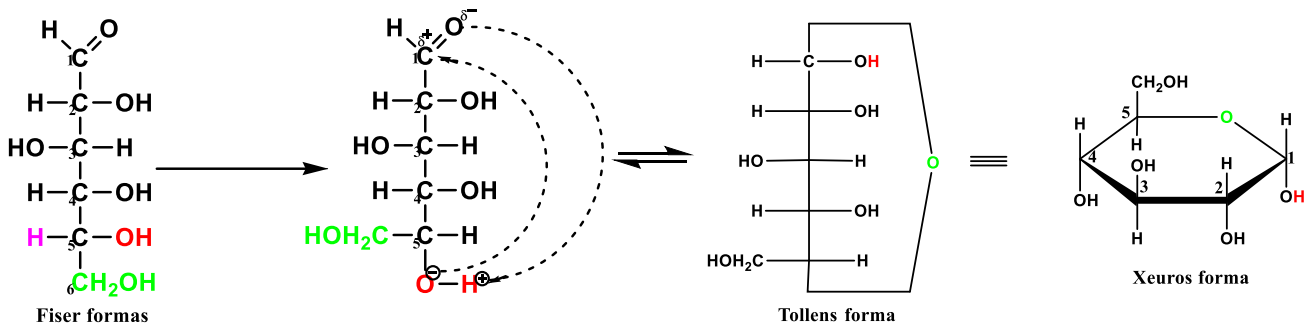


Piranoza halqası

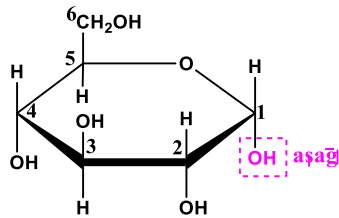


Furanoza halqası

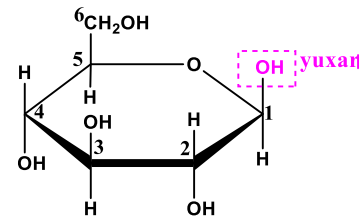
Fişer formasındaki hidroksil qrupu halqanın əmələ gəlməsində iştirak edən karbon atomunda cüt sayda yerdəyişmə aparılır. Bu elə aparılmalıdır ki, OH qrupu aşağıda olsun.



Fişer formasını kağız üzərində yazıb 90° buağ altında fırlatsaq, əsas zəncirin sağ tərəfində yerləşən əvəzləyicilər Xeuos formasında halqa müstəvisinin altında, sol tərəfindəkilər isə üstündə yerləşir. Aldoheksozlardakı CH_2OH qrupu həmişə piranoz formanın üstündə yerləşir. Əgər, C-1 karbon atomundakı OH qrupu müstəvinin aşağı tərəfində yerləşərsə α anomer, yuxarisında olarsa β anomer adlanır.



α -D-qlükopiranoza (α -qlükoza)

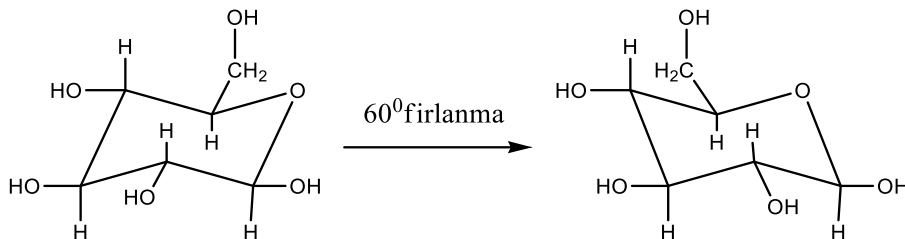


β -D-qlükopiranoza (β -qlükoza)

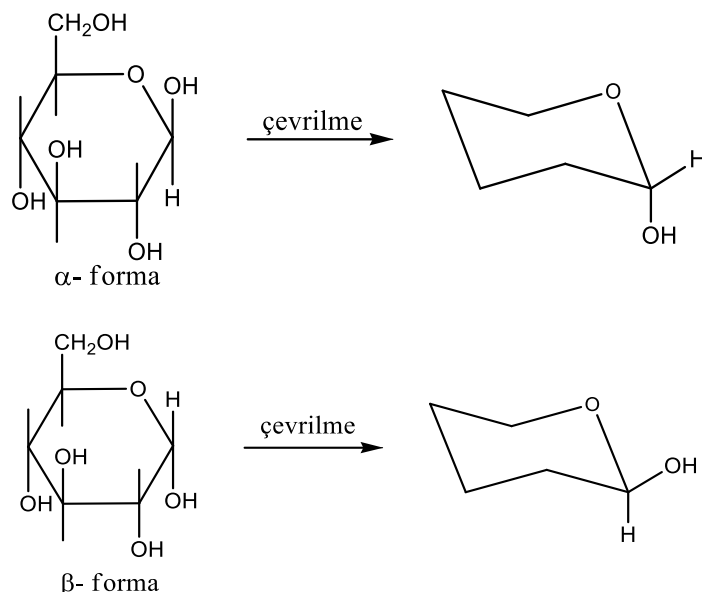
Fişer formalı qlükoza molekulunda dörd asimmetrik atom (16 izomer), Xeuos formasında isə beş asimmetrik karbon atomu (32 izomer) var.

Piranozadakı C-1 atomuna birləşmiş hidroksil qrupu qlükozid hidroksili adlanır və o digər hidroksil qruplarından fərqli xassə göstərir. Buna səbəb birinci karbon atomu piranoza halqasındaki oksigen atomu ilə rabitə yaratdığı üçün OH-qrupundakı hidrogen atomunun mütəhərrikiyini artırır və yarımasetal xassə göstərir.

Müəyyən olunmuşdur ki, kürsü formada piranozalar daha davamlı olurlar. Buna səbəb kürsü formasında D-qlükozadakı əvəzləyicilərin hamısı ekvatorial vəziyyətdə yerləşməsidir.

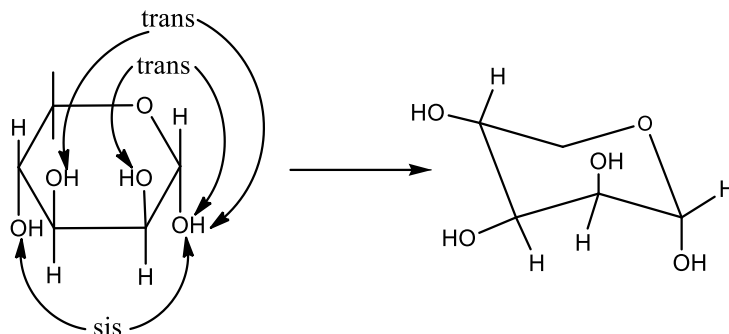


Xeuors quruluşundan kürsü formasına çevirmə altıüzvlü heterotsikldəki oksigen atomundan başlayır. Bu zaman oksigen atomu heterotsiklin yuxarı sağ, yarımasetal karbon atomu (C-1) sağ aşağı küncündə yerləşir.



Göründüyü kimi α-monosaxaridin kürsü formasında C-1-dəki OH-grupu aksial, β-formadakı OH-grupu isə ekvatorial vəziyyətdə yerləşir.

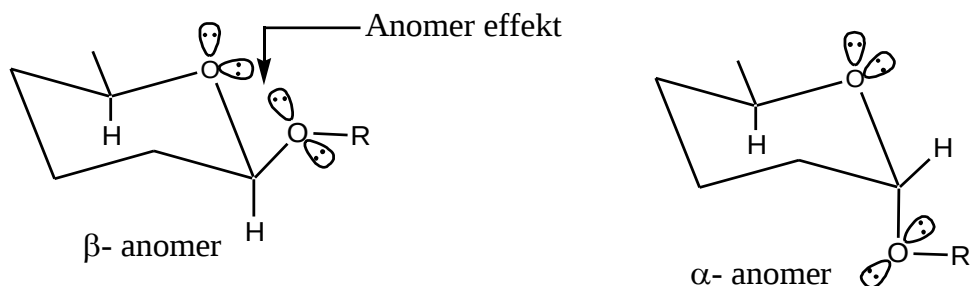
Xeuors formasındaki C-1 atomunun OH-grupuna nəzərən başqa karbon atomlarındakı OH qruplarının yerləşməsinə görə sis- və trans- vəziyyətlər müəyyənləşdirilir. Bundan sonra onların kürsü formada aksial və ekvatorial vəziyyətləri göstərilir.



Beləliklə, rentgenquruluş analiz üsulları vasitəsi ilə müəyyən olunmuşdur ki, D-qlükopiranozada hidroksil qurupları kürsü formasında ekvatorial vəziyyətdə yerləşirlər. Bu da onlarda yüksək termodinamiki davamlılıq yaradır. Buna görə də β-D-qlükopiranoza təbiətdə daha geniş yayılıblar. β-anomer formada D-qlükopiranozanın yarımasetal hidroksil qrupu ekvatorial, α-anomer formada isə aksial vəziyyətdə yerləşir. β-anomeri α-anomerdən fərqləndirən onların əvəzləyicilərinin əlverişli vəziyyətdə yerləşməsidir. Buna görə də tautomer qarışıqda β-anomer miqdarca daha çoxluq (68%) təşkil edir.

Piranoz halqasındaki oksigen atomu anomerlərin davamlılığına təsir edir. Məsələn, D-qlükopiranoza molekulundakı yarımasetal hidroksilinin alkoksil qrupu ilə əvəz olunduqda, RO-grupu ekvatorial vəziyyətdən daha əlverişli vəziyyətə aksiala keçir. Bu zaman yaranan effektə anomer effekt deyilir.

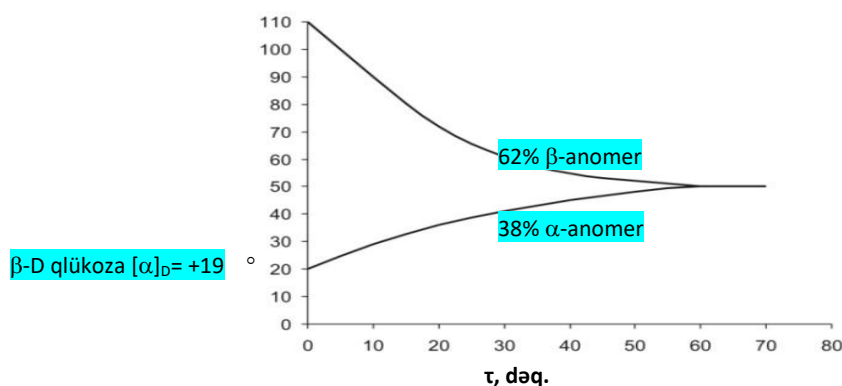
Anomer effekt heterotsikldəki oksigen ilə alkoksildəki oksigen atomları arasındakı elektronların itələmə qüvvələri hesabına yaranır.



V.1.4. Mutoratasiya.

Bərk halda təmiz α-D-qlükopiranozanın fırlanma bucağı $[\alpha]_D + 112^\circ$, β-D-qlükopiranozanınkı isə $[\alpha]_D + 19^\circ$ bərabərdir. Bərk halda hər iki forma çox davamlı olub, heç bir çevrilməyə məruz qalmır. Yenidənkrystallaşma zamanı istifadə olunan həlledicidən asılı olaraq α-D- və β-D-qlükopiranozaları almaq olar. Həlledici kimi spirt və ya sudan istifadə edildikdə α-D-qlükopiranoza, piridin götürülməkdə isə β-D-qlükopiranoza anomeri alınır. α-D-qlükopiranoza β-D-qlükopiranozaya nisbətən suda pis həll olur. Suda həllolma zamanı hər iki anomerlərin optiki fırlanması dəyişir və bu kəmiyyət anomerlər üçün $+ 52^\circ$ -yə bərabər olur. Bu proses mutoratasiya adlanır.

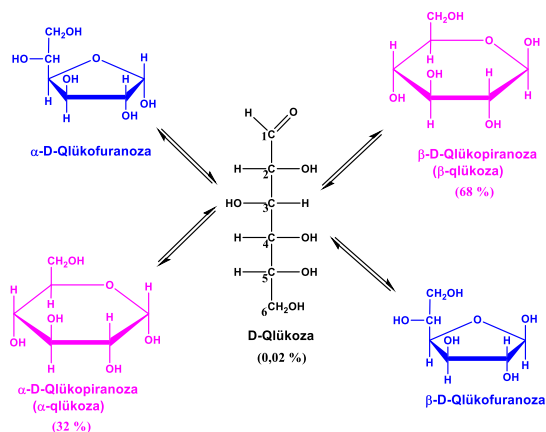
α-D qlükoza $[\alpha]_D = +112^\circ$



Göründüyü kimi $+ 52^\circ$ -də hər iki anomer dinamik tarazlıqda olur. Bu zaman alınan qarışıqda β-forma 62%, α-forma isə 38% və sərbəst karbonil formanın izi (0,02%) olur. Tarazlıq halında anomerlərin bir-birinə qarşılıqlı keçidi açıq zəncirli aldehid forma vasitəsi ilə həyata keçir. Bu halda aldehid forma aralıq vəziyyət rolunu oynayır.

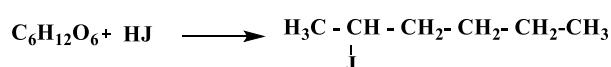
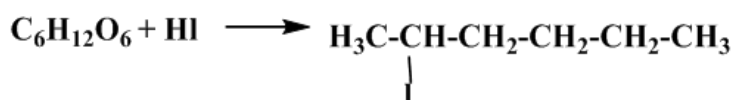
α-və β-anomerlərin açıq oksoformanın əmələ gəlməsi ilə bir-birinə çevrilməsinə anomerləşmə deyilir. Beləliklə, D-qlükoza suda məhlulunda piranoza və furanozanın α-, β-anomerləri və aldehid formalı 5 tautomer şəkildə olur.

Deməli, mutoratasiya təzə hazırlanmış məhlullarda tautomerlərin dinamik tarazlığının yaranmasıdır:

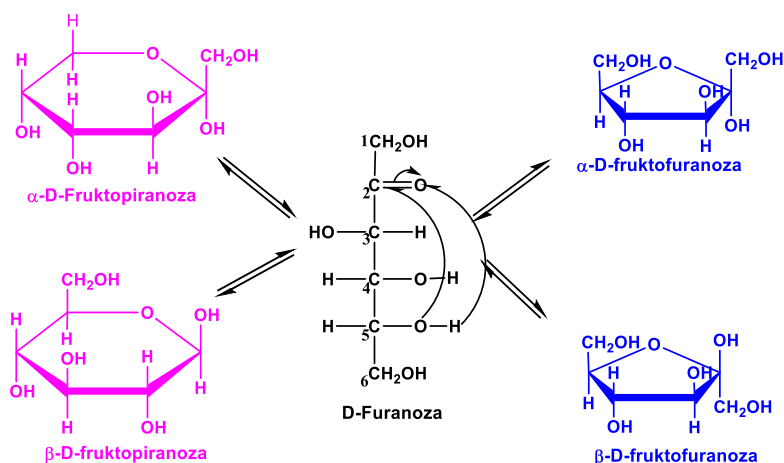


Bu tautomer qarışıqlar içərisində D-qlükoza daha çox piranoza formasında olur. Aldehid və furanoz formalar isə azlıq təşkil edir. Monosaxaridlərin bu kimi tautomeriyası onların kimyəvi xassələrinin çox şaxəli olmasına səbəb olur.

Anoloji tautomer formalar digər mono- və disaxaridlər üçün də xarakterikdir. Ketoheksozların nümayəndəsi olan D-fruktozda məhlulda tautomer formada olur. Bu zaman onların qarışığında furanoza forması miqdarca üstünlük təşkil edir. β -D-qlükopiranoza daha stabil olur. Lakin, D-mannoza məhlulda tarazlıq halındakı tautomerlərdən α -anomer forma daha davamlı olur:

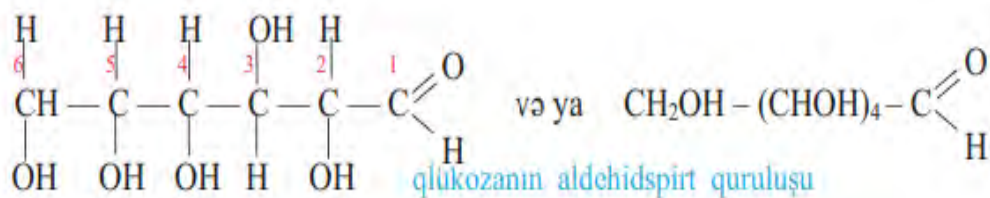


Bu anomer effektin hesabına baş verir. Monosaxaridlərin açıq və qapalı formalarının bir-birinə keçidi halqa-zəncir tautomeriyası adlanır:

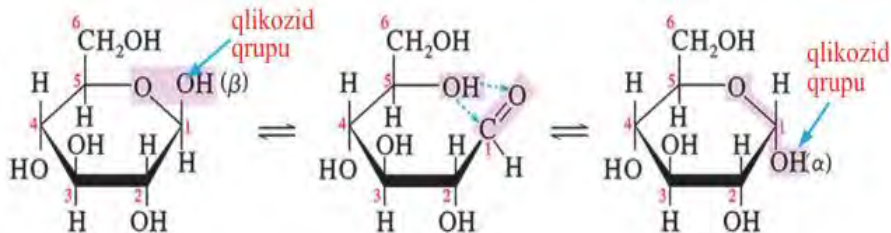


V.1.5. Qlükozanın quruluşu

Qlükoza molekulu suda məhlulda 3 izomer şəklində -beşatomlu aldehidspirt və iki tsiklik- α və β – tsiklik formalarda mövcuddur. Qlükoza molekulunun aldehidspirt formasında, şaxəsiz karbon zəncirində 5-OH və 1 aldehid qrupu vardır.

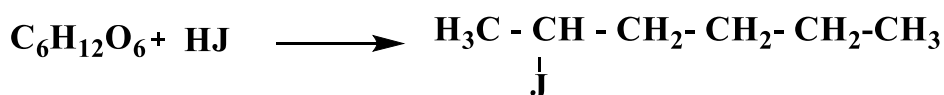


Qlükozanın tsiklik formalarının hər birində 5-OH qrupu vardır, lakin aldehyd qrupu yoxdur:

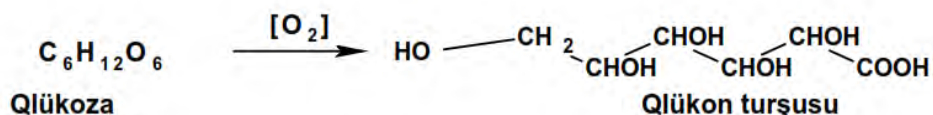


Qlükozanın α və β – formalarının bir-birinə çevrilməsi hadisəsi tautomerlik, α və β - formalar tautomerlər adlanır. Tautomerlər məhlulda dinamik tarazlıq halında olur.

Qlükoza və fruktozanın Hl turşusu ilə reduksiya məhsulu 2-yodheksandır.



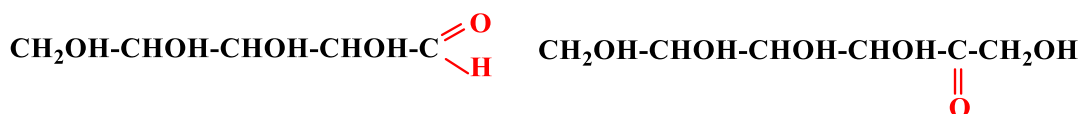
Bu da qlükoza molekulundakı karbon atomlarının normal quruluşlu olmasını isbat edir. Qlükoza yumşaq şəraitdə oksidləşdikdə qlükon turşusu, fruktoza sərt şəraitdə oksidləşdikdə isə turşəng(oksalat) və çaxır turşuları əmələ gəlir. Monozların bu oksidləşmə məhsulları qlükozada aldehyd, furuktozada ikinci karbon atomunda keton qurupunun olmasını göstərir.



Qlükozanın və fruktozanın sirkə anhidridi ilə asilləşmə məhsulu hər iki monozun molekulunda beş hidroksil qrupunun olmasını göstərir, alınan maddə pentaasetilqlükoza adlanır.



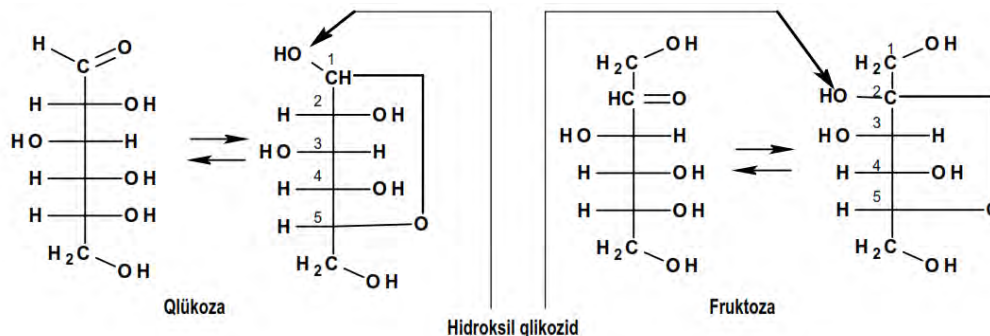
Aparılan təcrübələr nəticəsində aşağıda verilmiş quruluş formulları qlükoza və fruktozanın tərkibini təsdiq edir.



Bu formuladan göründüyü kimi qlükoza və fruktoza natrium bisulfitlə asanlıqla reaksiyaya daxil olmalıdır. Lakin, reaksiya çox pis gedir. Bundan başqa monozlarda metilləşmə reaksiyaları da fərqlidir. Qlükoza argentium-oksidin suda məhlulunda metilləşərək

pentametilqlükoza alınır. Metilləşmə HCl iştirakında aparıldıqda isə bir hidroksil qrupu metilləşir. Məlumdur ki, spirtlər turş mühitdə aldehirlərin karbonil qrupu ilə birləşmə raksiyasına daxil olaraq asetalər əmələ gətirir. Bir molekul spirtin birləşməsi yarımasetalın əmələ gəlməsini göstərir. Monosaxaridlərin tsiklik yarımasetal quruluşu onların xassələrinə uyğundur.

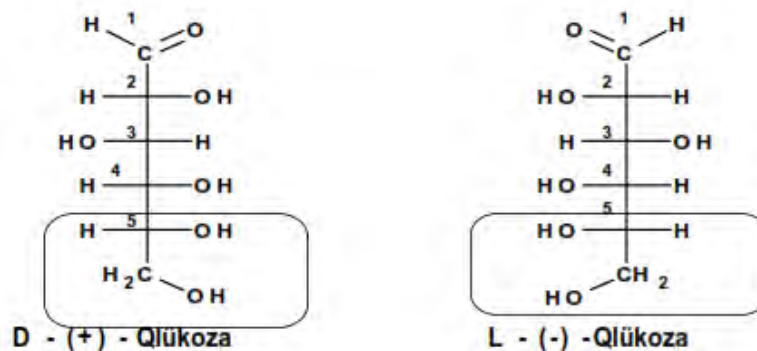
Qapalı və açıq formalar arasındakı tarazlıq halqa- zəncir tautameriya adlanır. Tsiklik formanın əmələ gəlməsində beşinci tetraiderin hidroksil qrupu iştirak edir.



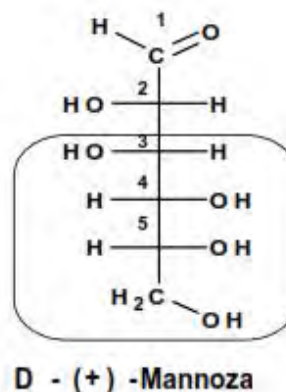
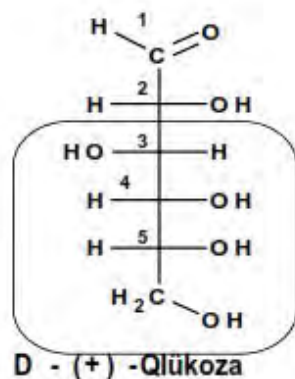
Tsiklik yarımasetalın formanın əmələ gəlməsi zamanı karbonil qrupunun hesabına yaranan hidroksilə, **qlikozid hidrosili deyilir**.

Tərkibində oksigen atomu olan altıüzvlü halqa piran adlanır. Uyğun olaraq qapqlı yarımasetal formalı qlukoza –**qlikopiranpza adlanır**. Beşüzvlü halqa furan adlanır. Uyğun olaraq beşüzvlü formalı fruktoza isə **fruktopiranoza** adlanır.

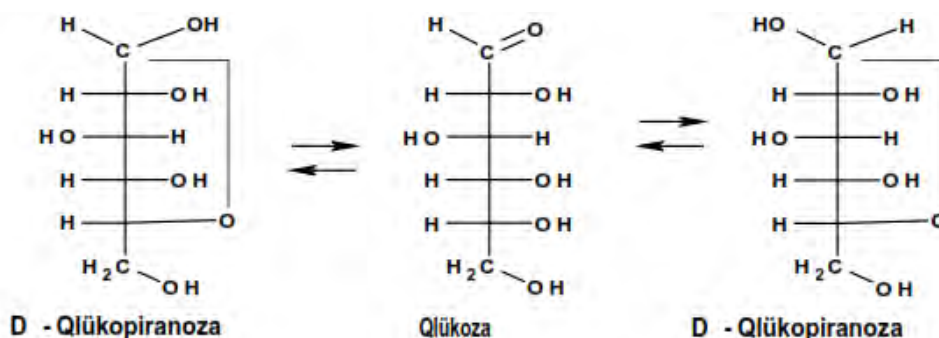
Açıq formalı qlukoza molekulunda dörd xiral mərkəz var. Uyğun olaraq aldoza **2⁴=16** izomeri olmalıdır: **8 D-və 8L-** sıra. Şəkərlərin D-və L- sıralara təsnifatı beşinci tetraiderin konfigurasiyasından aslıdır. Əgər beşinci tetraiderin kofiqurasiyası D-qliserin aldehidinin kofiqurasiyasına uyğundursa onda monozlar D- formalı, L- konfigurasiyaya uyğun olduqda isə L –formalı olurlar.



Bir tetraiderin konfigurasiyasına görə fərqlənən şəkərlər **epimerlər** adlanırlar. Adətən bu halda ikinc karbon atomu qəbul olunur.



Qapalı yarımasetal formalı monozalar $2^5=32$ izomer formada olurlar. Başqa sözlə, optiki izomerlərin sayı iki dəfə artır, bu da birinci tetraiderin konfigurasiyası ilə bağlıdır.



V.1.6. Kimyəvi xassələri

Monosaxaridlər suda yaxşı, spirtə pis həll olan, efirdə həll olmayan bərk kristallik maddələrdir. Onların suda məhlulları lakmusa qarşı neytral reaksiya göstərilir. Əksər monosaxaridlər şirin dadlıdır. Lakin konformasiya və konfigurasiyalarından asılı olaraq onlar dadlarını dəyişə bilirlər. Məsələn, D-mannopiranozanın α -anomeri şirin, onun β -anomeri isə acı dadlıdır.

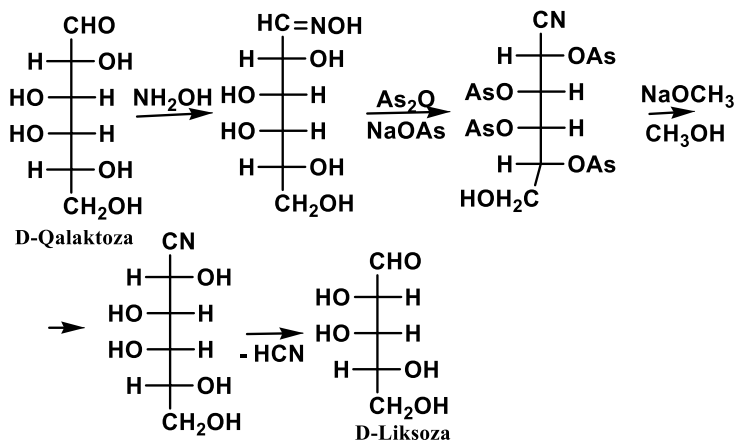
Təbiətdə sərbəst halda ən çox D-qlükozaya rast olunur. O, bir çox polisaxaridlərin quruluş vahidi hesab olunur. Başqa monosaxaridlər sərbəst şəkildə az, təsadüfi hallarda rast gəlinirlər. Onlar əsasən di-, oligo- və polisaxaridlərin komponentləri halında olurlar. Məsələn, D-qalaktoza laktoza disaxaridinin komponenti kimi südün, D-furuktoza isə saxarozanın tərkibində olur.

Monosaxaridlər polifunksional birləşmələr olduğu üçün onların kimyəvi xassələri həm aldehid və keton qruplarının, həm də spirt qrupunun daxil olduğu reaksiyalarla müəyyən olunur. Monosaxaridlər stereokimyəvi quruluşlarına görə də müxtəlif kimyəvi xassələrə malik olurlar. Deyilənləri nəzərə alaraq monosaxaridlərin bəzi kimyəvi xassələrinə nəzər salaq.

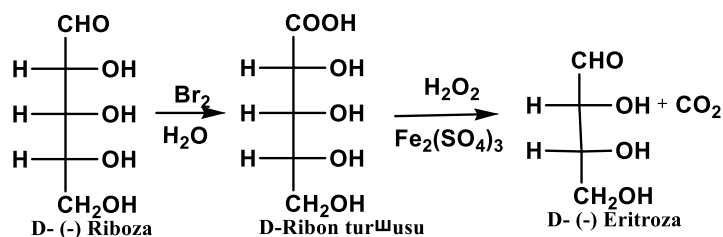
Karbonil qrupuna görə reaksiyalar. Məlum olduğu kimi monosaxaridlərin tautomer qarışıqlarında tarazlıq ən çox tsiklik (yarımsetal və yarımketal) formaların əmələ gəlməsi istiqamətinə yönəlir. Lakin, buna baxmayaraq az miqdarda olsa bu qarışıqda atsiklik (keton və aldehid) formaları da mövcuddur. Bu da şəkərlərin aldehid və ketonlara xarakterik olan reaksiyaların aparılmasına imkan verir.

Beləliklə, monosaxaridlərin hidrosilaminlə reaksiyası zamanı aldozlar oksimə çevrilir.

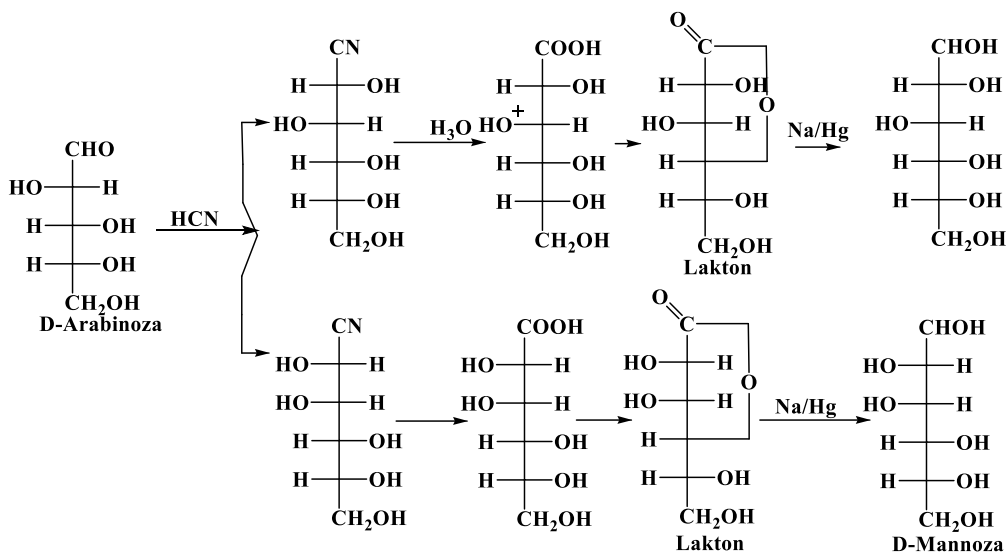
Oksimə sirkə anhidridi ilə təsir etdikdə dehidratlaşma nəticəsində nitril alınır. Bu reaksiya şəkər molekulundakı sərbəst hidroksil qruplarının asetilləşməsi ilə müşayiət olunur. Alınan nitrilə NaOCH_3 ilə təsir etdikdə dezasetilləşmə və HCN turşusunun ayrılması baş verərək karbohidrogen zəncirindəki karbon atomunun biri azalır. Bu yolla aldozda karbon zəncirinin qısalması baş verir:



Ruffu üsulu ilə zəncirin qısalması bromlu suyun iştirakı ilə turşunun alınması və dekarboksilləşməsi nəticəsində baş verir:

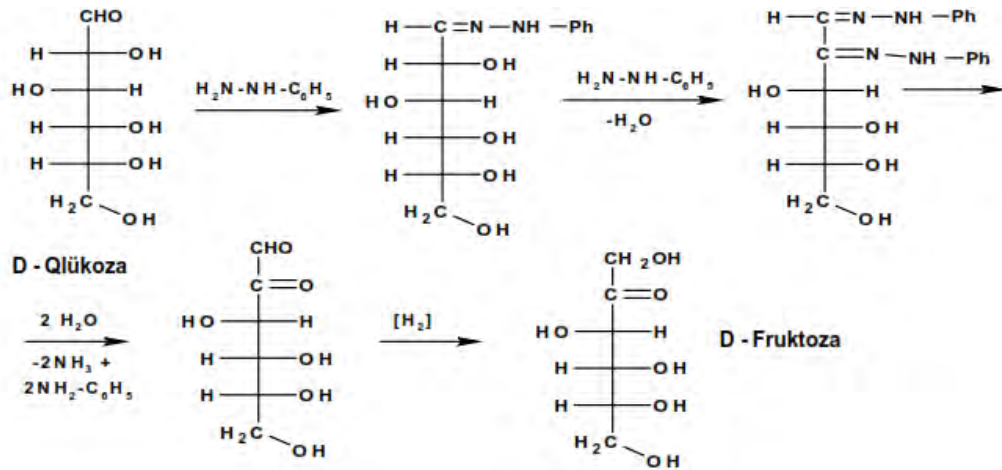


Kilian-Fişer üsulu ilə aldozlarda karbon zəncirini bir karbon atomu qədər artırmaq olar. Aldozlara HCN ilə təsir etdikdə aldozların iki diastereomerləri alınır. Onlar da asanlıqla aldol turşularına hidroliz olunurlar. Sonra isə amalqalanmış natrium metalı ilə reduksiya olunurlar:

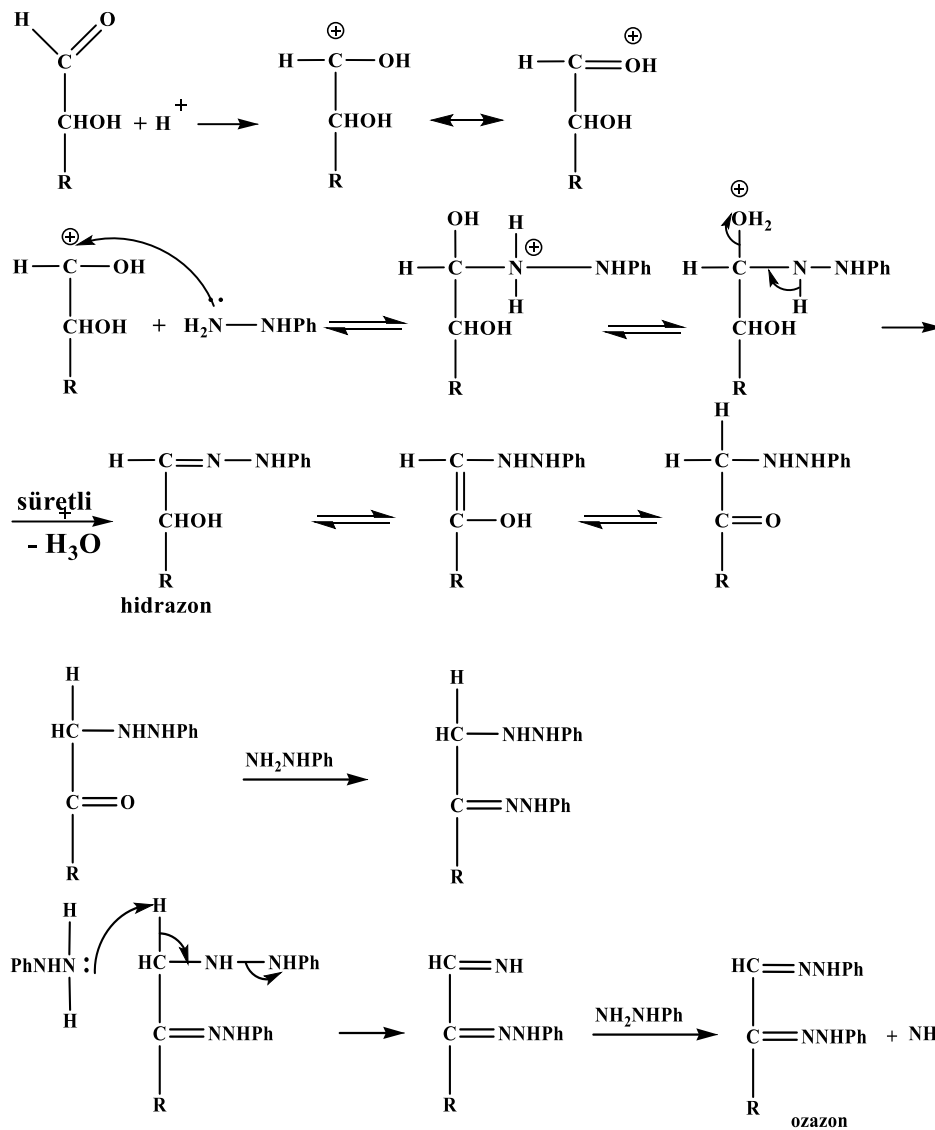


Adətən monosaxaridlərin hidrazinlə reaksiyasından hidrazonların tautomer qarışığı alınır. Bu da onların ayrılmasına və identifikasiya olunmasına imkan vermir. Lakin, fenilhidrazin ilə monosaxaridlər ozazon əmələ gətirirlər. Bu reaksiya ilə müxtəlif monosaxaridlərin

identifikasiyasına nail olmaq olur. Müxtəlif konfigurasiyalı monosaxaridlər eyni ozazon əmələ gətirirlər:

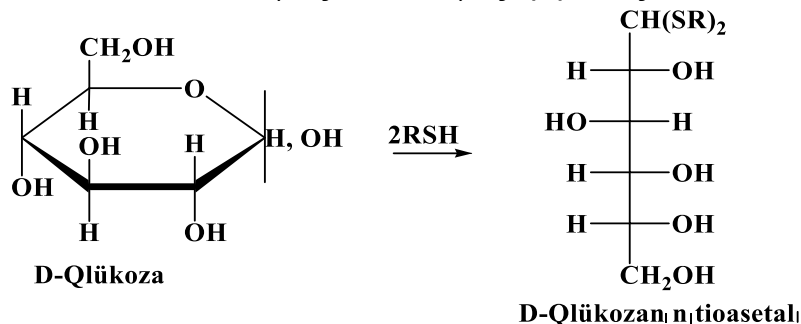


Ozazonun alınmasının mexanizmini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

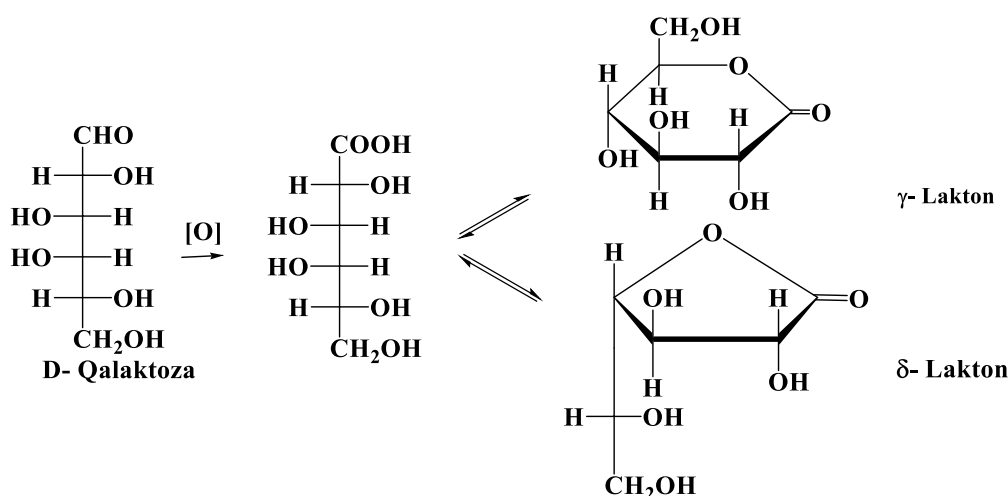


Ozazon əmələ gəldikdən sonra monosaxarid molekulundakı C-2 atomunun xiralılığı itir. Deməli, onların izomerlərinin sayı azalır. Göründüyü kimi ozazonun əmələ gəlməsi zamanı 3 mol fenilhidrazin istifadə olunur.

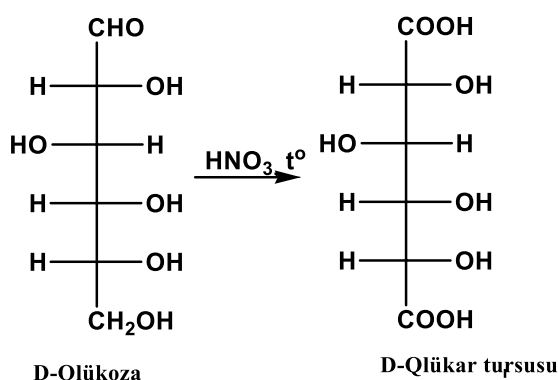
Monosaxaridlərə tiollarla təsir etdikdə (turş mühitdə) açıq quruluşlu tioasetallar əmələ gəlir:



Tioasetallar qələvi, neytral və zəif turş mühitdə çox davamlıdırlar. Onlara sirkə turşusu mühitində bromla təsir etdikdə ilkin monosaxaridlərə çevrilir. Bu sintetik karbohidratlar üçün çox böyük əhəmiyyət kəsb edir. Monosaxaridlərin “mülayim” şəraitdə brom ilə oksidləşməsindən aldol turşusu alınır ki, bu da çox vaxt γ - və δ -laktonlar formasında ayrılırlar:



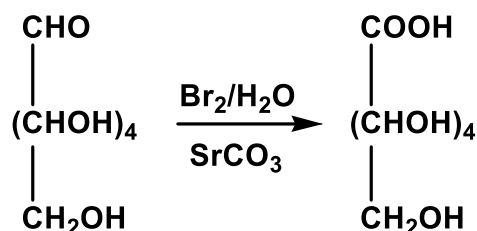
Qlükar turşusuna oksidləşmə. Sadə şəkərlər çox funksional qruplu olduğu üçün onlar müxtəlif agentlərlə oksidləşə bilirlər. Nitrat turşusu aldozları və ketozları dikarbon – qlükar turşularına qədər oksidləşdirir:



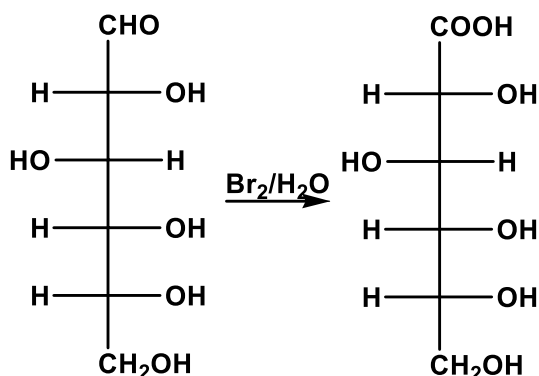
Bu zaman oksidləşmə qlükoza molekulundakı birli hidrosil və aldehid qruplarında baş verir.

Qlükon turşusuna oksidləşmə. Əgər HNO_3 -ə nisbətən “mülayim” oksidləşdiricidən istifadə edilsə, onda oksidləşmə funksional qrupların seçiciliyinə görə gedir. Məsələn, bromlu suyun ($\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$) iştirakında oksidləşmə yalnız aldehid qrupunun turşu qrupuna çevrilməsi

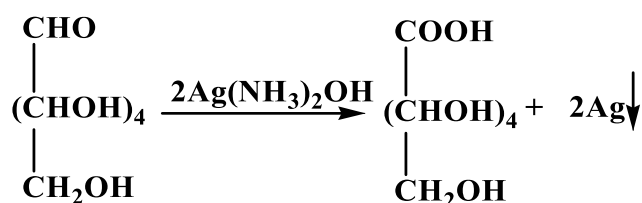
istiğamətində baş verir. Alınan birləşmə qlükon və ya aldons turşusu adlanır:



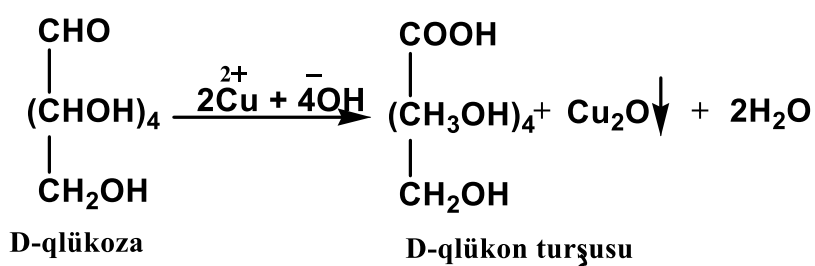
D-Qlükoza bromlu su ilə təsir etdikdə 75% çıxımla D-qlükon turşusu alınır.



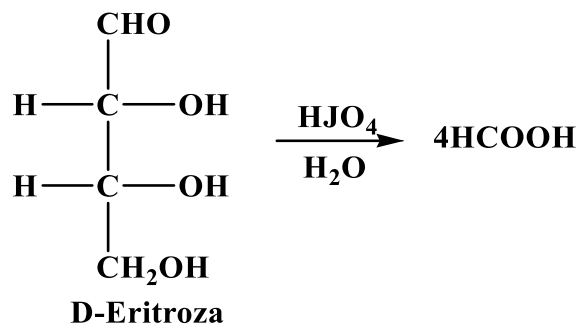
Tollens reaktiv ilə oksidləşmə $[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2\text{OH}^-]$. Tollens reaktiv ilə qlükozanın oksidləşməsi zamanı kolbanın divarlarına gümüş metalı çökür və qlükon turşusu əmələ gəlir. Bu reaksiyaya “gümüş güzgü” reaksiyası deyilir:



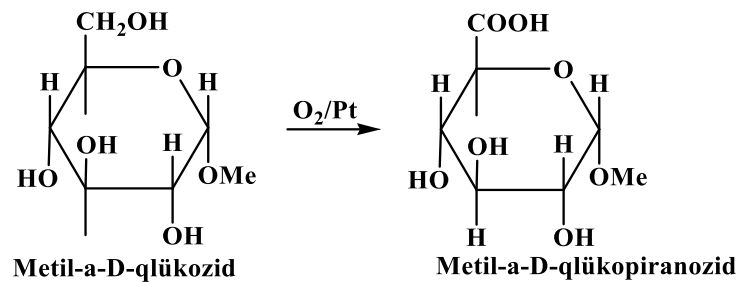
Benedikt-Felinq reaktiv ilə oksidləşmədə qırmızı kərpic rəngli çöküntü alınır:



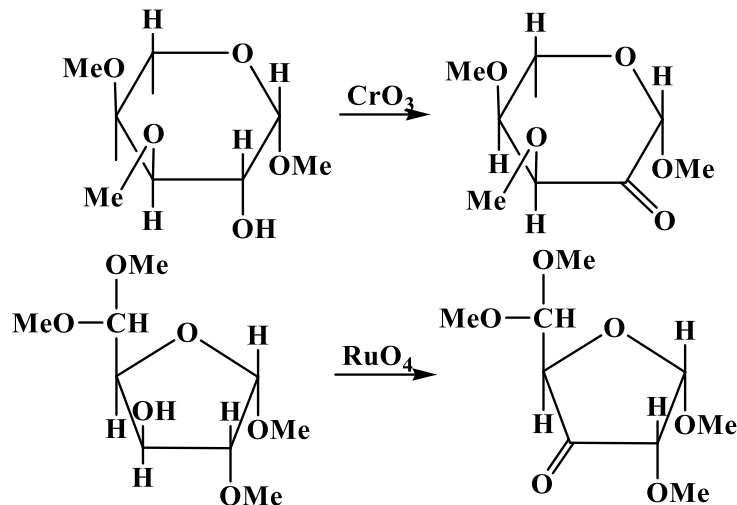
Peryodat (HJO_4) turşusu ilə oksidləşmə zamanı monosaxarid molekulundakı C-C rabitələri qırılaraq qarışıq turşusu əmələ gəlir.



Karbohidratdakı hər hansı bir hidroksil qrupunu oksidləşdirmək üçün yarımasetal qrupundakı hidroksil qrupunu və digər hidroksil qruplarını müdafiə etmək lazımdır. Bu qayda üzrə aparılan reaksiyalar seçici oksidləşmə reaksiyaları adlanır. Monosaxaridlərdə birli spirtin seçici oksidləşmə reaksiyası platin katalizatoru iştirakında aparılır və uron turşusu əmələ gəlir.



İkili spirtlərin oksidləşməsi seçici müdafiə qruplarının iştirakında və katalizator kimi pridin məhlulunda CrO_3 , dimetilsulfoksiddə sirkə anhidridi və ya RuO_4 -dən istifadə olunaraq aparılır.

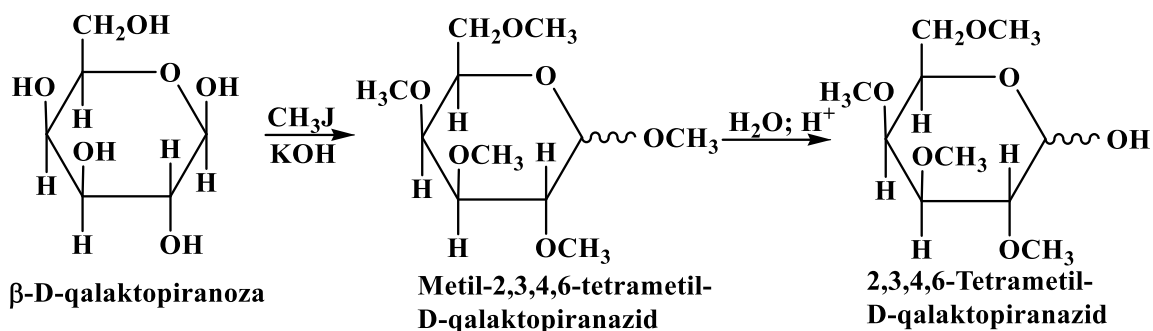


Hidroksil qruplarına görə reaksiyalar.

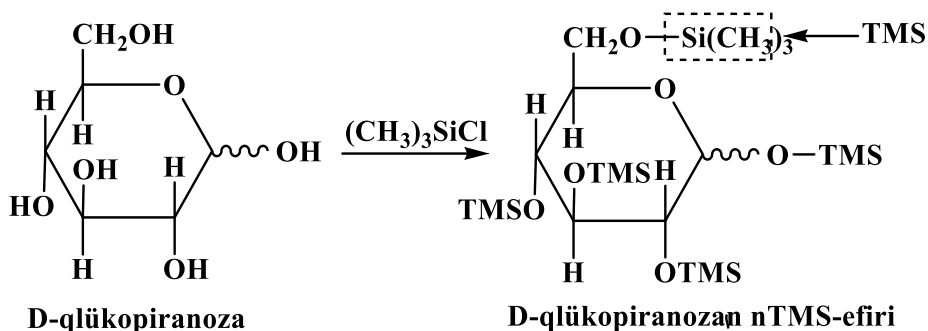
Monosaxarid molekulunda hidroksil qruplarının olması onların spirtlərə aid olan bütün reaksiyalara daxil olmasına imkan verir. Onlar efirləşmə və əvəzetmə reaksiyaları nəticəsində sadə və mürəkkəb efirlər, asetal və ketallar əmələ gətirir. Şəkərlər həm üzvi, həm də qeyri-üzvi turşularla (asetat, benzoat, trifülorasetat, karbonat) mürəkkəb efirlər əmələ gətirirlər. Mürəkkəb efir qruplarının reaksiya zamanı molekulaya daxil edilməsi və ayrılması çox asan olduğuna görə onlardan karbohidratların sintezində müdafiə qrupları kimi istifadə edilir.

Monosaxaridin spirt qruplarına alkil hallogenidlərlə (CH_3Y , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Y}$ və s.) təsir etdikdə sadə efirlər əmələ gəlir. Bu zaman qlükozid hidroksili də reaksiyaya daxil olaraq qlükozid əmələ

gətirir. Turş mühitdə sadə efirlər hidroliz olunurlar. Lakin, qlükozid turş mühitdə asanlıqla hidroliz olunur. Buna səbəb qlükozid rabitəsinin hidrolitik ayrılaraq çox asan ayrılmasıdır:

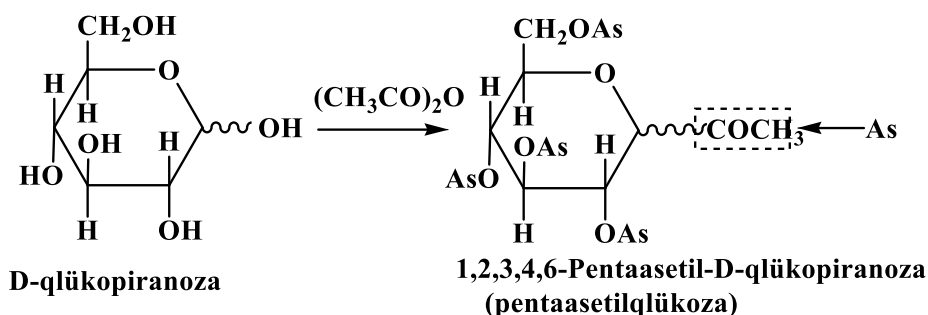


Monosaxaridlərin trimetilsilil (TMS) efirləri çox böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Monosaxaridlər qeyri-uçucu birləşmələr olduğundan xromatoqrafiya (QMX) və ya kütlə-spektrometriya üsulu ilə analiz zamanı onların uçucu törəmələri olan TMS-efirindən istifadə olunur. Monosaxaridlərə trimetilxlorasilanla təsir etdikdə TMS-efiri alınır:

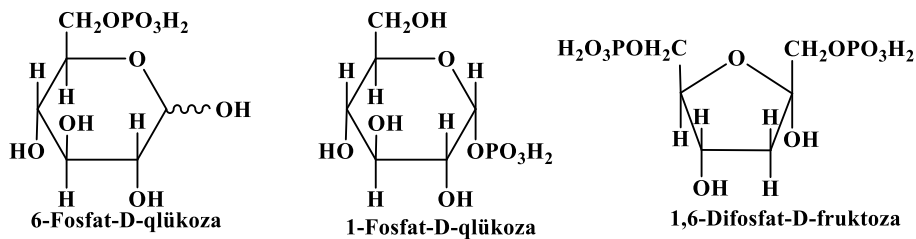


Monosaxaridlər sirkə anhidridi ilə asanlıqla asilləşmə reaksiyasına daxil olaraq mürəkkəb efir əmələ gətirirlər. Anomer effektə görə α -anomerin asil törəməsi üstünlük təşkil edir.

Monosaxaridlərin mürəkkəb efirləri həm turş, həm də qələvi mühitində hidrolizə uğrayır:

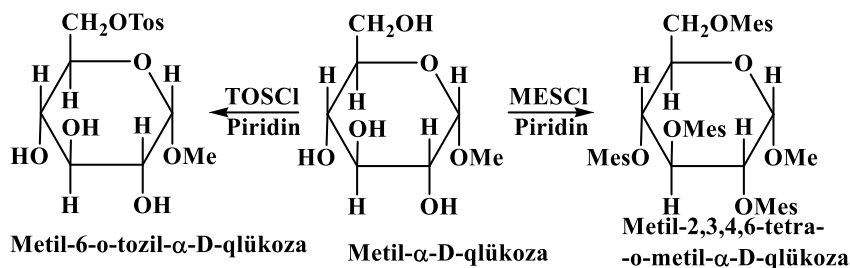


Monosaxaridlərin mürəkkəb efirlərindən ən böyük əhəmiyyətə malik olanı fosfat turşusunun efirləridir. Onlar bütün bitki və canlı orqanizimdə olur. Riboza və dezoksiribozanın fosfatları kofermentlərin və nuklein turşularının quruluş elementidirlər. D-qlükoza və D-fruktozanın fosfatları karbohidratların metabolizmində böyük əhəmiyyətə malikdirlər:



Karbohidratların metabolizmi fotosintez, qıvcırma və digər bioloji proseslər monosaxaridlərin fosfatlarının iştirakı ilə baş verir.

Karbohidratlar kimyasında toluolsulfoturşu (tozilat) və metansulfoturşunun (mezilat) efrirlərindən də geniş istifadə olunur. Əgər mezitilləşmə monosaxaridin bütün OH qruplarında baş verirsə, bu zaman tozilləşmə yalnız C-6-dakı OH qrupunda gedir:

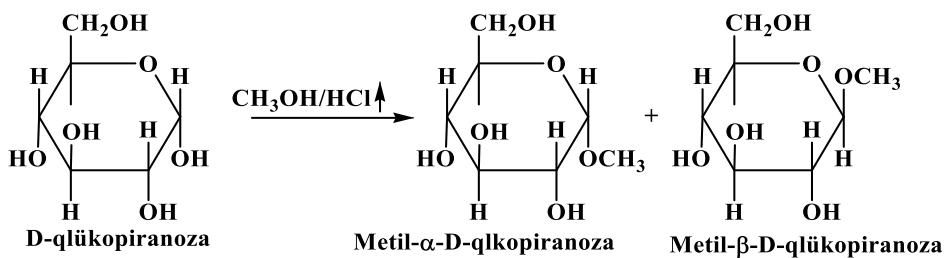


V.1.7. Qlükozidlər.

Qlükozidlər – karbohidrat tərkibli təbii birləşmələr olub, qlikozid rabitəsi vasitəsi ilə əmələ gələn geniş bir sinifə aiddir. Ən geniş yayılmış O-qlikozid rabitəli birləşmələrdir. Bu birləşmələr monosaxarid qalıqlarının bir-biri ilə (oliqo və polisaxaridlərdə) və ya qeyri-karbohidrat komponentləri (karbohidrat tərkibli biopolimerlərdə) ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir. Təbiətdə həmçinin N-, C- və S-qlikozid rabitəli birləşmələr mövcuddur. Bunlardan ən geniş yayılmış və öyrənilmiş N-qlikozidlər nukleozidlər adlanır. C- və S-qlikozidlər təbiətdə çox az rast olunur.

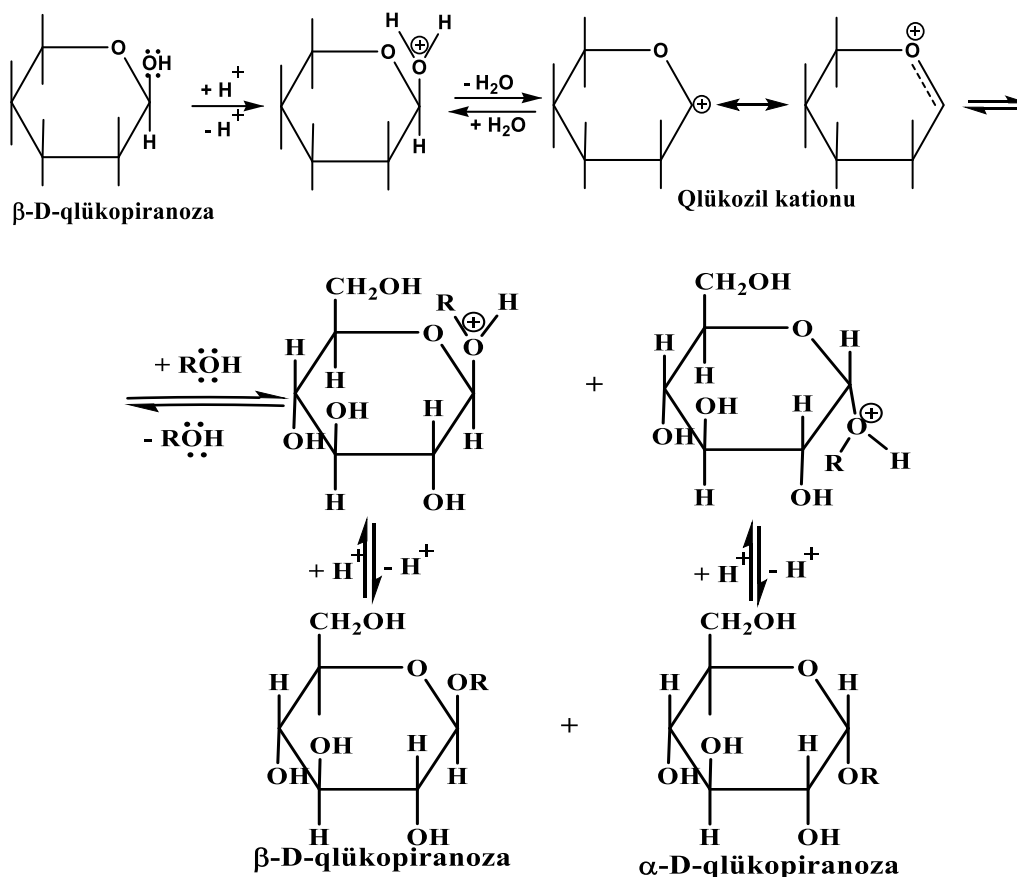
Qapalı quruluşlu monosaxaridlərin qlikozid hidroksili ilə hidroksil qrupu olan digər birləşmələrin (spirtlər, fenollar və s.) turşu katalizatoru iştirakında qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınan maddələrə qlikozidlər deyilir. Tsiklin ölçüsündən asılı olaraq qlikozidlər piranozid və furanozid olaraq iki yerə bölünür. Qlükoza asetalı qlükozid, qalaktoza-qalaktozid, fruktoza-fruktozid, riboza-ribozid və s. adlanır. Göründüyü kimi oza şəkilçisi ozid ilə əvəz olunur. Qlikozidlər məhlulda mutaratasiya olunurlar.

Monosaxaridin spirtdəki məhlulundan qaz halında HCl buraxdıqda qlikozid əmələ gəlir:



D-Qlükozanın qlikozidə çevrilməsi mürəkkəb prosesdir. Bu monosaxaridin məhlulda tautomerliyi ilə bağlıdır. Bildiyimiz kimi monosaxaridlər məhlulda tautomer formada olub, 4

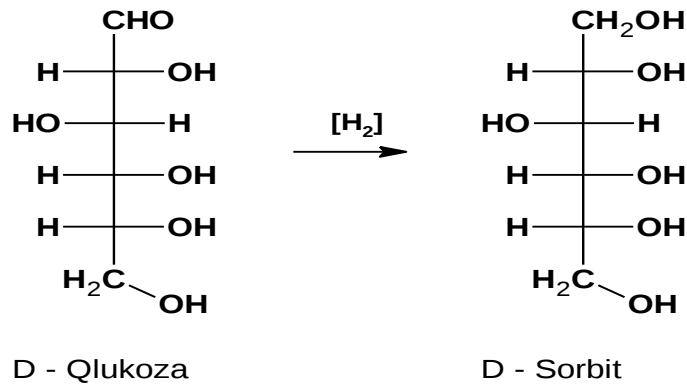
diastereomer qlikozidlər (furanozidlərin və piranozidlərin α - və β -anomerləri) əmələ gətirirlər. Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar:



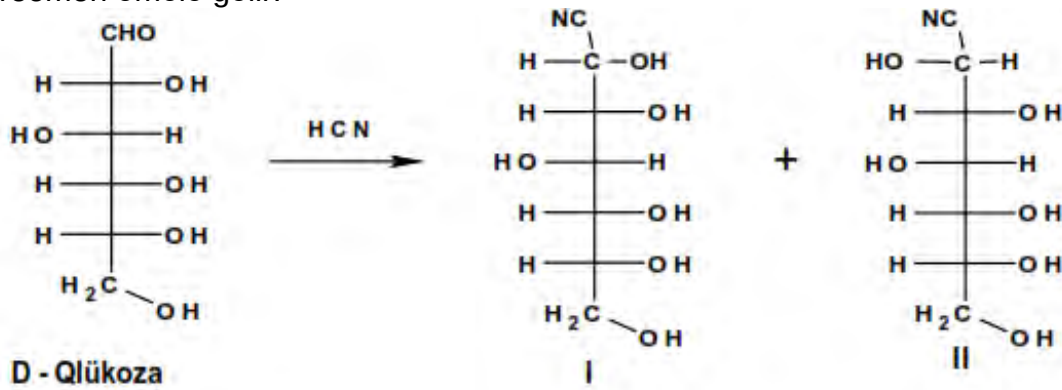
Turşu katalizatorunun təsirindən qlikozid hidroksili protonlaşaraq oksonium ionuna çevrilir. Sonra isə suyun ayrılması nəticəsində qlikozil-kationu əmələ gəlir. Qlikozil-kationundakı müsbət yük heterotsiklin oksigeni ilə delokallaşır. Qlikozil-kationundakı müsbət yüklü, sp^2 hibrid orbitalı karbon atomu müstəvi konfigurasiyalı olduğu üçün nukleofil reagent müstəvinin hər iki tərəfindən həmlə edərək qlikozidin α - və β -anomerlər ekvimolekulyar nisbətdə alınır. Bu iki faktordan asılıdır. Birincisi, α və β -anomerlər diasteromerdir. Yəni, onların fiziki və kimyəvi xassələri fərqlidir. Ona görə də onların əmələ gəlməsi müxtəlif sürətli olur. İkincisi, anomer effektə görə α -anomer daha stabil olur.

Bütün asetallar kimi qlikozidlər də turş mühitdə asanlıqla hidroliz olunurlar. Zəif əsasi mühitdə hidrolizə uğramırlar. Qlikozidlərin ferment iştirakında hidrolizindən təmiz anomerlərin alınması üçün geniş istifadə olunur. Məsələn, α -qlükozidaza fermenti yalnız α -qlükozid rabitəsini, β -qlükozidaza isə yalnız β -qlükozid rabitəsini qırır. Buna görə də fermentativ hidrolizdən karbohidratın qlikozid atomunun konfigurasiyasını müəyyən etmək üçün istifadə olunur.

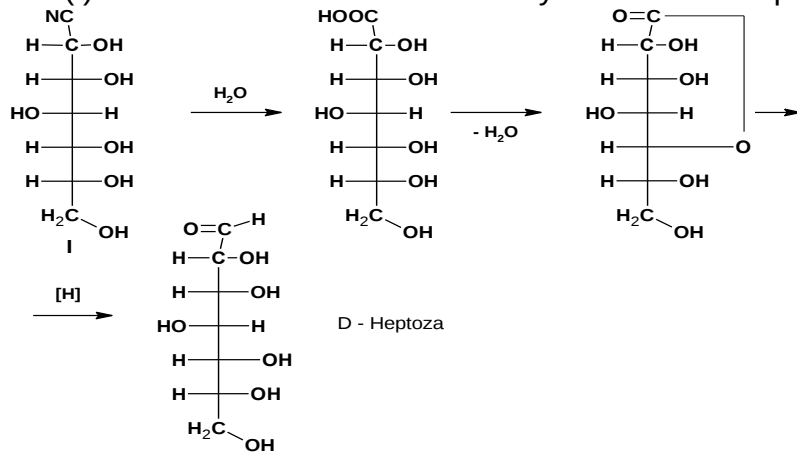
Reduksiya . Səkarların reduksiyası məhsulu çoxatomlu spirtlərdir(Sorbit spirti). Qlükozanın aldehyd qrupunun reaksiyaları:



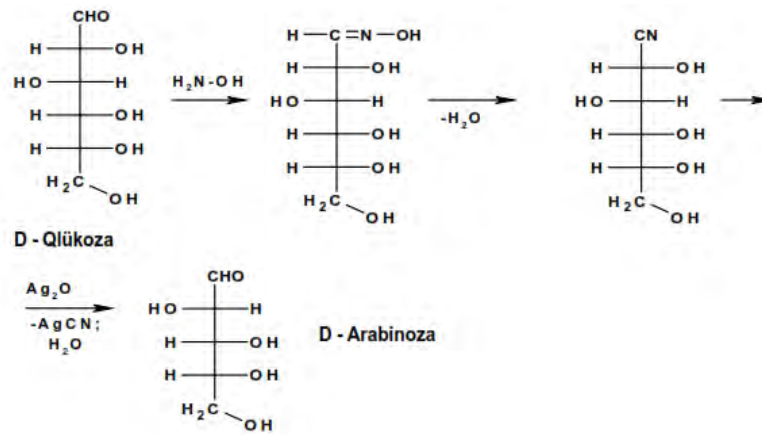
Oksinitril sitezi. Oksinitril sintez üsulu ilə karbon atomlarının sayı az olan monozdan karbon atomlarının sayı çox olan monozların alınmasında istifadə olunur. Hksozların aldehid qrupuna sianit turşusunun birləşməsindən birinci tetraiderin quruluşuna görə fəqlənən hidroksinitrilin iki diastereomeri əmələ gəlir.



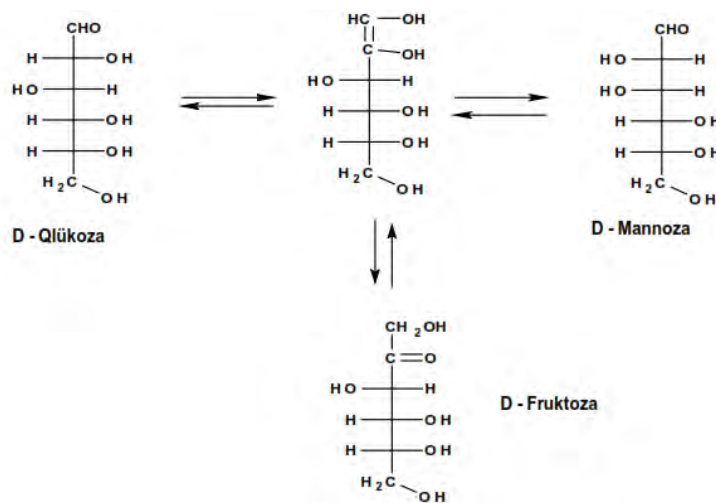
Hidroksinitrildən (I) lakton alınır və onun reduksiyaından aldoheptoz əmələ gəlir:



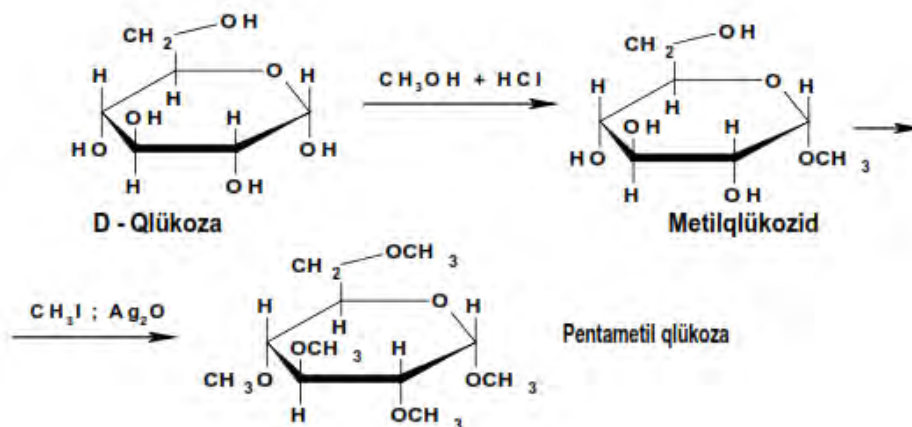
Hidroksilaminlə reaksiya. Hidroksilaminlə reaksiya zamanı karbon atomunun sayı çoxdan az olan monoz alınır. Şəkər asanlıqla oksim əmələ gətirir. Oksimlərin dehidratlaşmasından hidroksinitrillər alınır, buda gümüş 1-oksidin suda məlulunda sianit turşusu ayıraraq karbon atomunun sayı bir vahid az olan hidroksialdehidə çevrilir.



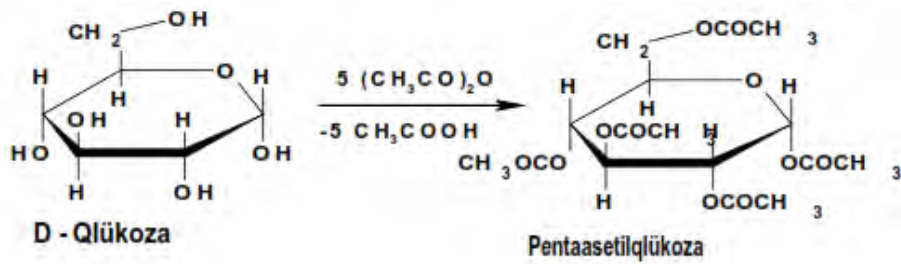
Qələvinin təsiri. Qələvinin təsirlə monoqlar izomerləşərək birinci və ikinci tetraederin konfigurasiyasına və quruluşuna görə fərqlənən şəkər qarışığı alınır. Necə ki, qlükoza, monoqla və fruktoza üç şəkər qarışığının tarazlığını əmələ gətirir. Qələvinin təsiri ilə izomerləşməyə səbəb hər üç monoqla eyni formalı enolun əmələ gəlməsidir.



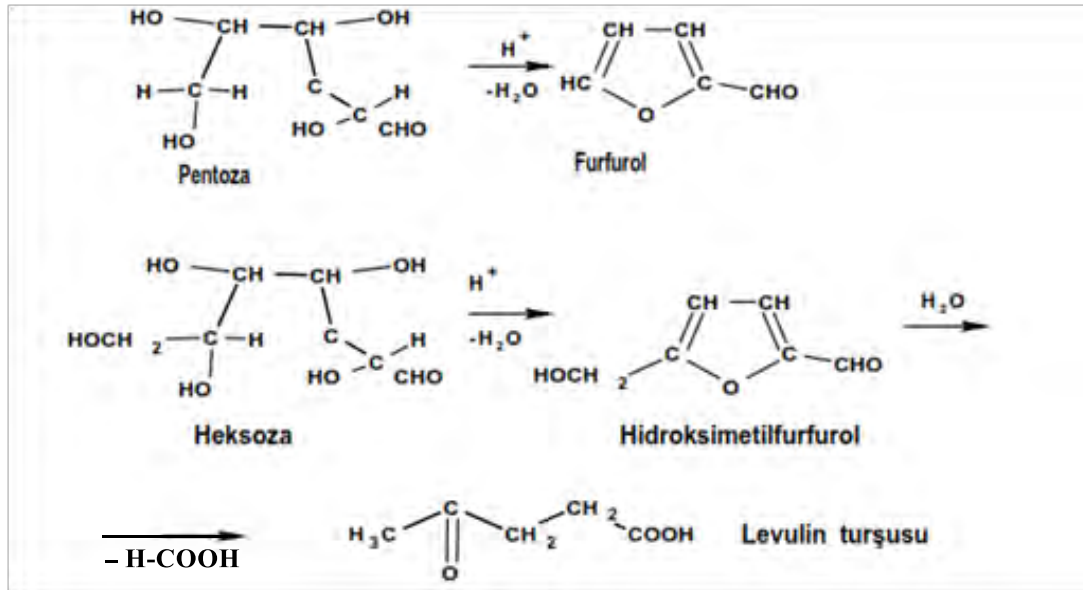
Alkilləşmə. Qlükozanın alkilləşmə reaksiyası qapalı yarımasetal formda C-1 atomundakı OH-qrupunda gedir.



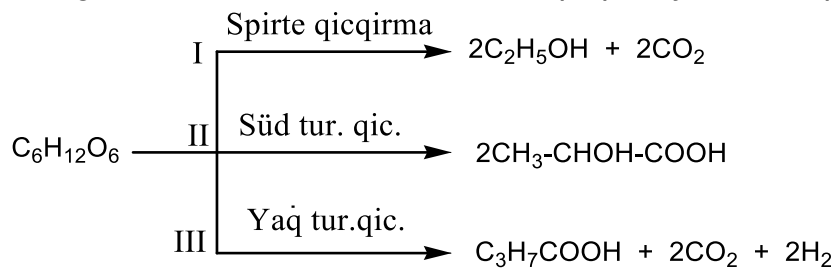
Asilləşmə reaksiyası. Qlükoza sirkə anhidridi, sirkə turşusu və ya xlor sirkə turşusu ilə təsir etdikdə petaasrilqlükoza alınır:



Tsiklləşmə ilə dehidratlaşma. Pentoz və heksozu qatı sulfat turşusu ilə qızdırıldıqda petozlar furfural, heksozlar isə α -hidroksimerilfurfural əmələ gəlir. α -Hidroksimerilfurfural asanlıqla hidrolizə uğrayaraq levulin turşusu əmələ gətirir. Bununlada pentozları və heksozları bir-birindən fərqləndirmək olur.



Şəkərlərin qıcqırması. Bir sıra monosaxaridlər (qlükoza, fruktoza, mannoza, qalaktoza) və həm də disaxaridlər (maltoza, saxaroza, laktoza) mayaların həyat fəaliyyəti təsiri altında qıcqıraraq etanola və CO_2 -yə çevrilir. Bu zaman disaxaridlər əvvəlcə hidrolizə uğrayaraq monosaxaridlər əmələ gətirirlər. Sonuncular isə müxtəlif qıcqırmaya məruz qalırlar.



Bu proseslərin üçü də biokatalitik proseslərdir. Spirtə qıcqırma fotosintez prosesi kimi çox mürəkkəbdir və çoxlu sayda aralıq mərhələlərdən ibarətdir.

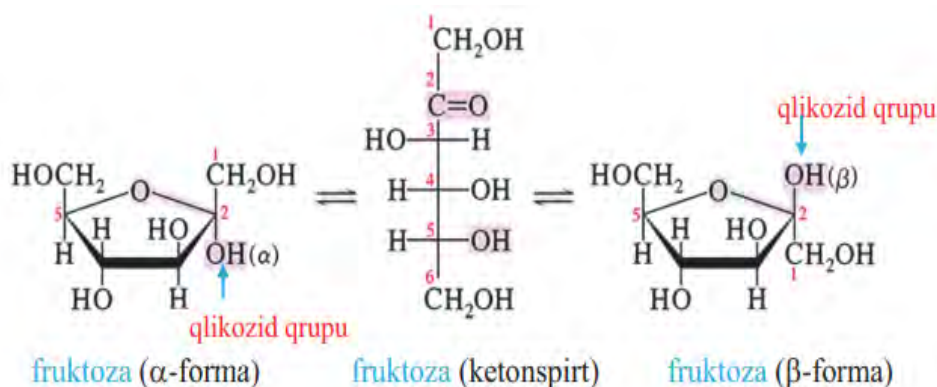
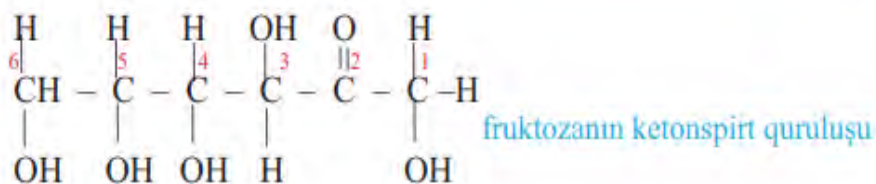
Mayalar canlı birhüceyrəli orqanizmlərdir (göbələklərdir). Onlar şəkər mühitində inkişaf edərək artırlar. Onların həyat fəaliyyəti üçün mühitdə ammonium duzları (zülal sintezi üçün azotun mənbəyi), fosfat turşusu duzları və bəzi mineral duzlar olmalıdır. Mayaları (göbələkləri) əzib öldürmək və ya onları qurudub su ilə ekstraksiya etmək olar. Onların şirəsi və ya ekstraktı katalitik təsirə malik olur və qıcqırma prosesini aparır.

Qlükoza asan mənimsənilən mühüm qida maddəsidir. Ona görə də təbabətdə qlükozadan qanın konservləşdirilməsində, həmçinin orqanizmi möhkəmləndirən müalicə vasitəsi kimi istifadə olunur. O, toxuculuq sənayesində parçalara bəzək vurulmasında, qənnadı

sənayesində, həmçinin C vitamininin alınmasında istifadə olunur. Praktikada qlükozanı qıcqırtmaqla etil spirti alınır.

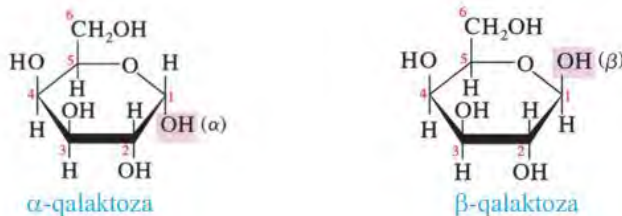
V.1.8. Fruktoza

Fruktoza ($C_6H_{12}O_6$ – meyvə şəkəri) bir çox meyvələrin tərkibində olduğu üçün meyvə şəkəri adlandırılır. Fruktoza həmçinin balın mühüm tərkib hissəsidir (50%). O, qlükozadan şirindir və bu da balın çox şirin olmasına səbəb olur. Eyni formula malik olduqları üçün qlükoza və fruktoza bir-birinin izomeridir.



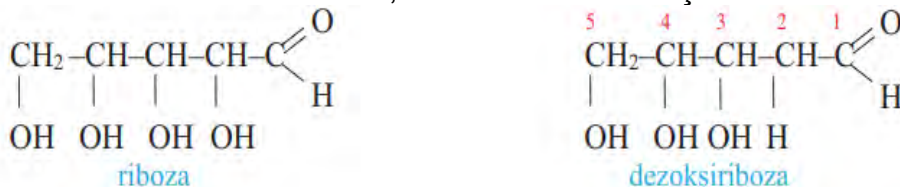
Fruktozada
məhlulda α və β –
formalarda mövcud
olur.

Qlükozadan fərqli olaraq fruktozanın tərkibində aldehid qrupu olmadığından gümüş(I) oksidin və mis (II) hidroksidin təsirindən oksidləşmir. Qlükozanın digər izomeri qalaktaza adlanır.

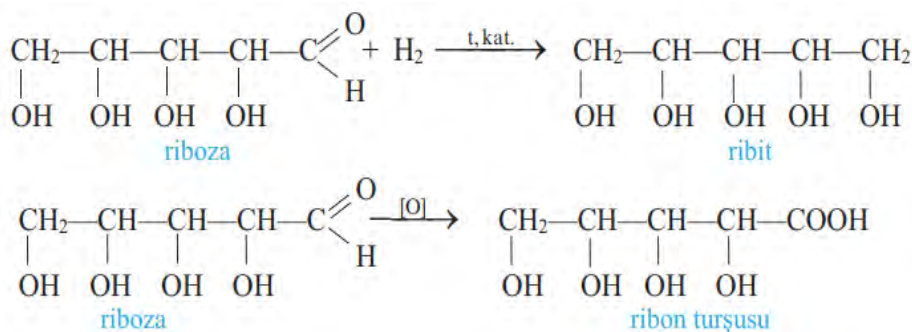


V.1.9. Riboza və dezoksiriboza

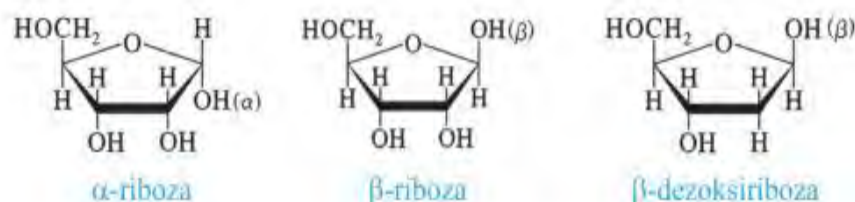
Riboza ($C_5H_{10}O_5$) və dezoksiriboza ($C_5H_{10}O_4$) pentozaların nümayəndəsidir. Aldehidspirt formada riboza dördatomlu, dezoksiriboza isə üçatomlu aldehidspirdir.



Ribozanın hidrogenlə reduksiyasından beşatomlu spirt-ribit, oksidləşməsindən isə ribon turşusu alınır.



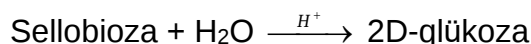
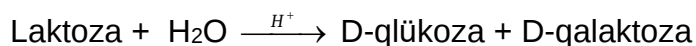
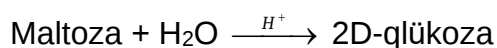
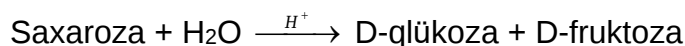
Nuklein turşularının tərkibində ribozavə dezoksiriboza β – tsiklik formada olur.



V.2. Oliqosaxaridlər.Biozalar .

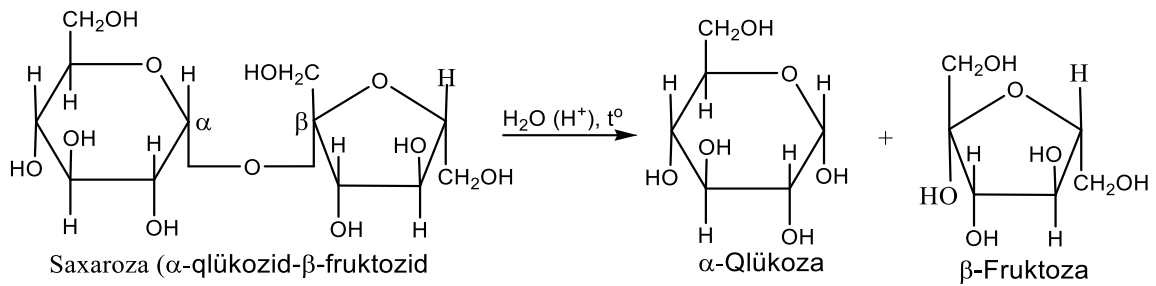
İki, üç və dörd monoza molekulunun anhidrid formaları oliqosaxaridlər adlanır. Oliqosaxaridlərin hidrolizi qələvi mühitdə deyil, turş mühitdə getdiyindən aydın olur ki, bu mürəkkəb molekularda monozlar asetal (qlikozid) rabitəsilə birləşmişdir.

İki monosaxarid qalığından ibarət olan karbohidratlara disaxaridlər deyilir. Disaxaridlər həm də biozlar adlanır. Disaxaridlər (biozlar) hidroliz olunduqda iki eyni və ya müxtəlif monosaxaridlər alınır. Disaxaridlərin ümumi formulu $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ kimidir. Təbiətdə ən çox rast olunan disaxaridlər:



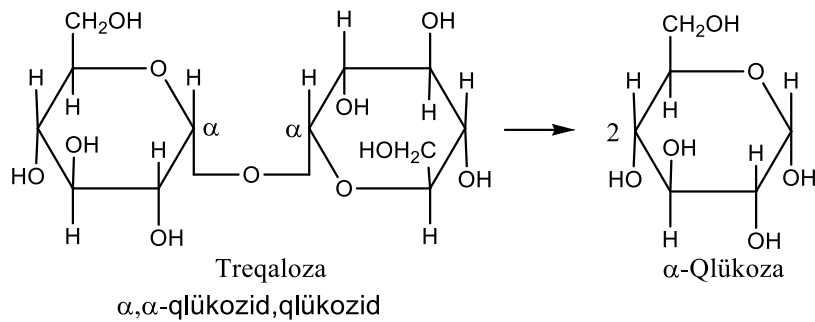
Biozaları (ümumiyyətlə bütün oliqosaxaridləri) iki qrupa ayırmaq olar. Reduksiya olunmayan və reduksiya olunan.

Reduksiya olunmayan biozlar qrupuna oksoqruplara aid olan reaksiyaları (NH_2OH , Ag_2O , HCN , Feling mayesi, $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ və s. ilə reaksiyalar) verməyən disaxaridləri aid etmək olar. Onlara saxarozanı (çuğundur və ya qamış şəkərini), treqalozanı (göbəlek şəkərini) misal göstərmək olar. Bu disaxaridlərin reduksiya olunmamasına səbəb onlardakı oksigen körpüsü hər iki qlikozid hidrksillərindən əmələ gəlməsidir:



Göründüyü kimi saxaroza hidroliz olunduqda qlükoza və fruktoza əmələ gətirir. Sağa fırladan saxarozanı hidroliz etdikdə fırlanma işarəsi dəyişir. Yəni hidrolizdən alınan fruktoza güclü sola fırladan olur. Ona görə də bu hadisəyə inversiya deyilir. Alınan qarışıq invert şəkər (süni bal) adlanır. Fermentlər və turşular inversiyada katalizator rolunu oynayır.

Treqaloza tautamerliyə qabil deyil. Bu da reduksiya olunmayan biozadır. Treqaloza efir əlaqəsi (oksigen körpüsü) iki qlükozid hidroksillərinin hesabına yaranır.

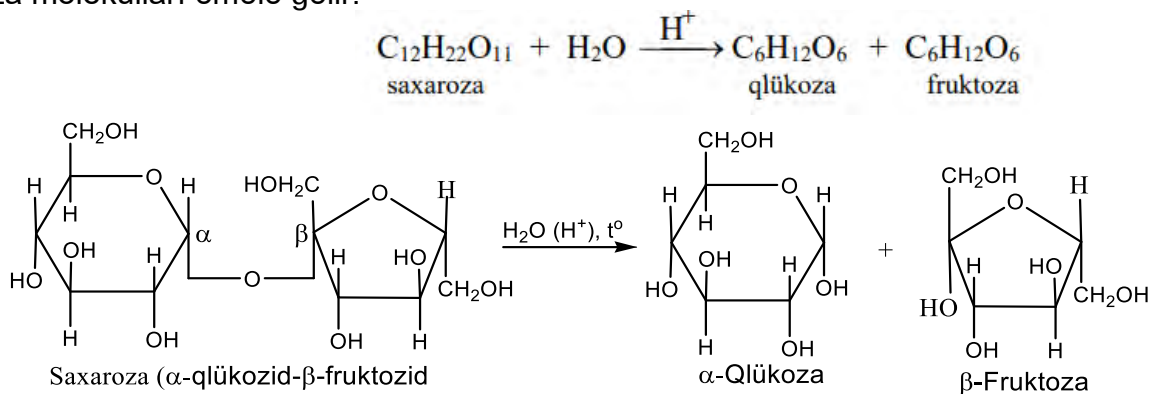


1-(α-D-qlükopiranozil)- α-D-qlükopiranozil.

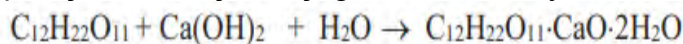
Disaxaridlərin ikinci (hidroliz olunan) qrupuna oksoqruplar üçün yuxarıda göstərilən maddələrlə reaksiyaları verən disaxaridlər (biozalar) daxildir. Lakin bu reaksiyalar molekulun yalnız bir yarısı hesabına (1 mol : 1 mol) gedir. Deməli, monosaxaridin bir molekulunu özünün qlükozid hidroksili hesabına birləşmişdir. Digər molekulun qlükozid hidroksili isə sərbəst qalır. Odur ki, tsiklik forma ilə okso-formanın tautomeriyası saxlanılır və okso qrupa aid reaksiya baş verərək reduksiya olunur. Reduksiya olunan biozalara maltoza, laktoza, sellobiozanı misal göstərmək olar.

V.2.1. Saxaroza

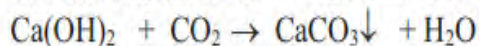
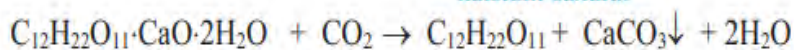
Disaxarid kimi saxaroza hidrolizə uğrayır. Bu zaman iki monosaxarid molekulunu – qlükoza və fruktoza molekulunu əmələ gəlir:



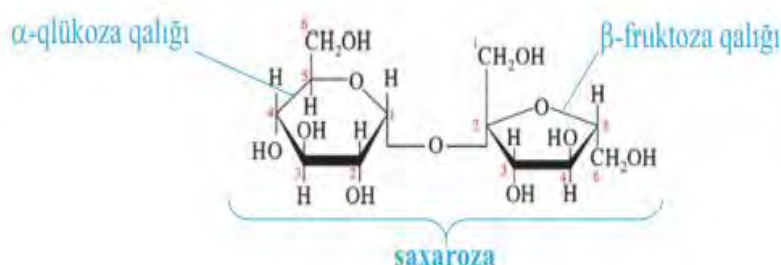
Saxaroza əsasən şəkər çuğundurunda (12–20%) və şəkər qamışında (14–26%) olur. Ona görə o çuğundur şəkəri və ya qamış şəkəri adlandırılır. O, şəkərin əsas tərkib hissəsidir. Saxaroza şəkər qamışından və şəkər çuğundurundan ayrılır.



kalsium-saxarat



Quruluşu

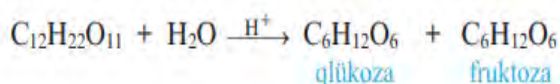


V.2.2 Fiziki xassələri.

Saxaroza (adi şəkər) – qlükozadan çox şirin, suda yaxşı həll olan və 160°C –də əriyən ağ kristal maddədir.

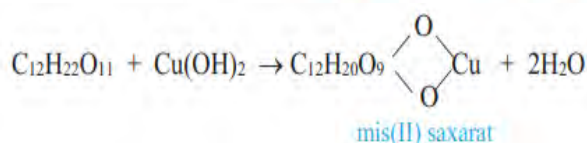
V.2.3. Kimyəvi xassələri.

Saxaroza H^+ ionunun iştirakı ilə qızdırıldıqda hidrolizə uğrayır. Bu zaman qlükoza və fruktoza alınır.

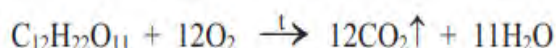


qlükoza

fruktoza



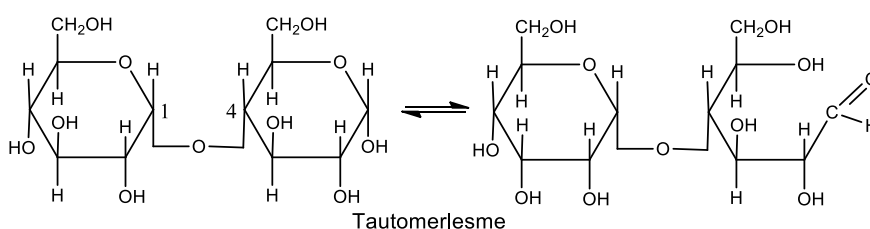
mis(II) saxarat

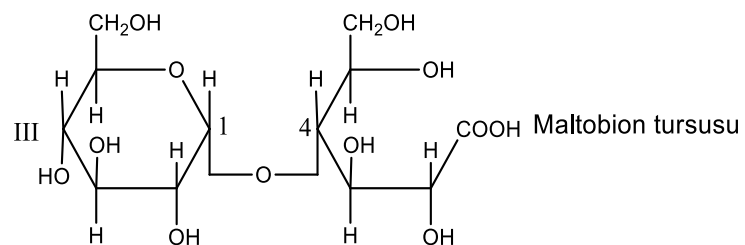
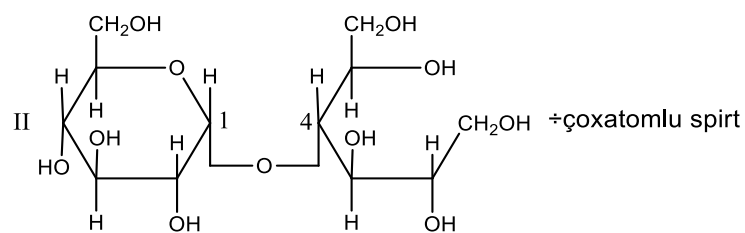
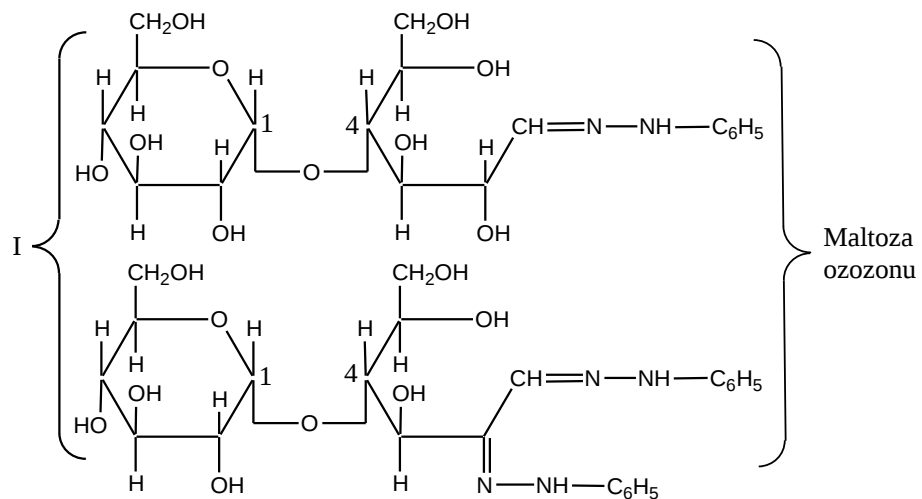
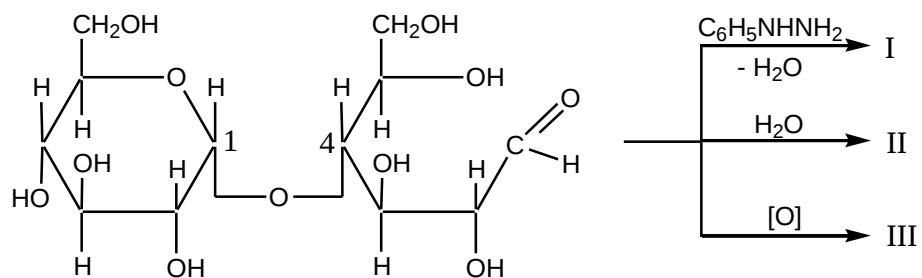


Saxaroza əsasən qida maddəsi kimi və qənnadı sənayesində istifadə olunur. Hidroliz reaksiyası ilə ondan süni bal alınır.

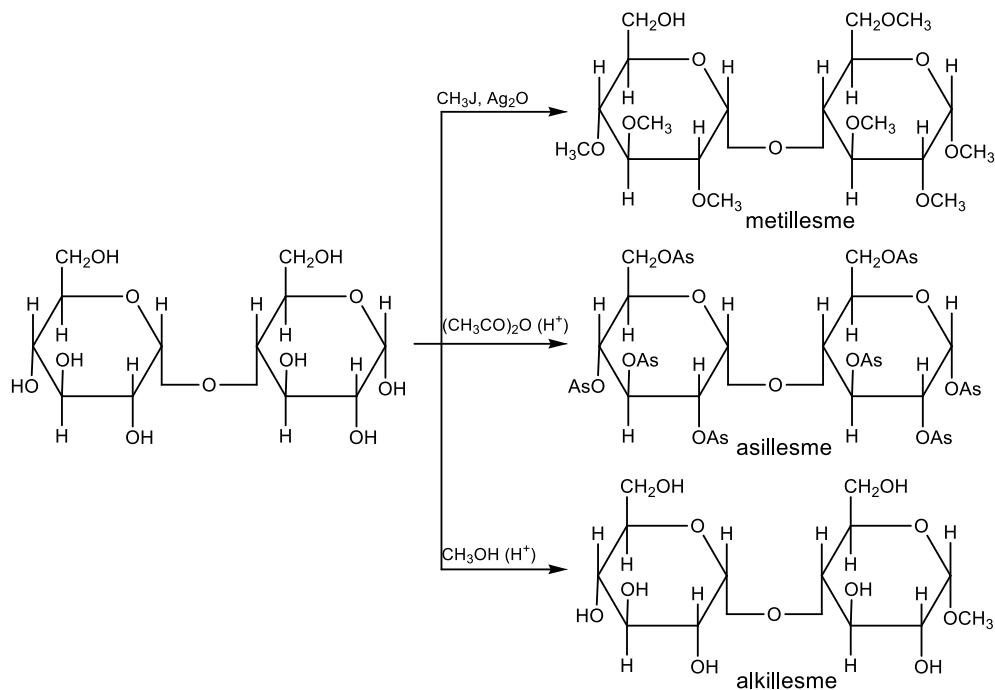
V.2.4. Maltoza

Maltoza (səməni şəkəri) hidroliz olunaraq iki α-qlükozaya parçalanır. Maltoza molekulundakı efir əlaqəsi 1,4-vəziyyətində olan hidroksil qruplarının hesabına yaranır. Maltoza tautomeriya xassəsinə malikdir. Çünki, maltoza molekulunda olan qlükoza qalığının birindəki qlikozid hidroksili sadə efir qrupunun yaranmasında iştirak etmir. Buna görə də onun molekulu aldehid qruplu saxladığından reduksiya olunaraq çoxatomlu spirt və oksidləşərək bion turşusu əmələ gətirir. Eyni zamanda hidroksilləşmə və asilləşmə reaksiyalarına da daxil olur:

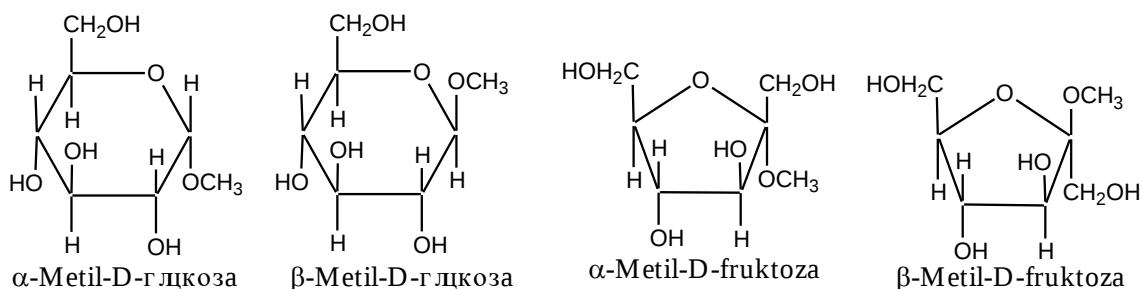




Disaxaridlər alkilləşmə və asilləşmə reaksiyalarına daxil olurlar:



Disaxaridlərin hansı monosaxaridlərdən əmələ gəlməsi məsələsi turşu hidrolizi və hidroliz məhsulundan fərdi monosaxaridlər və ya onların xarakter törəmələrinin ayrılması ilə izah olunur. Bu reaksiyalar tam olmasa da biozaların quruluşunu müəyyən qədər aydınlaşdırmağa imkan verir. Yada salaq ki, D-qlükoza və D-fruktoza konkret hallar üçün ən sadə metil qlikozidlərin quruluşu aşağıdakı kimidir.



Yuxarıda deyildiyi kimi, bir molekul qlükoza yaxud fruktoza və başqa şəkərin bir molekulu ilə əmələ gətirdiyi disaxaridlərdə sonuncu şəkər molekulu metilqlikoziddəki metil qrupunun yerini tutacaqdır. Deməli, istənilən biozanın α və β -steroizomeri mümkündür. Əgər bioza oksoqrupa aid reaksiyanı vermirsə deməli, ikinci monoza molekulunda qlikozid hidroksili ilə reaksiya getmişdir. Bu tip biozlara qlükozidqlükozidlər deyilir. Məs: iki qlükoza molekulundan əmələ gələn bioza qlükozidqlükozid, qlükoza və fruktozadan əmələ gələn isə qlükozidfruktozid və s.adlanır. Belə biozalar hər iki monozanın birinci karbon atomunun konfigurasiyasından asılı olaraq α,α -; β,β -; α,β - və müxtəlif monoqlar olduqda isə β,α -qlikozidqlikozid formalarında ola bilər. Əgər bioza oksoqrupa aid reaksiyaları verirsə, deməli, ikinci monoza molekulu başqa OH-qrupu ilə reaksiyaya girmişdir və qlikozid hidroksili sərbəst qalmışdır. Buna görə də oksoforma ilə tautomerlik saxlayır.

İkinci monoza molekulunun məhz hansı OH-qrupu vasitəsilə rabitə əmələ gətirməsi məsələsi çox maraqlıdır. Bütün rabitə tiplərinə malik disaxaridlərə və oliqosaxaridlərə təbiətdə rast gəlinir. Heyvan mənşəli disaxaridlərdə çox hallarda 4-cü və 6-cı karbon atomundakı OH qrupu ilə rabitələr olur. Bitkilər aləmində və mikroorqanizimlərdə həmçinin 2-ci və 3-cü OH-

grupları vasitəsilə rabitələr də çox olur.

V.3. Polisaxaridlər (poliozlar)

Polisaxaridlər təbii yüksək molekullu birləşmələr olub, təbiətdə çox geniş yayılmışdırlar. Polisaxaridlər tərkibindəki monosaxarid qalıqlarına görə iki yerə bölünürlər.

a) Homopolisaxaridlər – eyni monosaxarid qalıqlarından ibarət olan polisaxaridlərdir. Bunlara bitki mənşəli nişasta və sellüloz, heyvan və insan orqanizmində yaranan xitin, dekstran, qlükogeni misal göstərmək olar.

b) Heteropolisaxaridlər – müxtəlif monosaxarid qalıqlarından ibarət olan polisaxaridlərdir. Bunlara bitki mənşəli aqaroza, heyvan və insan orqanizmində yaranan xondriatin sulfat tursularını, heparini və s. misal göstərmək olar.

Polisaxaridlər organizmdəki funksiyalarına görə üç qrupa bölünür:

a) Quruluş polisaxaridləri hüceyrəyə və bütövlükdə organizmə mexaniki möhkəmlik verir.

b) Suda həll olan polisaxaridlər yüksək hidratlaşma xassələrinə malik olduqlarına görə hüceyrə və toxumaları qurumadan qoruyurlar.

j) Ehtiyat polisaxaridləri enerji ehtiyatı rolunu oynayırlar. Ehtiyat polisaxaridlər osmotik qeyri-aktiv xassəli olduqlarına görə onlar hüceyrədə yığılırlar və lazım gəldikdə hidroliz olunaraq ehtiyat funksiyalarını yerinə yetirirlər.

Nişasta və sellüloz həyat fəaliyyətində çox böyük əhəmiyyətə malik bitki mənşəli polisaxaridlərdir. Hər iki polisaxarid təbiətdə geniş yayılmışdır. Ümumi molekul formulu $(C_6H_{10}O_5)_n$ -dir.

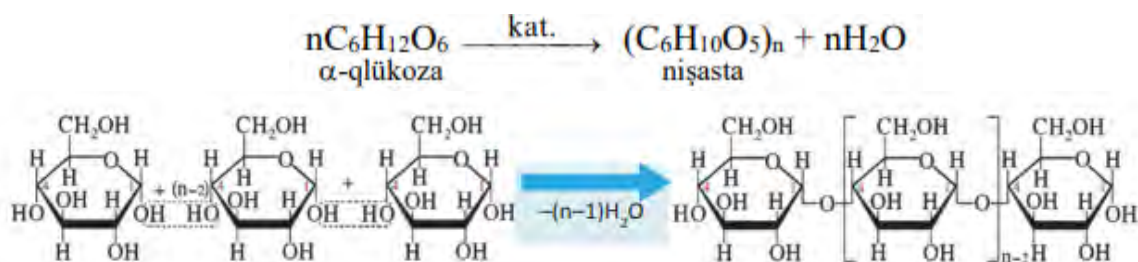
V.3.1. Nişasta.

Nişasta geniş yayılmış ehtiyat polisaxarididir. Nişasta kartofun 20%, buğdanın, düyünün və s. dənli bitkilərin isə 75%-ə qədərini təşkil edir.

Nişasta və sellülozanın eyni molekulyar formuluna malik olmalarına baxmayaraq, onların quruluşuna görə fərqlənirlər. Nişasta həm xətti, həm də şaxəli quruluşa malikdir. Onun molekulyar kütləsi sellülozun molekulyar kütləsindən 100 min dəfə kiçikdir.

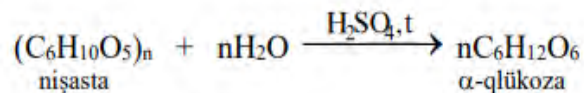
Nişasta α -glükozadan polikondensləşmə məhsuludur.

Karbohidratlardan ən mürəkkəbləri nişasta və sellülozadır. Nişasta – qlükoza qalıqlarından ibarət $(C_6H_{10}O_5)_n$ tərkibli təbii polimerdir. O, bitkilərdə fotosintez nəticəsində – əvvəlcə qlükoza, sonra qlükozadan nişasta – əmələ gəlir:



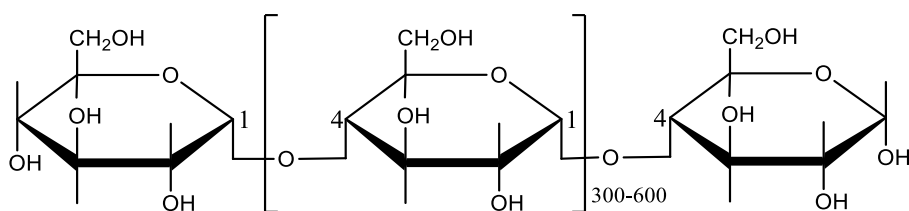
α -glükozanın polikondensləşməsi ilə şəxəz quruluşlu nişastanın (amiloza) alınması

Nişasta, əsasən, kartofdan, həmçinin düyüdən və qarğıdalıdan alınır. Nişasta dadsız, ağ toz halında olan maddədir. Soyuq suda həll olmur, lakin isti suda şişərək yapışqan xassəli kolloid məhlul (nişasta yapışqanı) əmələ gətirir. Nişasta hidrolizə uğrayır. Sənayedə onun hidrolizi ilə qlükoza alınır:



O, iki fraksiyadan ibarətdir: amiloza və amilopektin. Bunlar bir-birindən quruluşlarına görə fərqlənirlər.

Amiloza (yunanca amilon – nişasta deməkdir) – xətti quruluşludur. Monosaxarid qalıqları bir-birinə α - (1→4) -qlükozid rabitələri ilə birləşir. Nişastanın tərkibində amilozanın miqdarı 10-20 % təşkil edir. Amiloza molekuluna 200-1000 qlükoza qalığı daxildir. J-1 α -konfigurasiyasının hesabına amiloza zənciri fırlanaraq spiral əmələ gətirir. Spiralın hər burumunda 6-8 qlükoza qalığı olur.



Amilozanın quruluş formulu. $M_{orta}=50000-160000$

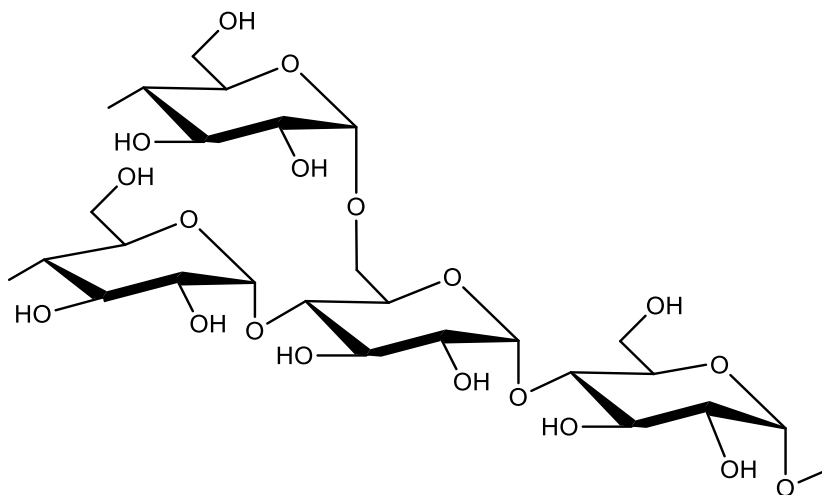


Amilozanın spiral forması (20%)

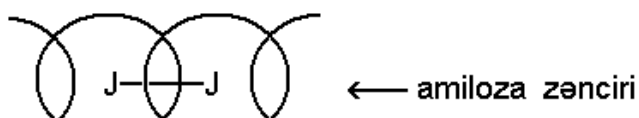
Amilopektin – (yunanca amylon – nişasta, pektes – kipləşdirmək deməkdir) şaxəli quruluşludur. Molekulda α - qlukozanın qalıqlarından ibarətdir.

Amilopektin zəncirində qlükoza molekulaları arasında rabitələr α (1-4) və α (1-6) karbon atomları vasitəsilə yaranır. Onun molekul kütləsi 1000000-a bərabərdir. Yod məhlulu ilə qırmızı-bənövşəyi rəng verir. Soyuq suda həll olmur, isti suda yapışqan əmələ gətirir. Nişastada 80 % təşkil edir.

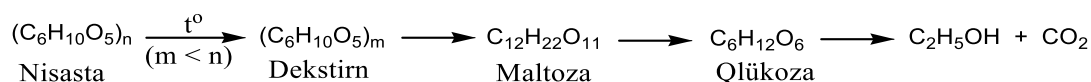
Aminopektinin quruluş formulu



Nişasta vəsfi olaraq yod məhlulu ilə təyin edilir. Bu zaman göy rəng əmələ gəlir və bir müddətdən sonra həmin rəng itir. Belə hesab olunur ki, yod nişasta tərəfindən adsorbsiya olunaraq, spiralın makroquruluşuna oxu boyunca yayılaraq tünd göy rəngli amiloza – yod kompleksi əmələ gətirir. Sonra isə tədricən desorbsiya olunur.

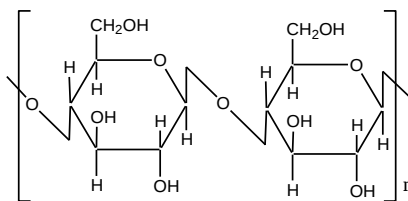


Nişasta yeyinti məhsulunun tərkibinə daxildir. O kartofdan alınır. Bunun üçün kartof yuyulur, əzilir və suya tökülərək homogen məhlul hazırlanır. Bu məhlulda nişastanın kiçik hissəcikləri olur. Məhlul bir müddət saxlanılır, çökmüş nişasta süzülür və qurudulur. Nişasta soyuq suda həll olmur, qaynar suda şişərək kolloid məhlul (yapışqan) əmələ gətirir. Nişastadan yapışqanların hazırlanmasında, etil spirtinin alınmasında geniş istifadə olunur. Nişastadan alınan spirt hidroliz spirti adlanır. Nişastanı qızdırdıqda tərkibindəki higroskopik su ilə hidroliz olunaraq daha kiçik molekululu poliaxaridə – dekstirinə parçalanır. Dekstirin nişastaya nisbətən suda yaxşı həll olur və buna görə də orqanizmdə daha asan mənimsənilir. Bu baxımdan nişastadan çörək bişirmə sənayesində istifadə olunur. Dekstirindən qan plazmasının əvəzedicisi kimi istifadə olunur:

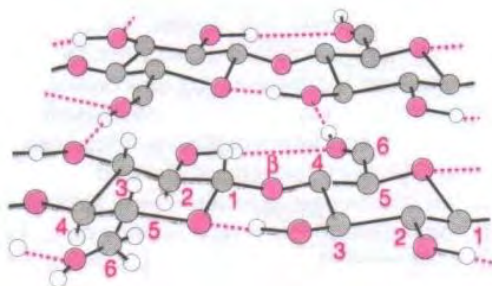


V.3.2. Sellüloza.

Sellüza quruluşuna görə nişastadan fərqlənir. Başqa sözlə sellüloz xətti quruluşa malikdir. Molekul kütləsi nişastanın molekul kütləsindən 100000 dəfə böyükdür. Sellüloz minlərlə β-qlükoza qalıqlarından təşkil olunmuşdur. Sellülozun ən təmiz növü pambıqdır. Pambığın 98%-i təmiz sellülozdan ibarətdir. Sellüloza yüksək mexaniki davamlıdır. Buna görə o kimyəvi və ferment yolu ilə çox çətin hidrolizə uğrayır. Monosaxarid qalıqları bir-biri ilə β (1–4) – qlükozid rabitəsi ilə birləşir.



Sellüloz molekulunun xətti quruluşu β (1-4) tipli şaxələnməmiş rabitənin hesabına baş verir. Bu quruluşun stabilliyini molekul daxili və zəncirlərarası hidrogen rabitəsinin yaranması ilə bağlıdır.



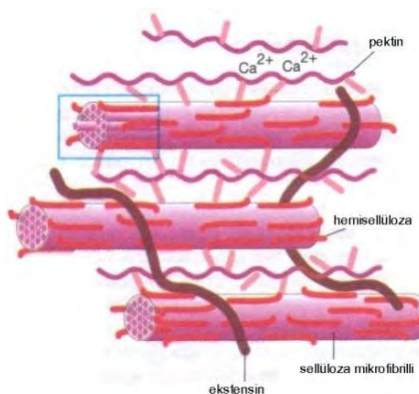
(...) – Hidrogen rabitələrini göstərir.

Biosintez prosesində 10-100 molekul diametri 4 nm-ə yaxın elementar fibrildən asossasiya olunaraq birləşirlər. Belə 20 elementar fibrillər mikrofibrili formalaşdırır. Axırıncıları elektron mikroskop vasitəsilə çox aydın müşahidə etmək olur.

Mikrofibrillər bitki hüceyrəsinin qılafının əsasını əmələ gətirir və bitkilərə möhkəmlik verir. Eyni zamanda mikrofibrillərin əmələ gətirdiyi misellərin hesabına sellüloz suda həll olmur.

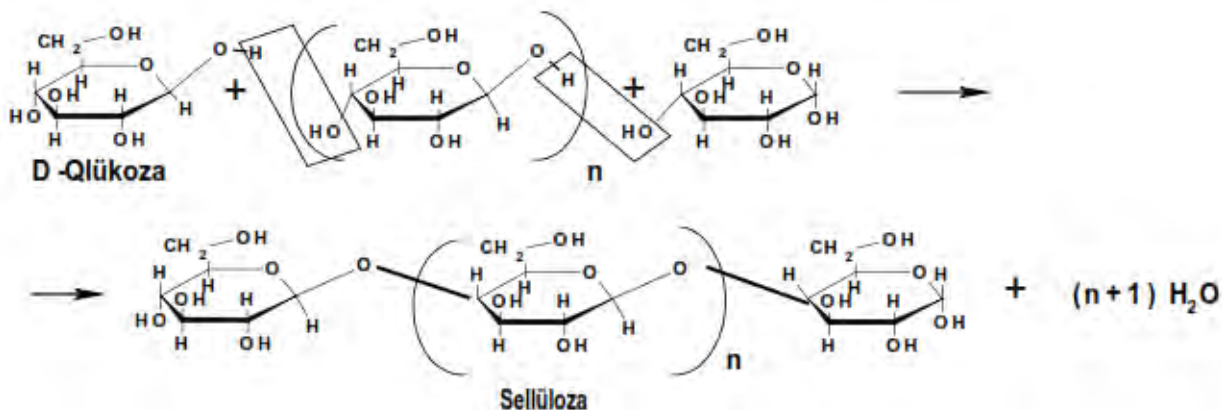


Sellüloz mikrofibrilləri qeyri-kovalent rabitə vasitəsilə hemisellüloza ilə (ksilan, ksiloqlikan və b.) mürəkkəb quruluşlu kompleks əmələ gətirir. Bu kompleksdə heteroqlikonların miqdarı daha çox olur. Alınmış kompleks neytral və turş pektinlə (əsasən qalakturon turşusu ilə) rabitə yaradaraq kollagenəbənzər (şəkil 3) ekstensin zülalının iştirakı ilə bitki zülalının ilkin quruluşunun əmələ gəlməsində iştirak edir:



Sellüloz sənayedə odunjaq kəpəyindən alınır. Ondan müxtəlif çeşidli kağız və karbon hazırlanır. Sellülozun kimyəvi çevrilməsindən müxtəlif efirlər – etilsellüloz, nitrosellüloz, asetilsellüloz, ksantogensellüloz alınır .

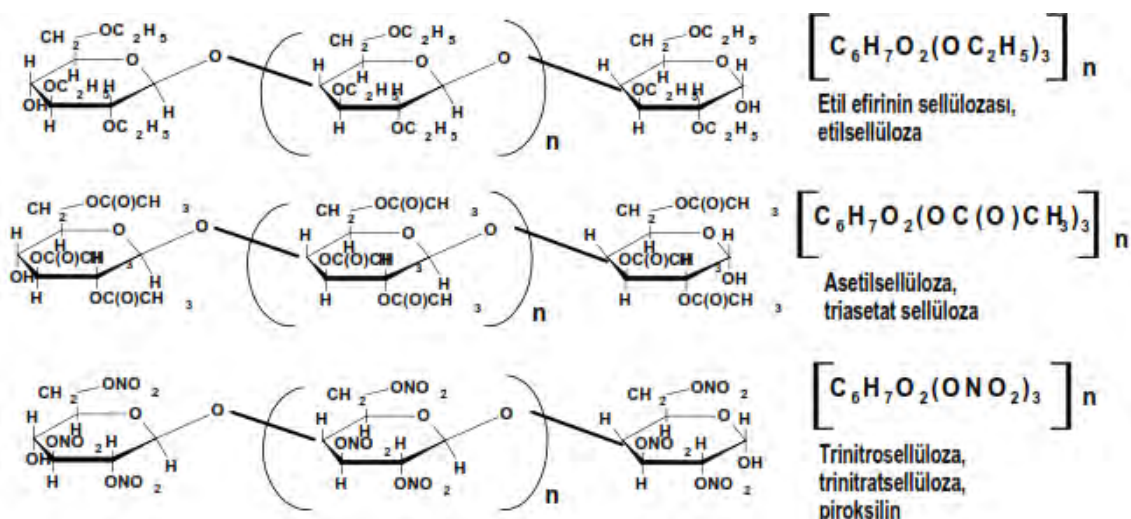
Sellüloza β-D qlükozanın polikondensləşməsindən alınır.



Sellüloza mis oksidin ammoniyakda məhlulunda, siq-xlorid məhlulunda, sulfat turşusunda həllolur.

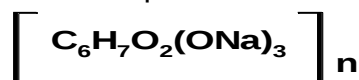
Sellüloza alkilləşmə, asilləşmə, nitrolaşma və karbon-disulfidlə reaksiyaya daxil olur. Bu zaman birdən üçə qədər hidroksil qrupu əvəz oluna bilər.

Alkilləşmə, asilləşmə, nitrolaşma :

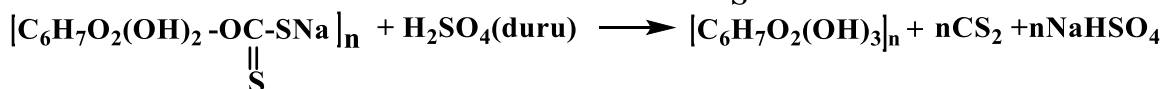
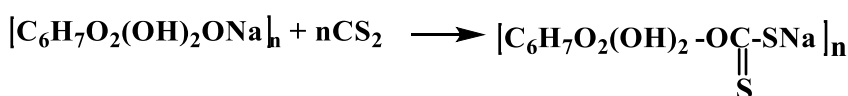


Triasetat sellülozadan triasetat ipəyi hazırlanır. Trinitrosellülozadan-piroksilin-barıt hazırlanır. Sellülozanın nitrolaşma məhsulu- mono- və dinitrosellüloza qarışığı kolloksilin adlanır. Kolloksilinin su-spirt məhlulu nitrolak adlanır. Kolloksilinin kamfora ilə 3:1 nisbətindəki qarışığı selluloid adlanır.

VİSKOZ: Əgər sellülozaya natrium qələvisi ilə təsir etsək alkoli sellüloza əmələ gəlir.



Alınan birləşməyə karbon –disulfid əlavə etsək ksantogenat sellüloza alınır.



Ksantogenat sellüloza viskoz adlanır. Əgər viskozu duru sulfat turşusu iştirakında filtyerdən keçirsək, sellüloza regenerasiya olunaraq, nazik sap şəklində ayrılır, bundanda süni ipək hazırlanır.

V.3.3. Polisaxaridlərin fermentlərin iştirakı ilə həzmi.

Polisaxaridlər – nişasta, sellüloz və qlikogen qida məhsulları vasitəsilə orqanizmə daxil olaraq, müəyyən çevrilmələrə məruz qalır. İnsan orqanizmində qidanın dəyişikliklərə uğraması prosesinə nəzər salaıq. İnsanın ağız suyunda olan ferment α -1,4-qlikozid rabitələrini parçalayır. Bu zaman nişasta və qlikogen daha kiçik molekuldu polisaxaridlərə (dekstirinə) və az miqdarda maltozaya parçalanır. Alınan qarışıq mədəyə daxil olur. Mədədə turşuluq $\text{pH}=1,5-2,5$ dərəcəsində olur. Mədə şirəsində karbohidratları parçalayan ferment olmasa da, parçalanma ağız suyu fermentinin hesabına davam edir. Sonra isə qida onikibarmaq bağırsağa daxil olaraq parçalanma mədəaltı şirənin α -amilaza fermentinin təsiri ilə davam edir. Onikibarmaq bağırsaıqda mühit neytral olduğundan fermentin fəallığı daha yüksək olur. Nəticədə nişasta və qlikogen maltozaya qədər parçalanır.

Parçalanma bağırsaıqda 1,6-qlükozidaza, maltoza, saxaroza fermentlərinin təsiri ilə davam edir. Amilo-1,6- qlikozidazanın təsiri ilə amilopektin və qlikogendəki şaxələnmə nöqtələrindəki α -1,6-qlikozid rabitələri parçalanır. Nəticədə polisaxaridlərin parçalanmasından qlükoza, fruktoza və qalaktoza alınır. Həzm nəticəsində əmələ gələn monosaxaridlər bağırsaıq divarlarından sovrularaq qana daxil olur. D-Qalaktoza və D-qlükoza ən asan sorulan karbohidratlardır. Müəyyən olunmuşdur ki, sorulma Na^+ ionları vasitəsi ilə baş verir. Bu da, Na^+ ionlarının monosaxarid molekulu ilə kompleks əmələ gətirərək onu hüceyrə daxilinə keçirir. Hüceyrə daxilində kompleks parçalanır və Na^+ ionu yenidən hüceyrənin xaricinə çıxaraq əməliyyat təkrar olunur.

Sorulmuş monosaxaridin 90%-i qan vasitəsilə qaraciyərə, 10%-i isə limfatik yolla venoz sistemə daxil olur. Qaraciyərdə qlükoza qlikogen sintezi üçün istifadə olunur.

Müəyyən olunmuşdur ki, nə ağız suyunda, nə mədədə, nə də bağırsaıqlarda β -qlikozid rabitəsini parçalayan fermentlər olmadığından qida ilə orqanizmə daxil olan sellüloz parçalanmadan və heç bir çevrilməyə məruz qalmadan orqanizmindən xaric olunur.

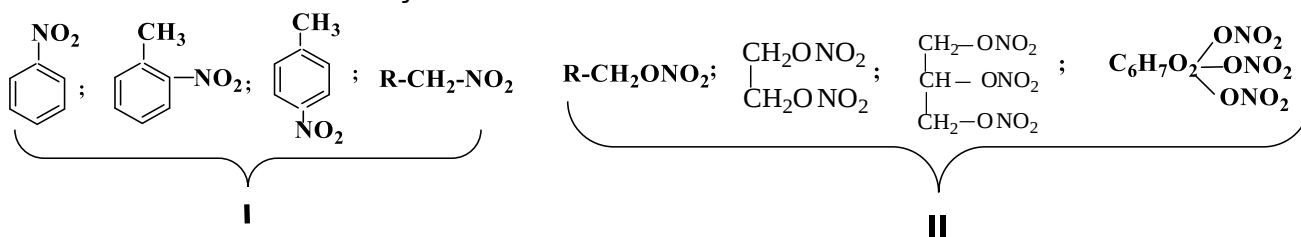
FƏSİL-VI . Azotlu üzvi birləşmələr

Tərkibində C, H, O atomlarından başqa azot atomu olan üzvü maddələrə azotlu üzvi birləşmələr deyilir. Tərkibində azot atomu saxlayan bəzi üzvi birləşmələr canlı orqanizm üçün mühüm əhəmiyyəti kəsb edir. Bunlara aminturşular, zülallar, nuklein turşularını misal olaraq göstərmək olar.

Tərkibində azot atomu olan bəzi azotlu üzvi birləşmələrlə əvvəlki mühazirə materiallarından siz artıq tanışsınız. Benzol, toluol və fenolun nitrolaşması zamanı əmələ gələn, yeni nitrobirləşmələrə aid olan nitrobenzol, 2,4,6-trinitrotoluol, 2,4,6-trinitrofenol (pikrin turşusu), qliserinin, sellulozanın nitrat turşusu ilə reaksiyasından alınan və mürəkkəb efirlərə aid olan nitroqliserin, trinitrosellüloza bu cür birləşmələrdəndir.

VI.1.Nitrobirləşmələr.

Molekulundan karbohidrogen radikalı ilə birləşmiş bir və ya bir necə nitroqrup ($-\text{NO}_2$) olan üzvi maddələr nitrobirləşmələr adlanır. Ümumi formulu: $\text{R}-\text{NO}_2$



Nitrobirləşmələrlə nitrat turşusunun müərkəb efirlərini eyniləşdirmək olmaz.

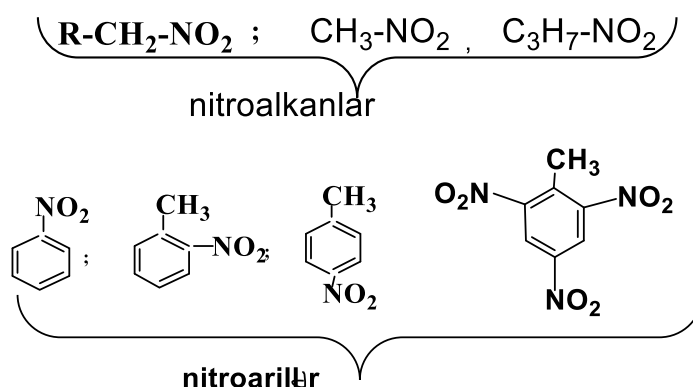
Əgər nitroqrup ($-\text{NO}_2$) karbohidrogen radikalı ilə birbaşa birləşərsə, onda bu tip maddələr nitrobirləşmə adlanır (bax I).

Əgər nitroqrup ($-\text{NO}_2$) karbohidrogen radikalı ilə oksigen atomu vasitəsilə birləşərsə, onda bu tip maddələrnitrat turşusunun müərkəb efirlərdir.

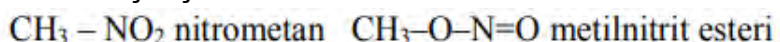
Bu birləşmələr, əsasən *nitrat turşusunun* üzvi törəmələridir. Nitrat turşusunun $\text{HO}-\text{NO}_2$ hidroksil qrupunu alkillərlə əvəz etdikdə nitrobirləşmələr RNO_2 , hidrogeni alkillərlə əvəz etdikdə nitrat esterləri RONO_2 alınır. Tərkibində azot olan üzvi birləşmələrə azotüzvi birləşmələr deyilir. Bunlar çoxlu miqdarda homoloji sıralar təşkil edir. Azot-üzvi birləşmələrin xüsusi nəzəri və praktiki əhəmiyyəti olan sinifləri aşağıdakılardır:

- 1) Nitrat turşusunun törəmələri, $\text{R} - \text{NO}_2$ nitrobirləşmələr.
- 2) Ammonyakın törəmələri, birli $\text{R} - \text{NH}_2$, ikili $\text{R}_2 \text{NH}$ və üçlü aminlər R_3N .
- 3) Hidrogen-sianid və hidrogen-izosianid turşularının törəmələri $\text{R} - \text{CN}$ nitrillər və $\text{R} - \text{NC}$ izonitrillər.

Nitrobirləşmələr $-\text{NO}_2$ qrupu ilə xarakterizə olunur və karbohidrogenlərin hidrogen atomunu nitro qrupla əvəz etdikdə alınır:



Nitrobirləşmələrin izomerlərinin sayı müvafiq spirtlərin izomerlərinin sayına bərabər olur. Nitrobirləşmələr nitrit esterləri ilə izomer maddələr olub, onlardan azotun valentliyinə və radikalın vəziyyətinə görə fərqlənir. Nitrobirləşmələrdə karbohidrogen radikalı bilavasitə olaraq azotla birləşmişdir. Nitrit esterlərində isə karbohidrogen radikalı oksigen atomu vasitəsilə üçvalentli azot atomu ilə birləşmişdir.

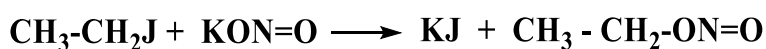


Bu birləşmələr xassəcə də bir-birindən kəskin surətdə fərqlənir. Məsələn, nitroetan 114°C -də qaynayan, sudan ağır, zəif badam iyli maye, etil nitrit isə 17°C də qaynayan, sudan yüngül, məstedicilə alma iyli zəhərli qazdır.

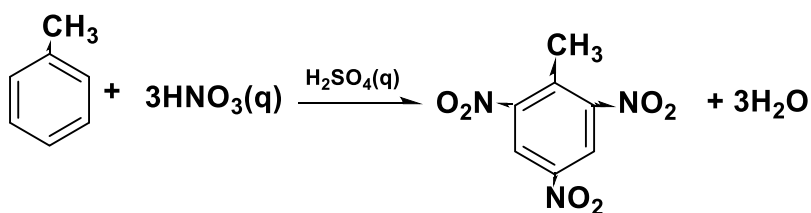
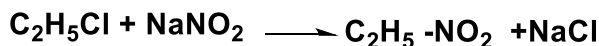
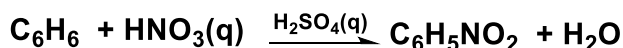
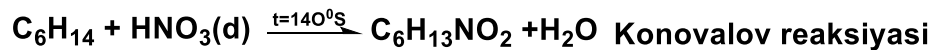
VI.1.1. Alınması.

Nitroetan reduksiya olunduqda aminə $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ çevrilir. Etilnitrit isə həmin şəraitdə amin əmələ gətirmir, azota və spirtə çevrilir. Etilnitrit və amilnitritin buxarları ürəkdöyünməni artırır, qan damarlarını genişləndirir və bu məqsədlə təbabətdə işlədilir.

Bunların hər ikisi, etilyodidə nitrit duzlarının təsiri ilə alınır. Reaksiya zaman KNO_2 götürüldükdə, əsasən etilnitrit alınır:



Nitrobirləşmələr, əsasən karbohidrogenlərin *nitrolaşması* reaksiyası ilə alınır. Alkanların nitrotörəmələri alkanlara duru nitrat turşusunun (Konavalov reaksiyası) və ya buxar halında qatı nitrat turşusu ilə təsirindən alınır.



Aromatik karbohidrogenlər digər karbohidrogenlərə nəzərən daha asan nitrolaşır.

Onların nitrolaşması adətən, qatı nitrat və qatı sulfat turşuları qarışığının nitrolaşması ilə baş verir.

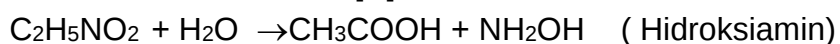
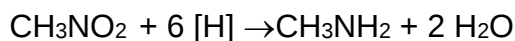
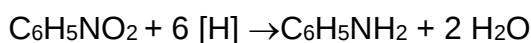
VI.1.2. Fiziki xassələri.

Nitrometan 102°C -də, nitroetan 114°C -də, nitropropan 132°C -də qaynayan mayelərdir. Çoxkarbonlu nitrobirləşmələr daha yüksək temperaturda qaynayır. Bu birləşmələr sudan ağırdır, bunların molekul kütləsi artdıqca, xüsusi çəkiləri azalır. Çoxkarbonlu nitrobirləşmələr sudan yüngül olur. Nitrometan suda yaxşı, başqa nitrobirləşmələr isə pis həll olur.

VI.1.3. Kimyəvi xassələri .

Birli və ikili nitrobirləşmələr qələvi məhlullarda həll olur və suda həll olan duzlar əmələ gətirir. Ancaq bu duzlardan turşuların təsiri ilə müvafiq nitroturşular almaq mümkün olmur, bu zaman yenə əvvəlki nitrobirləşmələr alınır. Başqa xassələrinə görə nitrobirləşmələr, kimyəvi cəhətdən tamamilə neytral maddələrdir. Öz-özlüyündə neytral birləşmənin qələvilər və ya turşularla duz əmələ gətirə bilməsi hadisəsinə psevdomerlik və bu cür maddələrə psevdomer maddələr deyirlər.

Nitrobirləşmələri reduksiya etdikdə birli aminlər alınır:



VI.1.4. Tətbiqi.

Nitrobirləşmələr həlledici kimi və bir çox sintezlər üçün işlənir. Onlardan aminlər, nitrospirtlər, hidroksilamin, üzvi turşular, xlorpikrin (CCl_3NO_2) və başqa maddələr sintez olunur. Bunlardan da partlayıcı maddələr, plastifikator və başqa faydalı kimyəvi birləşmələr almaq üçün istifadə olunur.

VI.2. Aminlər

VI.2.1. Təsnifatı .

Aminlərə ammoniyak molekulundakı hidrogen atomlarının alkil və aril radikalları ilə əvəz olunmuş birləşmələr kimi baxmaq olar.

Ammoniyak molekulundakı H-atomlarını əvəz edən karbohidrogen radikalının təbiətindən asılı olaraq bütün aminlər doymuş, doymamış və aromatik olurlar.

doymuş : $\text{CH}_3\text{—NH}_2$, metil amin $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2$ etil amin

doymamış: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ allilamin

aromatik: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ fenil amin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$. difenil amin

Karbohidrogen radikallarının ammonyak molekulunda əvəz etdiyi H-atomlarının sayına uyğun olaraq aminlər üç qrupa ayrılır: **birli, ikili və üçlü**.

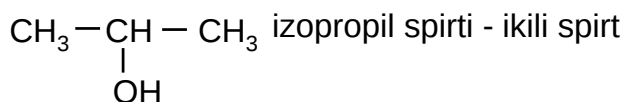
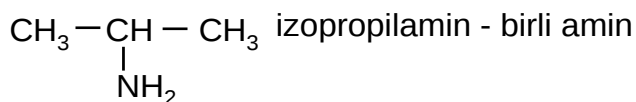
İkili və üçlü aminlərdə karbohidrogen radikalı eyni və müxtəlif ola bilər.



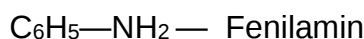
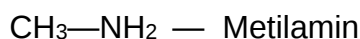
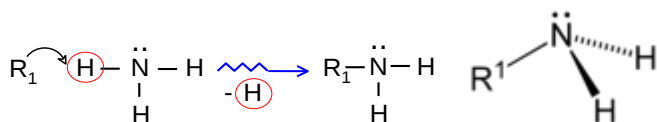
R-NH₂-birli amin, R₂NH-ikili amin, R₃N- üçlü amin

Birli, ikili və üçlü məhfumu karbohidrogen radikallarında azot atomunun yeri kimi yox, azot atomuna birləşən radikalların sayı başa düşülməlidir.

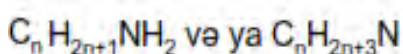
Spirtlərdə OH-qrupunun birləşdiyi karbon atomu ilə rabitə yaradan karbonların sayına uyğun olaraq birli, ikili və üçlü spirt kimi başa düşülür.



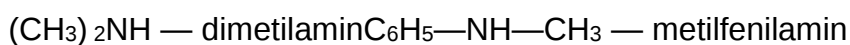
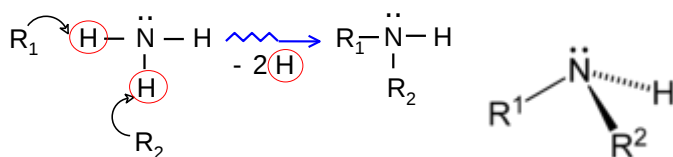
Birli aminlərin ümumi formulu: **R—NH₂**(—NH₂ birli amin qrupu).



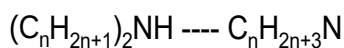
Doymuş birli aminlərin ümumi formulu:



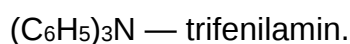
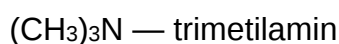
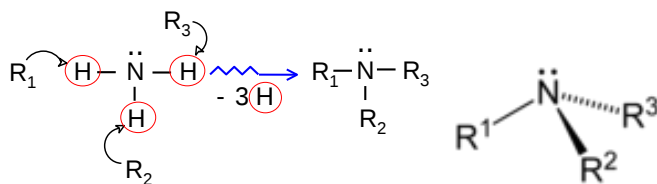
İkili aminlərin ümumi formulu: **R—NH—R'**(—NH ikili amin qrupu).



Doymuş ikili aminlərin ümumi formulu:



Üçlü aminlərin ümumi formulu: **R—N(R')—R''**



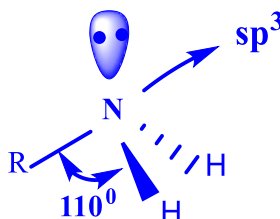
Molekulunda C-atomlarının sayı eyni olan doymuş birli, ikili və üçlü aminlər izomerdir və $C_nH_{2n+3}N$ formula malikdirlər.

Doymuş aminlərdə: $M_r(C_nH_{2n+3}N) = 14n + 17$

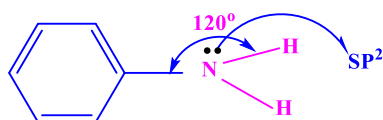
Doymuş aminlərin molekulunda (birli, ikili və ya üçlü) olan H-atomlarının sayı uyğun alkanlardan bir vahid çoxdur. Molekulunda bir, iki və daha çox amin qrupu saxlayan aminlərə di-, tri və s. amin adlanır.

VI.2.2. Quruluşu və hibridləşməsi.

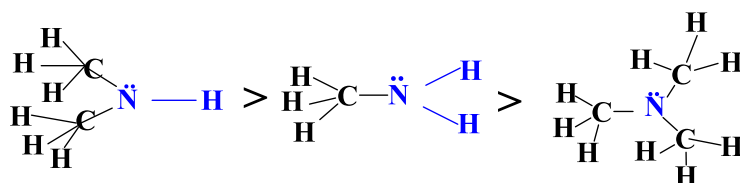
Ammonyakda olduğu kimi amin molekulundakı azot atomunun valentliyi III və oksidləşmə dərəcəsi -3-dür. Doymuş aminlərdə azot atomunun ətrafında valent bucağı tetraedrik quruluşa ($109^\circ 28'$) yaxın olduğundan azot atomunun hibrid vəziyyəti sp^3 -dir.



Aromatik aminlərdə valent bucağı 120° olduğundan onlarda azot atomu sp^2 - hibrid halındadır.



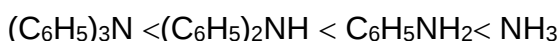
Azot atomunda elektron cütü olduğundan aminlər nukleofil (elektron cütünü verərək və ya ümumiləşdirərək kovalent rabitə əmələ gətirmək) və əsasi (elektron cütü hesabına protonu birləşdirmək) xassələrə malikdir. Aminlərin nukleofil və əsasi xassələri elektron (azot atomundakı elektron sıxlığından) və fəza çətinliyi (azot atomunun ekranlaşma dərəcəsindən) amillərindən asılıdır. Azot atomunda elektron sıxlığı azaldıqda və ya ekranlaşdıqda aminlərin hər iki xassəsi zəifləyir, elektron sıxlığı artdıqda və ya onun verilməsi asanlaşdıqda (az ekranlaşdıqda) isə əksinə artır. Odur ki, metil-, dimetil- və trimetilaminlərin əsaslığı nəzəri olaraq aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:



Doymuş aminlərin əsaslığı ammonyakdan çoxdur.



Bütün aminlər zəif əsasdırlar. Lakin onların dissosiasiya dərəcəsi fərqlidir.



Əsaslıq xassəsinin artma sırası:

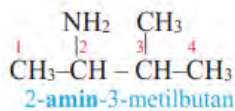
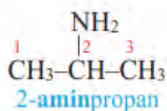
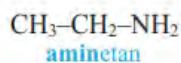
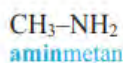
üçlüaromatik amin < ikili aromatik amin < birli aromatik amin

Doymuş və aromatik aminlərin əsaslıq xassələrinin artma sırası:

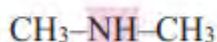


VI.2.3. Adlandırılması:

Beynəlxalq nomenklatura



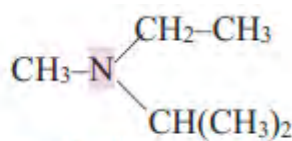
Səmərəli nomenklatura



dimetilamin



metiletilamin



metiletilizopropilamin

Bəzi aminlərin hər iki nomenklatura ilə adları cədvəldə göstərilmişdir.

Aminlər	Səmərəli	Sistematik
CH_3NH_2	Metilamin	Aminmetan
$CH_3CH_2NH_2$	Etilamin	Aminetan
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	Birlipropilamin vəyan. propilamin	1-Aminpropan
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ NH_2 \end{array}$	İkilipropilamin İzopropilamin	2-Aminpropan
$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	Birlibutilamin vəyan. butilamin	1-Aminbutan
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ NH_2 \end{array}$	İkilibutilamin	2-Aminbutan
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-NH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	İzobutilamin	1-Amin-2metilpropan
$(CH_3)_3CNH_2$	Üçlübutilamin	2-Amin-2-metilpropan
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ NHCH_3 \end{array}$	Metililikilbutilamin	2-Metilaminbutan

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N} - \text{CH}_3 \end{array}$	Dimetililikilbutilamin	2-Dimetilaminbutan
--	------------------------	--------------------

VI.2.4. İzomerliyi

Aminlərdə quruluş izomerliyi 3 səbəbdən meydana gəlir.

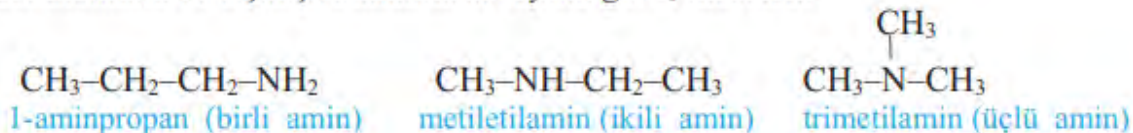
1) *karbohidrogen radikalının quruluşuna görə; məsələn:*



2) *–NH₂ qrupunun karbon zəncirindəki yerinə görə; məsələn:*



3) *azot atomuna birləşmiş radikalının sayına görə; məsələn:*

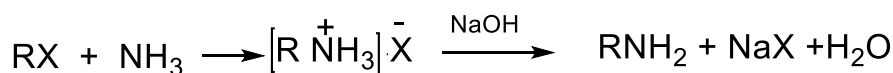


Aminlərdə optiki izomerlik 2-aminbutandan başlayır.

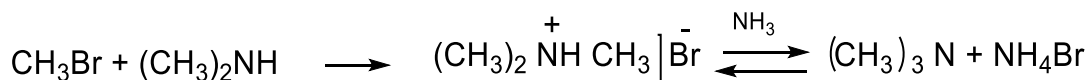
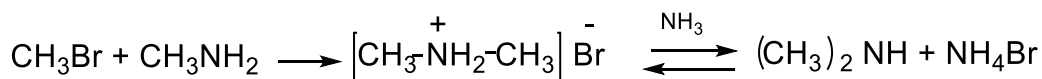
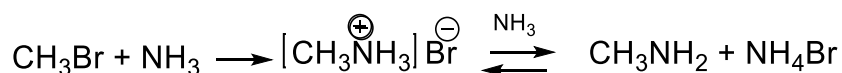
VI.2.5. Alınması

Nitrobirləşmələrin reduksiyası- Zinin reaksiyası –(R–NO₂). Bu üsulla əsasən aromatik aminlər (bax anilin) alınır. Nitrobirləşmələrin bir neçə fərqli reduksiyası məlumdur.

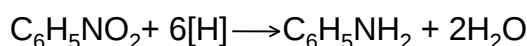
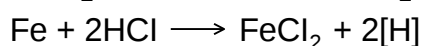
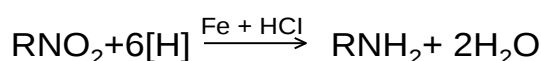
Ammonyakın və ya aminlərin alkilhalogenidlərlə alkilləşməsi. Reaksiya bimolekulyar nukleofil əvəzlənmə mexanizmi- S_N2 üzrə gedir.



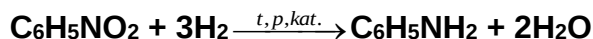
Bu reaksiyada alkilhalogenid çox götürüldükdə ikili və üçlü aminlər də alınır.



Atomar hidrogenlə reduksiya (ayrılan anda). Atomar hidrogeni almaq üçün dəmir və sink qırıntıları turş (HCl və ya H₂SO₄) və ya alüminium qələvi mühitində reaksiyasından istifadə olunur.



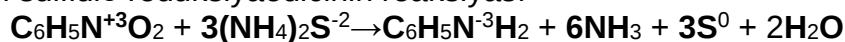
Katalizator iştirakında və yüksək temperaturda hidrogenlə reduksiya



Su buxarı iştirakında dəmirlə reduksiya

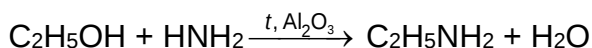
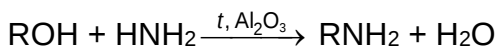


Ammonium sulfidlə reduksiyaediciyin reaksiyası



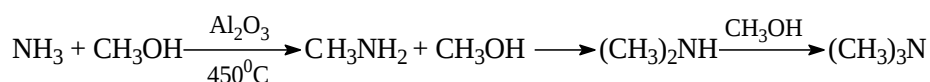
Reduksiyaedici kimi sulfiddən istifadə etmək olar.

Aminlərin ilkin nümayəndələrini spirt və ammoniyak qarışığını katalizator üzərindən buraxdıqda alınır.



Bu reaksiyadan birli, ikili və üçlü aminlərin qarışığı alınır.

Metilamin, dimetilamin və trimetilamin sənayedə 450°C temperaturda ammoniyak və metil spirtinin Al_2O_3 üzərində reaksiyasından alınır:



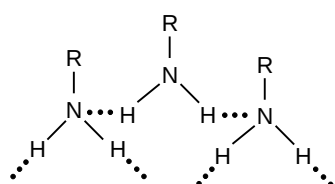
VI.2.6. Fiziki xassələri

İlkin nümayəndələri-metilamin, etilamin, dimetilamin adi şəraitdə qaz halındadırlar, ammoniyak iyilirlər, suda yaxşı həll olurlar. C_3 - C_9 -maye, C_{10} və sonrakılar kristal (bərk) maddədirlər.

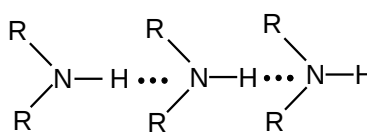
Molyar kütlə artdıqca homoloji sıra üzrə aminlərin qaynama temperaturu artır, suda həll olması azalır.

İstənilən karbohidrogenin aminli törəməsinin qaynama temperaturu, həmin karbohidrogenin qaynama temperaturundan yüksək olur.

Maye və bərk halda olan birli və ikili aminlərdə molekullar arasındakı hidrogen rabitəsi var. Buna səbəb birli və ikili aminlərdə N–H poliar rabitəsinin olmasıdır.



birli amin



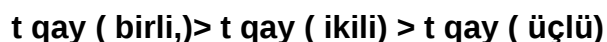
ikili amin

Üçlü aminlərdə hidrogen rabitəsi olmur çünki, bu aminlərdə N–H rabitəsi yoxdur.

Aminlərin qaynama və ərimə temperaturları yalnız molekul kütlədən asılı deyil, həm də birli, ikili və ya üçlü aminlərdə olan karbohidrogen radikalının quruluşundan da asılıdır.

Amindəki karbohidrogen radikalı çox şaxəli quruluşda olarsa, onun qaynama və ərimə temperaturu aşağı, normal quruluşda olarsa yüksək olur.

Birli, ikili və üçlü aminlərin qaynama temperaturu aşağıdakı sıra üzrə dəyişir.



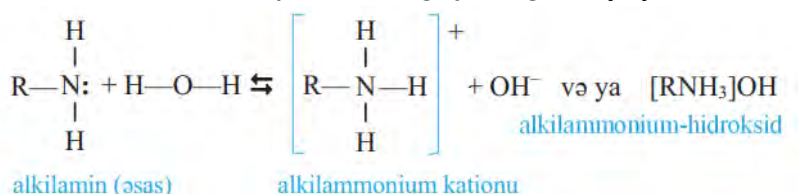
Buna səbəb birli aminlərdə NH_3 qrupuna görə hidrogen rabitəsinin sayının ikili ($-\text{NH}$) aminlərdən çox olmasıdır. Digər tərəfdən birli aminlərin qaynama temperaturunun müvafiq spirtlərdən aşağı olması onların molekullarındakı hidrogen rabitəsinin zəif olmasıdır. Doymuş aminlər ammoniyak kimi suda həll olur və məhlulları lakmusu-göy, metiloranji sarı, fenolftaleini-moruğu rəngə boyayır. Anilin və digər aromatik aminlər indikatorun rəngini dəyişmir.

Aromatik aminlərdən ən çox lazımlısı anilindir. Anilin kəskin xarakterik iyli, yağlıvari mayedir. Suda az həll olan zəhərli maddədir. Anilin spirtə, efirdə və benzolda yaxşı həll olur. Havada oksidləşmə prosesinə daxil olaraq tünd qara rəng əmələ gətirir. Buna "anilin qarası" deyilir.

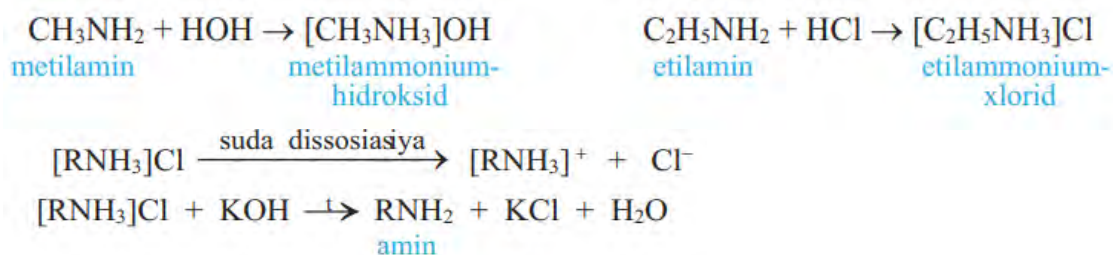
Aminlər polyar birləşmələrdir və üçlü aminlər istisna olmaqla onlar molekullarası hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Odur ki, aminlər uyğun molekul kütləli qeyri-polyar birləşmələrdən yuxarı temperaturda, spirt və karbon turşularından isə aşağı temperaturda qaynayır. Bütün aminlər su ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirir. Bu səbəbdən aminlərin aşağı nümayəndələri suda çox yaxşı həll olur.

VI.2.7. Kimyəvi xassələri.

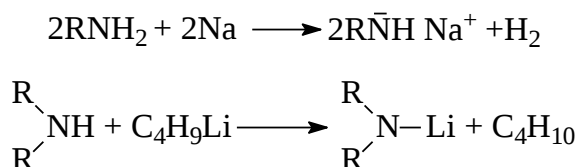
Doymuş aminlər əsasi xassəyə malik olduğundan onlar suda məhlulda OH^- ionlarının yaranmasına səbəb olaraq lakmusu *göy rəngə* boyayır.



Başqa sözlə aminlər-üzvi əsaslardır.



Birli və ikili aminlər eyni zamanda zəif turşu xassəsinə malikdir. Belə ki, azot atomunun elektromənfilii (3,0ev) hidrogen atomunun elektromənfiliiyindən (2,1ev) çox olduğundan birli və ikili aminlərdəki hidrogen atomları mütəhərrikdir. Lakin daha çox elektromənfi (3,5ev) oksigen atomu ilə əlaqəli hidrogenə nisbətən azot atomu ilə əlaqəli hidrogen atomları az mütəhərrik olduğundan onlar aminlərə ancaq qələvi metalları ilə, maqnezium- və litiumüzvi birləşmələr kimi güclü əsaslarla təsir etdikdə əvəzlənir:



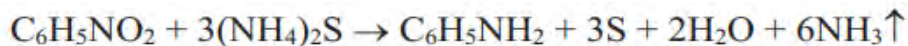
Alifatik aminlərin nitrit turşusu ilə reaksiyası ətraflı öyrənilmişdir. Reaksiya adətən amin hidroxloridin suda məhlulu üzərinə natrium nitriti əlavə etməklə aparılır. Birli aminlər reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir

VI.3. Anilin

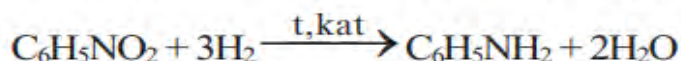
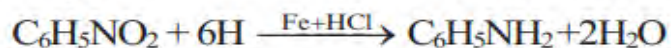
Anilin [$C_6H_5NH_2$ (*aminbenzol*, *fenilamin*)] aromatik aminlərin ən sadə nümayəndəsidir (ərəb. *an-nil* – tünd-göy).

VI.3.1. Alınması.

Anilin əsasən nitrobenzolun reduksiyasından alınır. Bu reaksiyanı tarixdə ilk dəfə N.Zinin aparmış və reduksiyaedici kimi ammonium-sulfiddən istifadə etmişdir.



Hazırda anilin sənayedə nitrobenzolun dəmir yonqarının xlorid turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn atomar hidrogenlə və katalizator iştirakında molekulyar hidrogenlə reduksiya etməklə alınır.



Anilini xlorbenzolun ammoniyakla qarşılıqlı təsirindəndə almaq olar.

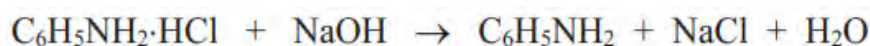


VI.3.2. Fiziki xassələri.

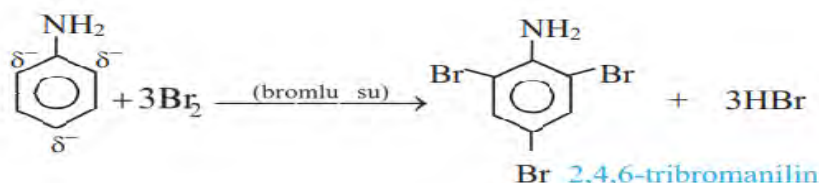
Anilin-xarakterik iyli, rəngsiz, sudan ağır, yağabənzər zəhərli mayedir. O, suda az, efir, spirt və benzolda isə yaxşı həll olur. Havada qismən oksidləşərək rəngi tündləşir.

VI.3. 3.Kimyəvi xassələri

1. Əsasi xassələr



2. Benzol nüvəsinin reaksiyaları



Benzoldan fərqli olaraq anilin havanın oksigeni və digər oksidləşdiricilərlə oksidləşərək müxtəlif rəngli maddələr, məsələn, boya kimi istifadə olunan “qara anilin” əmələ gətirir.

Təyini. Xlorlu əhəngin təsirindən anilinin bənövşəyi rəng almasına əsaslanır.

VI.3.4. Tətbiqi. Anilindən anilin boyalarının, dərman maddələrinin, anilin-formaldehid qatranlarının və s. alınmasında ilkin xammal kimi istifadə edilir.

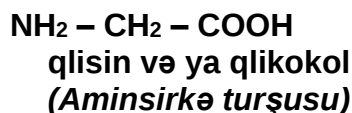
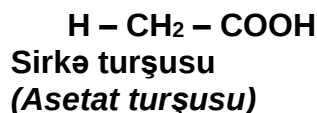
FƏSİL-VII. AMİNTURŞULAR VƏ ZÜLALLAR

VII.1. Aminturşular.

Molekulunda amin ($-NH_2$) və karboksil ($-COOH$) qrupu olan üzvi birləşmələrə

aminturşular deyilir.

Amintirşulara karbon turşularındakı bir və ya bir neçə hidrogen atomlarının amin qrupu ilə əvəz olunmuş törəmələri kimi baxmaq olar:

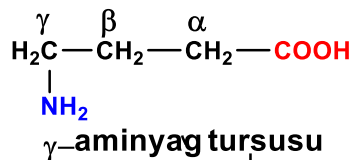
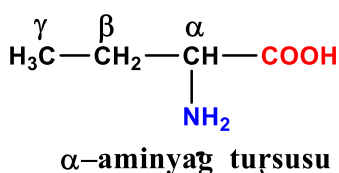


Aminturşuların ümumi formuluna $(\text{NH}_2)_m\text{R}(\text{COOH})_n$ kimi baxmaq olar. Burada R – karbohidrogen qalığı, m və n 1, 2 və s. natural qiymətlər ala bilər. Aminturşular iki sinfə bölünür – atsiklik və tsiklik (cədv. 1.1).

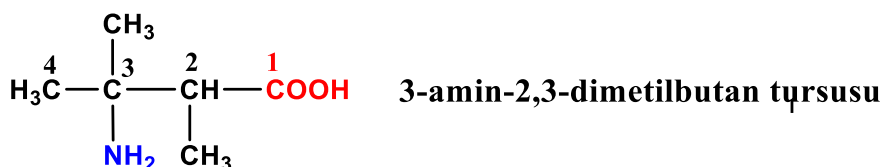
Atsiklik aminturşular molekulundakı amin və karboksil qruplarının sayına görə **monoaminmonokarbon turşuları**, **monoamindikarbon turşuları** və **diaminmonokarbon turşularına** bölünürlər.

Tsiklik aminturşuların molekullarının tərkibində aromatik və ya heterotsiklik nüvə olur. Aminturşuları səmərəli, Beynəlxalq və trivial üsullarla adlandırılır:

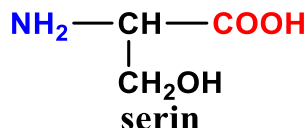
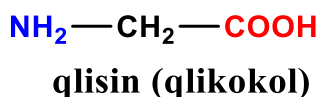
1. Səmərəli nomenklafurada karboksil qrupundan sonrakı karbon atomları yunan hərflərilə (α , β , $\gamma \dots \omega$) işarə olunur.



2. Beynəlxalq nomenklaturaya görə aminturşuları adlandırdıqda karboksil və amin qruplarının daxil olduğu ən uzun karbon zənciri seçilir və karboksil qrupundakı karbon atomundan başlayaraq nömrələnir. Əvvəlcə amin qrupunun yeri və adı, sonra isə kiçikdən böyüyə doğru radikalların yeri, sayı və adları göstərilməklə verilmiş karbohidrogen zəncirinə uyğun gələn karbon turşusunun adı deyilir:

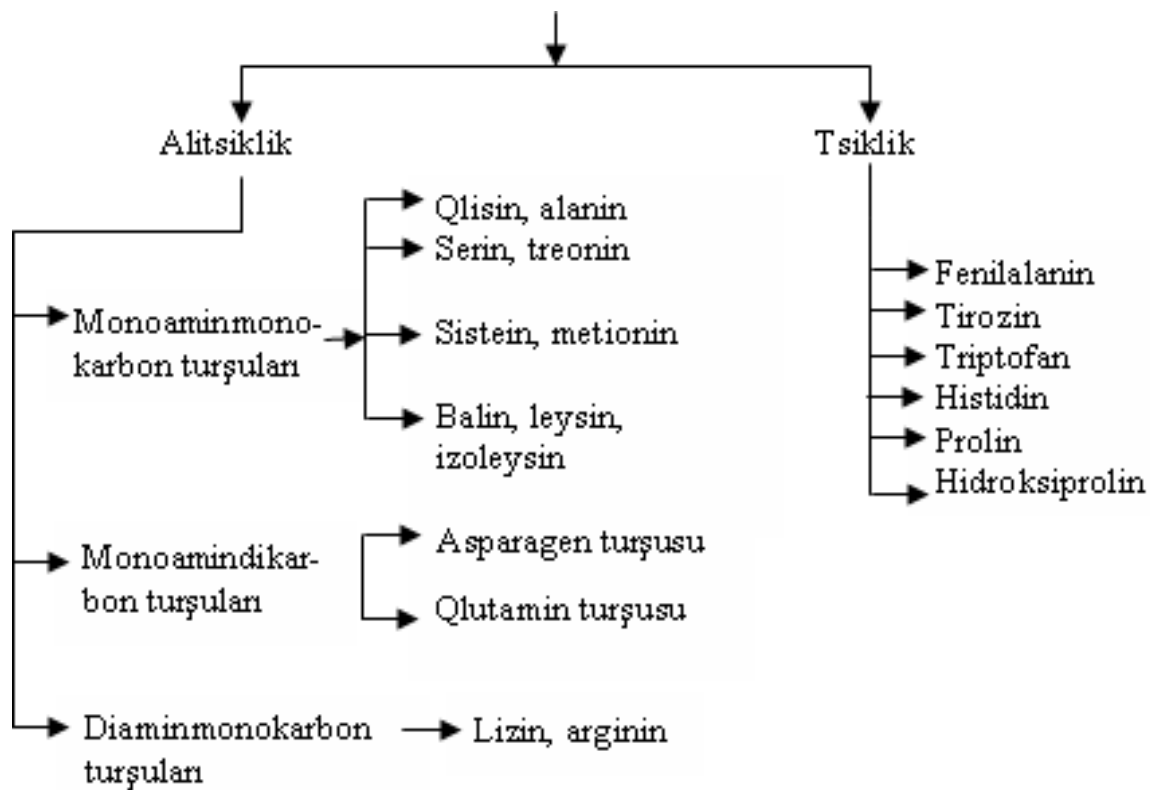


3. Trivial adlandırılma şərti xarakter daşıyır:



Cədvəl 1. Aminturşuların təsnifatı:

Aminturşu

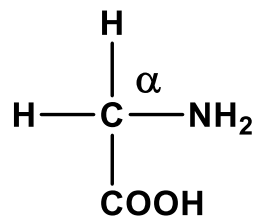


Zülalların molekulunda daim rast gəlinən α -aminturşular cədvəl 2-də verilmişdir. Zülalın tərkibinə 20 α -aminturşu daxildir. Zülallar α -aminturşu qalıqlarından ibarətdir.

Alitsikik aminturşular.

1. Monoaminokarbon turşularının tərkibində bir amin və bir karboksil qrupu olur. Onların sulu məhlulları neytraldırlar.

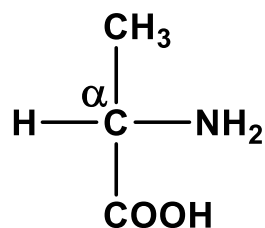
Q- Qlisin (α -amintetan turşusu):



Qlisinin molekulunda asimmetrik C – atomu olmadığına görə optiki aktiv deyil. Başqa aminturşularda asimmetrik C – atomu olduğu üçün onlar optiki aktivdirlər.

Qlisin nuklein turşularının, öd turşusunun sintezində, həmçinin benzoy turşusunun zərərsizləşdirilməsində iştirak edir.

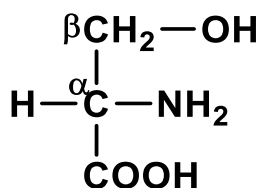
L – Alanin (α - aminpropan turşusu):



İlk dəfə L-alanin 1850-ci ildə sintez olunub və 1886-cı ildə ipək fibroininin hidrolizatından T.Veye tərəfindən təbii aminturşu kimi ayrılıb. Onun dezaminləşməsindən piroüzüm turşusu

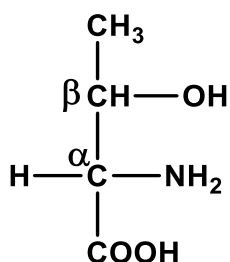
əmələ gəlir. α -Alaninlə yanaşı olaraq orqanizmdə β -alanin də olur ki, o da panteten turşusunun, koenzim A, əzələ maddəsinin ekstraktının tərkibinə daxildir.

L-Serin (α -amin- β -hidroksi propion turşusu):



Serin və treoninin tərkibində OH qrupu olduğu üçün onlar hidroksiturşu qruplarına aid edilir. L-serin orqanizmdə bir sıra zülalların tərkibinə daxildir. Kazeinin (zülal südü) tərkibində daha çox miqdarda olur. Serinin fosfor efiri maddələr mübadiləsində iştirak edir:

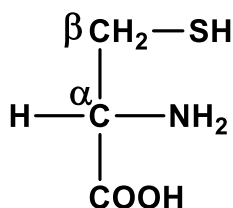
L-Treonin (α -amino- β -hidroksi yağ turşusu):



Əvəzolunmayan aminturşulara aiddir.

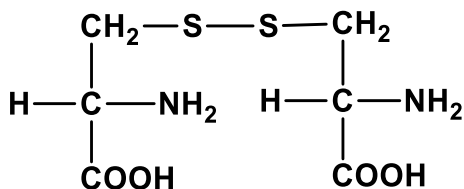
L-Sistein və sistin molekulunda kükürd saxlayan aminturşulara aiddir.

L-Sistein (α -amino- β -tiopropan turşusu):



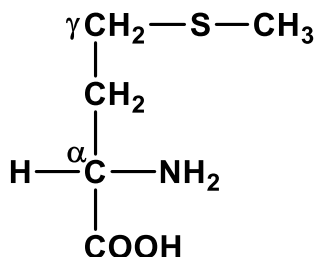
Molekulundakı sulfhidril qrupunun olması sisteinin asanlıqla oksidləşməsinə səbəb olur. Bu da orqanizmi yüksək oksidləşdiricilərdən, şüalanmadan, arsenlə, fosforla və başqa maddələrlə zəhərlənmədən qoruyur.

Sisteinin iki molekulunu oksidləşərək **sistini** əmələ gətirir:



Sistinin qeyri-adiliyi onun molekulundakı disulfid rabitəsinin (-S-S-) olmasıdır ki, bu da zülalın üçüncü quruluşunun formalaşmasında mühüm rol oynayır.

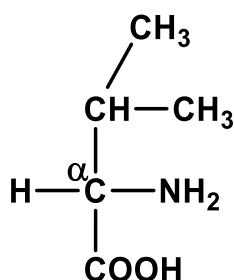
L-Metionin (α -amino γ -tiometil yağ turşusu):



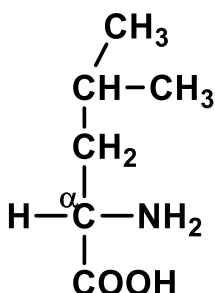
Metionin molekulundakı metil (CH₃) qrupunun olması bir çox maddələrin – xolinin, kreatinin, timinin, DNT-nın, adrenalinin və.s. sintez olunmasına imkan verir.

Valin və leysin molekulundakı əvəzləyicilər şaxələnmiş qrupa malikdirlər və orqanizmdə sintez olunmurlar. Buna görə də onlar qida məhsulları vasitəsi ilə insan orqanizminə daxil olunur.

L-Valin (α-aminizovalerian turşusu):



L-Leysin (α-aminizokapron turşusu):

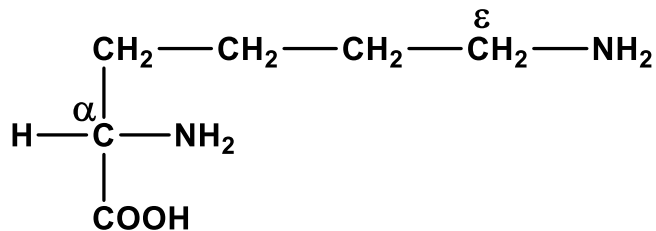


Bu aminturşular əsasən zülalların biosintezində geniş istifadə olunurlar.

2. Momoamindikarbon turşularının molekulunda bir amin və iki karboksil qrupu olduğundan onların sulu məhlulları turş reaksiya verir. Bu aminturşular mənfi yüklü polyar birləşmələrdir. Onlar zülalın biosintezi prosesi zamanı ammoniyakın zərərsizləşdirilməsində, beyində başqa aminturşuların əmələ gəlməsində iştirak edirlər. Qlutamin və asparagen aminturşularının törəmələri olan α-ketoqlutar və oksalat sirkə turşuları enerji mübadiləsində çox lazımlı substrat kimi iştirak edir. Qlutamin turşusunun başqa törəməsi olan γ-aminyaq turşusu əsəb sisteminin tormozlanması prosesində iştirak edir. Qlutamin turşusunun natrium duzu yeyinti sənayesində qida məhsullarının dadını yaxşılaşdırmaq üçün istifadə olunur. Qlutamin və asparagen aminturşuları qan zərdabında transaminaza fermentinin aktivliyini təyin etmək üçün substrat kimi tətbiq edilir.

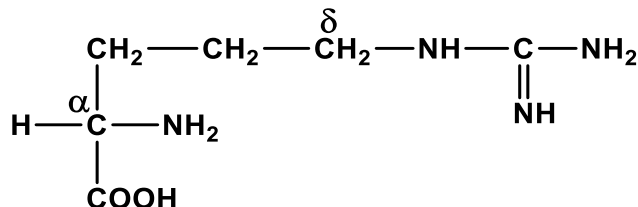
3. Diaminmonokarbon turşularının molekullarında iki amin və bir karboksil qrupları olduğu üçün, onların sulu məhlulları əsas xassə göstərilir.

L-Lizin (α,ε-diaminkapron turşusu):



Orqanizmdə sintez olunmadığından qida məhsulları vasitəsi ilə verilir. Lizin çatışmazlığı orqanizmdə zülalın biosintezini pozur və boy atmanı ləngidir.

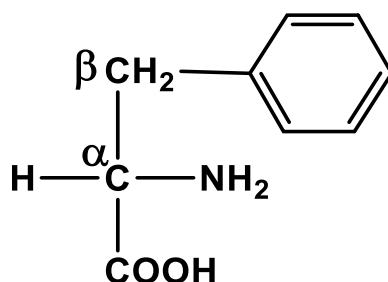
L-Arginin (α -amin- δ -guanidinvalerian turşusu):



Zülalın biosintezində iştirakından başqa orqanizmdə sidik cövhərinin biosintezi zamanı alınan ammoniyakın zərərsizləşdirilməsi üçün əsas komponentlərdən biridir.

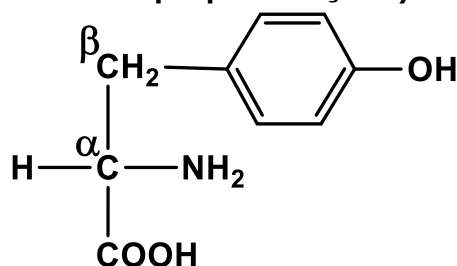
Tsiklik aminturşular.

L – Fenilalanin (α -amin- β -fenilpropion turşusu):



Bu aminturşu zülalın biosintezində iştirak edir. Lakin orqanizmdə sintez olunmur və əvəzolunmayan aminturşulara aiddir. Orqanizmdə bu aminturşuya olan tələbat tərkibində kifayət qədər fenilalanin olan heyvan mənşəli qida məhsulları vasitəsi ilə təmin edilir. Fenilalanin-4-hidroksilaza fermentinin təsirindən fenilalanini triozinə çevrilir.

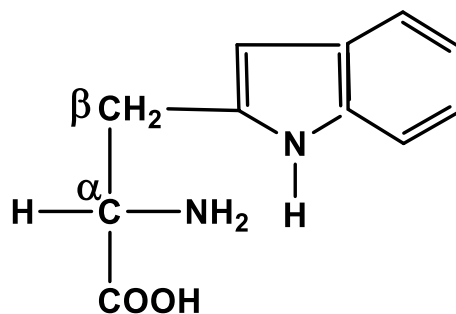
L – Tirozin (α -amin- β -hidroksifenilpropion turşusu)



Triozin zülalların biosintezi ilə yanaşı olaraq bəzi hormonların sələfi rolunu oynayır.

Məsələn: Tiroksindən qalxanabənzər vəzi hormonu, adrenalin və noradrenalin kimi böyrək üstü beyin qabığı hormonları alınır.

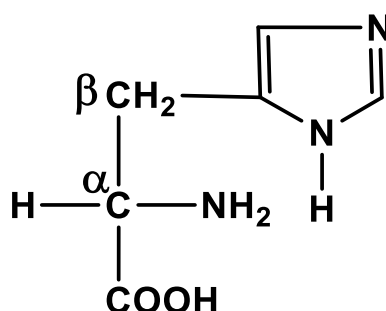
L – Triptofan (α -amin- β -indolilpropion turşusu):



Triptofan fenilalanin kimi əvəz olunmayan aminturşudur. Orqanizmdə sintez olunmur və daimi olaraq qida vasitəsi ilə orqanizmə daxil olur. Onun orqanizmdə əsas funksiyaları :

- zülalların biosintezində iştirakı
- PP Vitaminin (nikotin turşusunun)
- serotonin - əsəb impulslarının sakitləşdiricisi
- triptamin- damarların sıxılmasını yaradan maddələrin alınmasıdır.

L – Histidin (α-amin-β-imidazolilpropion turşusu):



Histidin zülalların biosintezində, histamin biogen aminin əmələ gəlməsində iştirak edir, mədədə xlorid turşusunun sekresiyasını artırır və damarları genişləndirir.

Zülalların molekulunda daim rast gəlinən α-aminturşular cədvəl 1.2-də verilmişdir. Zülalın tərkibinə 20 α-aminturşu daxildir. Zülallar α-aminturşu qalıqlarından ibarətdir.

Cədvəl 2. Zülalda daim rast olunan aminturşular

Amin-turşunun adı	Şerti işarəsi		Quruluş formulu $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Hansı maddə və zülalda müşahidə olunur
	bir hərifli	üç hərifli		
1	2	3	4	5
Qlisin	G	Gly	$\text{H}-\underset{+\text{NH}_3}{\text{C}}-\text{COO}^-$	Jelatində
<u>Hidrofoblar</u> Alanin	A	Ala	$\text{H}_3\text{C}-\underset{+\text{NH}_3}{\text{C}}-\text{COO}^-$	Ürək fibroinində
Valin	V	Val	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{CH}}-\underset{+\text{NH}_3}{\text{C}}-\text{COO}^-$	Albumində

Leysin	L	Leu	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \diagdown \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	Yun və əzələ zülallarında
İzoleysin	i	İle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	Qan fibrinində
Prolin	P	Pro	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{N}^+ \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Südün kazeinində
Fenilalanin	F	Phe	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Bitki zülalında
Triptofan	W	Trp	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{H} \end{array}$	Südün kazeinində
Metionin	M	Met	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Südün kazeinində
<u>Hidrofillər</u> Serin	S	Ser	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Ürək serisin zülalında

Treonin	T	Thr	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	Qaz lələyi keratinində
Asparagin	N	Asn	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	*
Qlutamin	Q	Gln	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	*
Lizin	L	Liz	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$	Südün kazeinində
Arginin	R	Arg	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COO}^- \\ \quad \\ \text{NH}_2^+ \quad \text{NH}_3^+ \end{array}$	Buynuz keratinində

Histidin	H	His		Nərə balığının kürüsünün zülalında
Asparagin turşusu	D	Asp		Bitki zülalında
Qlutamin turşusu	E	Glu		Bitki zülalında
Sistein	C	Gys		Yumurta sarısında
Tirozin	Y	Tyz		Südün kazeinində

Bioloji və ya fizioloji roluna görə aminturşular əvəzolunmayan, qismən əvəzolunan və əvəzolunan olmaqla üç yerə bölünür.

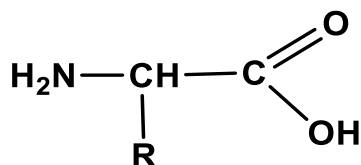
1.Əvəzolunmayan aminturşular. Onlar orqanizmdə sintez oluna bilməyən və yalnız qida vasitələri ilə daxil olan aminturşulardır. Bu aminturşuların sayı insan orqanizmi üçün 8-dir (bəzi mənbələr 10 göstərir). Bura Val, Leu, İle, Thr, Liz, Met, Phe, Trp daxildir.

2. Qismən əvəzolunan aminturşular. Orqanizmdə az miqdarda əmələ gələn aminturşulardır. Onların çatışmayan miqdarı orqanizmə qida vasitəsilə daxil olmalıdır. İnsan orqanizmi üçün bunların sayı üçdür. Bunlar Arg, Tip, His-dir.

3. Əvəzolunan aminturşular. Orqanizmdə normal qidalanma şəraitində kifayət qədər digər aminturşulardan və başqa maddələrdən sintez olunur. Bunlar Ala, Pro, Asp, Qli, Ser, Sis, və Qlu-dir.

Göstərilən təsnifat yalnız 8 əvəzolunmayan aminturşu üçün universaldır. Qalan təsnifatlar nisbidir, çünki müxtəlif orqanizmlər üçün bunlar bir-birindən fərqlidir.

Aminturşular yan qrupdakı əvəzləyicilərin təbiətinə görə də siniflərə bölünürlər. Əvəzləyicilər qeyri-polyar, polyar, neytral, turş və əsasi xassəli ola bilirlər.



Ümumi formulda R-yan qrup əvəzləyicisidir.

Yan qrup əvəzləyicisi (R) qeyri-polyar olan aminturşular: Ala (6,0), Gly (6,0), İle (6,0), Leu (6,0), Met (5,7), Phe (5,5), Pro (6,3), Trp (5,9), Val (6,0). Göstərilən rəqəmlər α-aminturşuların izoelektrik nöqtəsinin qiymətləridir (pHi) .

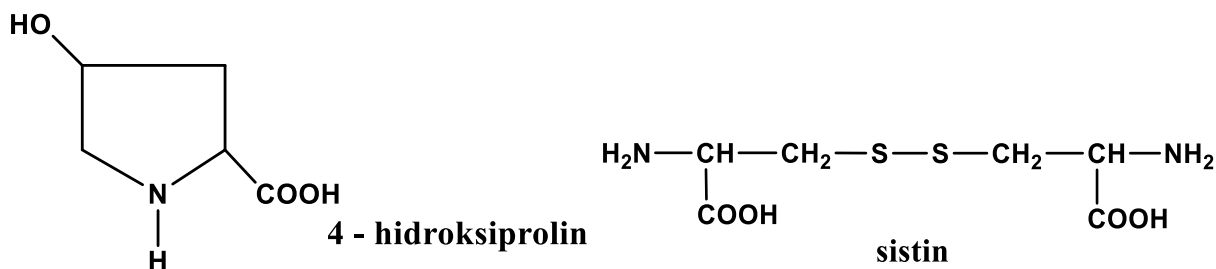
İzoelektrik nöqtə - pH xarakterizə edir və pHi ilə göstərilir, bu da aminturşunun bipolyar ionunun qatılığının maksimal qiymətini göstərir.

Yan qrup əvəzləyicisi (R) polyar neytral olan aminturşuları: Asu (5,4), Gln (5,7), Ser (5,7), Cys (5,0), Thr (5,6), Tur (5,7).

Yan qrup əvəzləyicisi (R) turşu olan aminturşular: Asp (3,0), Glu (3,2).

Yan qrup əvəzləyicisi (R) əsas olan aminturşular: Arg (10,8), His (7,6), Lys (9,7).

Təbii birləşmələr içərisində zülal sintezində birbaşa iştirak etməyən α -aminturşular və onların qalıqlarına rast gəlinir. Lakin bu tip birləşmələrdən zülal sintezində iştirak edən müvafiq α -aminturşuların alınması üçün istifadə olunur. Misal olaraq 4-hidroksiprolin və sistini göstərmək olar. Bu maddələr müəyyən çevrilmələr zamanı müvafiq olaraq təbii zülal fragmentlərindən prolinin və sisteini əmələ gətirirlər.



VII.1.1. İzomerliyi

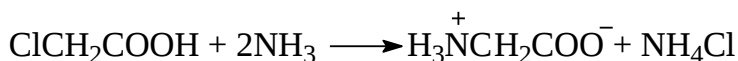
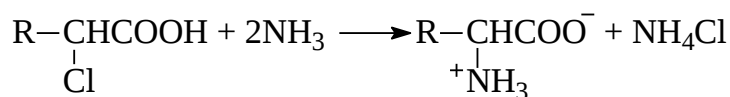
Aminturşular üçün iki cür izomerlik-*quruluş və fəza izomerliyi* xarakterikdir.



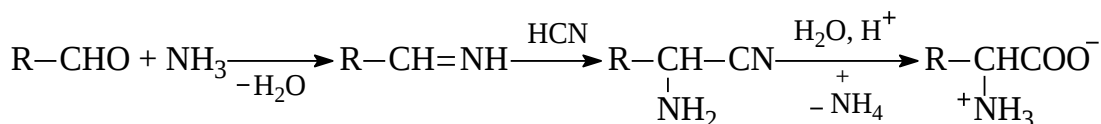
VII.1.2 Aminturşuların sintezi.

α -Aminturşuların sintezi.

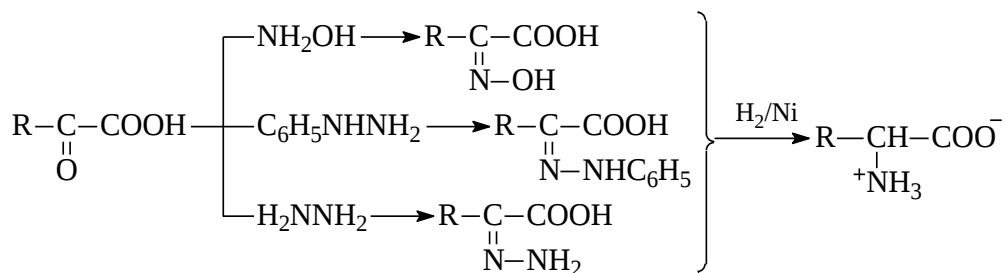
1. α -Halogenəvəzil karbon turşularına artıq miqdarda ammoniyaklı su və ya maye amonyala təsir etməklə alınır. Məsələn:



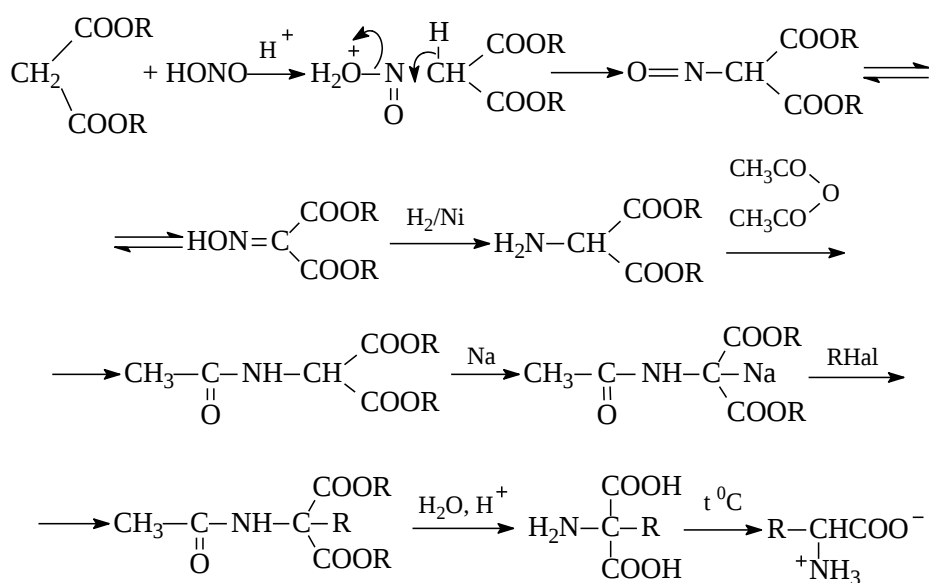
2. Okso-birləşmələrin ammoniumsianitlə (və ya ammoniyak və kalium sianitlə) qarşılıqlı təsirindən alınan α -aminonitillərin hidrolizindən (Ştrekker, N.R.Zelinski):



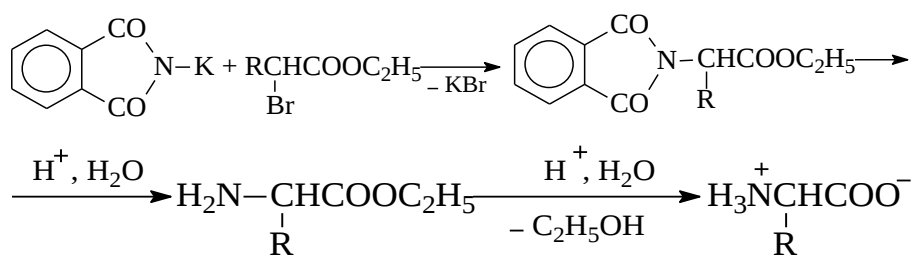
3. α -Ketoturşuların hidrozon və fenilhidrozonlarla qarşılıqlı təsirdən alınan oksimlərin reduksiyasından:



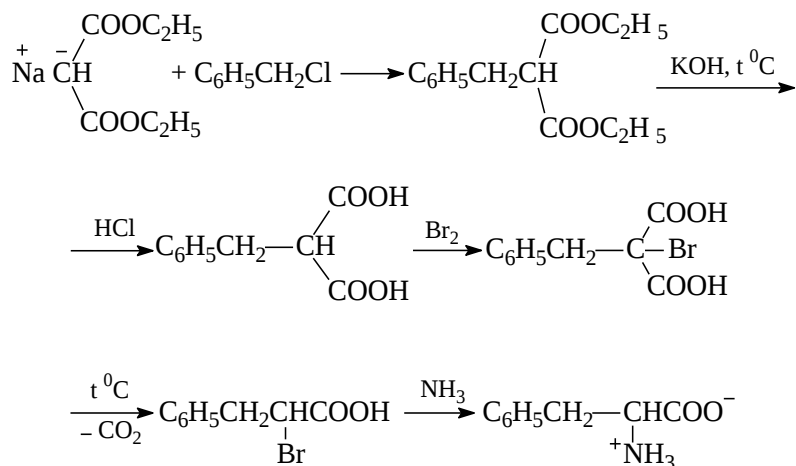
4. Malon efirinin nitrozilləşməsindən alınan, nitrozilmalon efirini reduksiya edərək aminomalon efiri alınır. Onun asilləşmə məhsulunun natrium törəməsini alkilləşdirərək hidroliz edilir və qızdırılır:



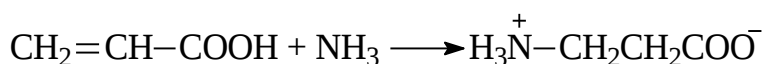
5. Kaliumftalimidilə α - halogenəvəzli karbonturşularının mürəkkəb efirləri ilə reaksiyası.



6. Malon efirinin natrium duzunun alkilləşmə məhsulunun çevrilməsi:

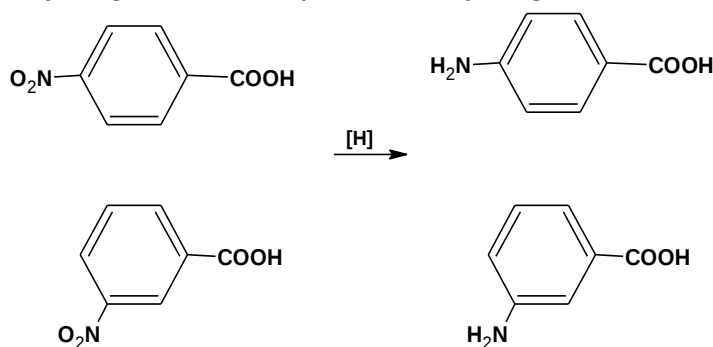


β-Aminturşuları sintezi. 1. Doymamış turşulara amonyakın birləşməsi reaksiyasın əhəmiyyətli üsullardan biridir.

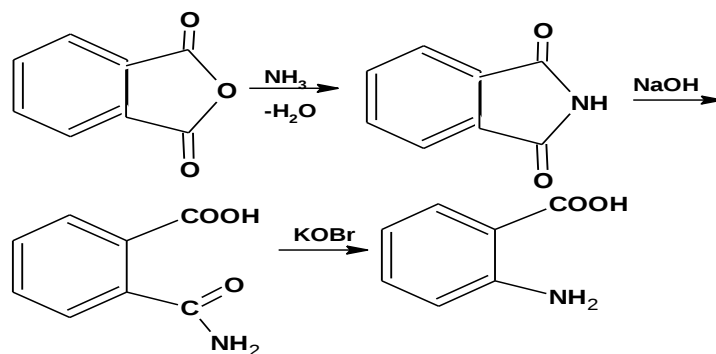


Aromatik aminturşular.

para-vəmeta-Aminbenzoy turşuları müvafiq nitrobenzoy turşularının reduksiyasından alınır.:

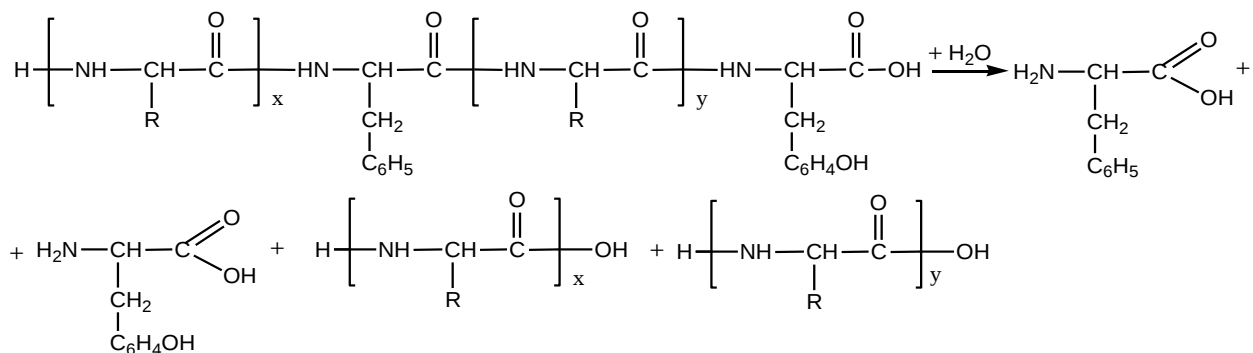


orto-İzomer-antranil turşusu ftal anhidridin hipobromid iştirakında reaksiyasından alınır.



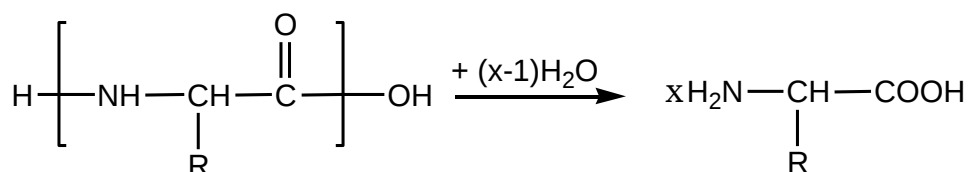
Göstərilən üsullardan başqa qida vasitəsilə orqanizmə daxil olan zülalların həzmi (parçalanması) prosesi nəticəsində α -aminturşular alınır.

Qidanın tərkibinə daxil olan zülalların həzm prosesi mədədən başlayır. Müxtəlif vəzilər vasitəsilə mədəyə qeyri-aktiv pepsinogen fermenti, selik və xlorid turşusu ifraz olunur. Bu müddətdə pepsinogen fermenti aktivləşərək, fəal formaya – pepsinə çevrilir. Pepsin mədədə zülalın parçalanmasına fermentativ təsir göstərərək, molekulu fenilalanin, triptofan və triozinin əmələ gətirdiyi peptid rabitələrinin olduğu yerdən hidrolizə uğradır. Bu zaman monoamindikarbon turşusunun əmələ gətirdikləri peptid rabitələri də az da olsa hidrolizə məruz qalır. Nəticədə zülal mədədə daha kiçik molekululu zülala parçalanır:



Zülalın sonrakı həzm prosesi nazik bağırsaqda, zəif qələvi mühitdə davam edir. Mədə divarlarından, mədəaltı vəzidən və bağırsaq seliyindən ayrılan proteolitik fermentlərin (proteini – zülal həzm edən ferment) birgə təsiri nəticəsində nazik bağırsaqda zülallar α -aminturşulara qədər hidroliz olunur.

Qıdada zülalın tərkibindən asılı olaraq, hidroliz nəticəsində həm əvəzolunan, həm də əvəzolunmayan α -aminturşular əmələ gəlir. Parçalanma reaksiyasından əmələ gələn zülal qalıqlarının nazik bağırsaqda hidrolizi reaksiyası aşağıdakı kimi gedir.



Natrium biosintezində istifadə olunur. Natrium ionunun və xüsusi nəqliyyat sisteminin vasitəsilə aminturşular nazik bağırsaqdan sorularaq qana keçir və qan vasitəsilə qaraciyərə daxil olur. Qaraciyərdə α -aminturşular ya müxtəlif bioloji çevrilmələrə məruz qalır, ya da zülalların biosintezində istifadə olunur.

VII.1.3. Fiziki xassələri

Aminturşular kristal quruluşlu-250°C-dən yuxarı temperaturda parçalanmaqla əriyən, suda yaxşı həll olan, rəngsiz maddələrdir. Onların suda məhlulları elektrik cərəyanını keçirir. Aminturşuların bir çoxunun dadları şirindir.

VII.1.4 α -Aminturşularının optiki aktivliyi.

Aminturşuların mühüm xassələrindən biri onların (qlisin istisna olmaqla) optiki aktivliyidir. Optiki aktiv aminturşular asimmetrikdir, suda və hidrogen xlorid məhlulunda polarizasiya müstəvisini döndərmək qabiliyyətinə malikdir. Döndərmə dərəcəsi adətən 20°-30° həddində sola və ya sağa doğru yönəlmə zamanı qeydə alınır. Bəzən döndərmə dərəcəsi 20°-dən az və 30°-dən çox olur. Təmiz stereoizomerlərdən işıq əmələ gələn polarizasiya müstəvisi bucağının qiyməti $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}}$ - simvolu ilə işarə olunur. Bəzi ədəbiyyatlarda $[\alpha]_\lambda^+$ - kimi də göstərilir. Bu xüsusi fırlanma işarəsi, dönmə dərəcəsi polyarimetrdəki məhlulun q/ml ilə məlum qatılığı və məhluldan keçən işığın dm-lə ölçülən uzunluğundan alınan rəqəmlə ifadə olunur.

Adətən xüsusi fırlanma $[\alpha]_\lambda^+ = \frac{100\alpha}{lc}$ tənliyi ilə müəyyən olunur.

α -dönmə dərəcəsi, l-şüa yolunun uzunluğu (dm), c- məhlulun qatılığı(q/ml)

$$[\alpha]_D^{25\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{100 \alpha}{l c}$$

D – istifadə olunan işıq dalğasının natrium spektrində D xətti üzrə uzunluğunu ifadə edir və adətən göstərilir. D çox hallarda λ ilə xarakterizə olunur. $\lambda = 589 \text{ nm}$

Tənlikdən görüldüyü kimi, əgər şüa yolunun uzunluğu 1dm, məhlulun qatılığı 1 q/ml olarsa, müşahidə olunan fırlanma və xüsusi fırlanmanın qiyməti eyni olur.

Təmiz maye üçün

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha / l d$$

burada d - sıxlıqdır (q/ml).

Bəzən xüsusi fırlanma $[\alpha]_D$ əvəzinə molekulyar fırlanmadan istifadə olunur və aşağıdakı formül ilə hesablanır:

$$[M]_{\lambda}^t = \frac{[\alpha]_{\lambda}^t M}{100}$$

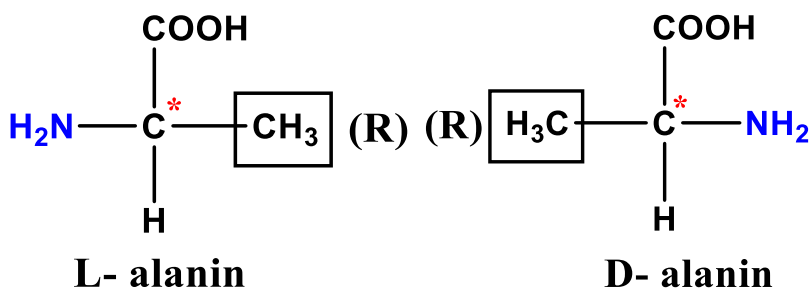
burada M – maddənin molekul kütləsidir.

Təbii zülallarda olan aminturşularının əksəriyyəti sol enantiomerlərdir. Gly, Asn, Glu-dən başqa sulu məhlullarda aminturşuların 7-si (+) sağa fırladan, 10-u isə (-) sola fırladan turşular olmaqla yanaşı D sıraya daxililər.

Kimyəvi sintez yolu ilə aminturşuları sintez etdikdə, reaksiya mühitində 50% L, 50% D enantiomer olur. Eyni sürətdə əmələ gələn hər iki formanın ekvimolyar qarışığı **rasemat** adlanır. Rasemat qarışıqlar optiki aktivlik göstərmir. Qeyri-fermentativ öz-özünə rasematlaşma (**D $\rightleftharpoons$ L**) çox yavaş və müvafiq zaman ərzində baş verən proses kimi məlumdur.

Məsələn, dişin bərk emalında olan **dentin** zülalındakı Asp (α -aminkəhrəba turşusu) insan bədəninin temperaturunda bir ildə çox dəqiq sürətlə 0,1% öz-özünə rasematlaşmaya uğrayır. Bu proseslərdən istifadə edərək rasematlaşma testinin köməyi ilə insanın yaşını dəqiq təyin etmək mümkündür və bu üsul radioaktiv izotopların parçalanma sürətlərinə əsaslanan üsullardan dəqiqliyi ilə heç də geri qalmır. Bu yolda Ekvador dağ kəndlərində təcrübələr apararaq, yaşlarının 90-100 olduğunu deyən insanların, əslində hansı yaşda olduğu dəqiq müəyyən edilmişdir. Həmin test qazıntıları zamanı tapılmış fil, delfin və ayılar üzərində də tətbiq edilmiş və nəticələr digər üsullarla tapılan rəqəmlərlə üst-üstə düşmüşdür.

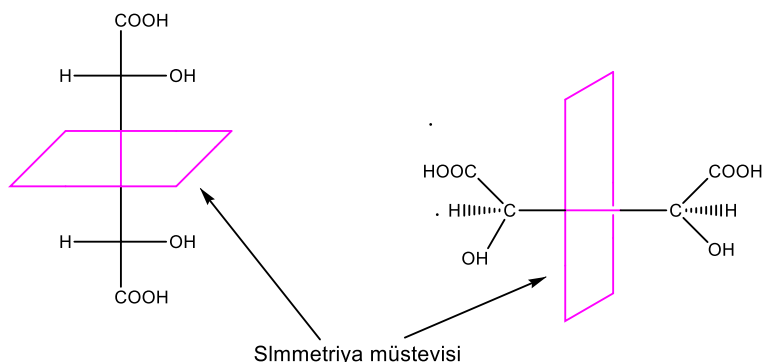
D və L optiki fəal izomerlər – stereoizomerlərdir və α - vəziyyətində (qlisin istisna olmaqla) asimmetrik karbon (C) atomuna malikdirlər. Bu elə karbon atomudur ki, dörd müxtəlif qrupla, yəni –COOH, NH₂, H və müvafiq R-lə (radikalla) birləşmiş olur.



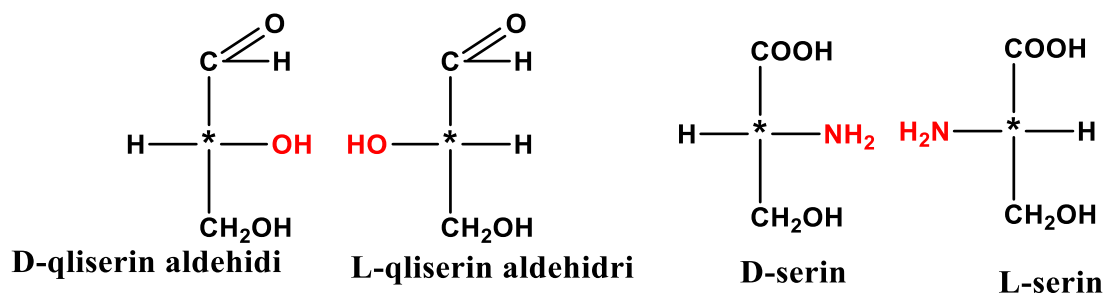
* - işarəsi asimmetrik karbon atomunu göstərir, CH₃– isə radikaldır.

Asimmetrik karbon atomuna **xiral atom** da deyilir. Ona görə də asimmetrik molekul həmişə xiraldır. Lakin bütün xiral molekullar asimmetrik deyil. Xirallıq ingiliscə **chirality** - ələ məxsusdur, **xeyros** isə yunan sözüdür əl deməkdir. Bu mənada xirallıq, güzgüdə əksi olan bir cüt əşyanın, şəklin, molekulun və s. bir-biri ilə uyğunluğunu səciyyələndirir. Məsələn, sağ əlcək sol ələ uyğun gəlmir. Başqa bir misal, ayaqqabının sol tayını sağa, sağ tayını isə sola geymək olmaz. Bu cür iki molekul **enantiomerlər** adlanır. Xiral molekullar desimmetrikdir, onların

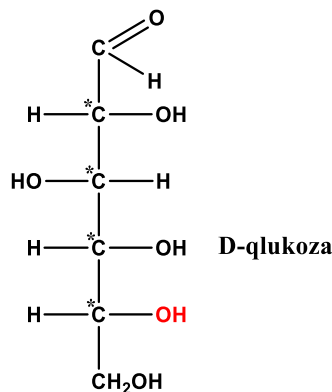
simmetrikliyi isə simmetriya elementləri ilə müəyyən olunur. Bunlar simmetriya mərkəzi, simmetriya müstəvisi və simmetriya oxudur. Bu elementlərə malik olmayan molekullar xiraldır. Xiralıq özü kimyəvi deyil fiziki anlayışdır. Xiral atom mövcuddursa molekul xiraldır. Elə iki xiral atomlu birləşmələr var ki, simmetriya müstəvisinə malikdir. Belə molekulların enantiomerləri də yoxdur və onlar axiraldırlar. Məsələn, mezoçaxır turşusu axiraldır.



Xiral mərkəz ətrafında atom və qrupların yerləşməsini səciyyələndirən iki sistem mövcuddur. Birinci prinsip 1898–ci ildə E.Fişer tərəfindən tətbiq edilmişdir (1902-ci ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür). Fişerin təklif etdiyi prinsiplə stereoizomerin D yoxsa L sıraya aid olması qaydası göstərilir. Həmin qaydada, əsasən, amin turşuların və sadə şəkərlərin quruluşu qliserin aldehidinin iki enantiomeri ilə müqayisə edilir. Standart nümunə kimi serin amin turşusu təklif olunur.



Sadə şəkərlərdə sonuncu spirt qrupundan qabaqdakı (OH), amin turşularda isə (NH₂) amin qrupunun müvafiq olaraq qliserin aldehidi və serində necə yerləşdiyinə əsasən enantiomerlərin D və ya L konfigurasiyaya aid olduğunu müəyyən etmək olar. Qliserin aldehidi və serindəki *- ulduz işarəsi xiral karbon atomlarını göstərir. Karbohidrat zəncirində karbon atomlarının sayı artdıqda bu qaydadan istifadə olunur. Lakin, bu zaman sonuncu xiral karbon atomuna birləşən radikalın yerləşməsinə baxmaq lazımdır. Məsələn, qlükoza molekulunda sonuncu spirt qrupundan əvvəlki vəziyyətdə yerləşən xiral atomun OH qrupunun hansı tərəfdə yerləşməsindən aslı olaraq konfigurasiya yuxarıda qeyd olunan qayda ilə yerləşdirilir.



Formulundan göründüyü kimi 5-ci xiral karbon atomuna birləşən OH qrupu sağda yerləşir. Deməli, qlükoza D-enantiomerdir. Qeyd etmək lazımdır ki, enantiomerin polyarizasiya müstəvisini döndərmə istiqaməti D və ya L konfigurasiyalarından asılı deyil.

Əgər E. Fişerin təklif etdiyi sistemdə xirallıq anlayışı nəzərdə tutulmuşdursa, M.A. Rozanovun “acar” və ya “standart” kimi stereoizomerlərin qliseroaldehid enantiomerləri ilə müqayisə prinsipini əsas tutan ikinci sistemdə xirallıq da nəzərə alınır.

Əgər iki stereoizomerlər enantiomer deyildirlərsə, yəni bir-birinin güzgü əksi olmayıb, müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrə malikdirsə onlara **diasteromer** deyilir. Yalnız canlı orqanizmdə katalitik prosesləri idarə edən fermentlər xirallığa qarşı həssasdırlar və ona görə də fermentativ sintez reaksiyaları stereoseçicidir. Kimyəvi yolla aparılan sintez reaksiyaları isə qeyri-stereoseçici reaksiyalardır. Bu o deməkdir ki, kimyəvi yolla bir işarəli, yəni polyarizasiya müstəvisini sola və sağa döndərən və yalnız D və ya yalnız L izomerin sintezinə nail olmaq mümkün deyildir. Deməli, kimyəvi yolla rasemat qarışıq alınır.

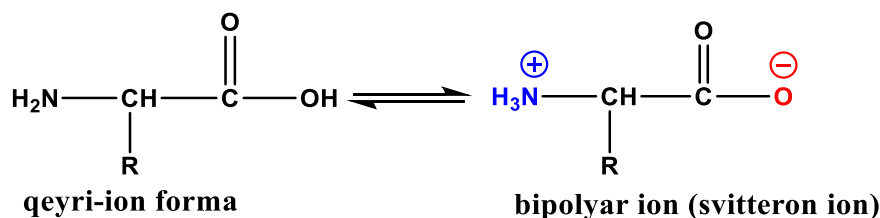
Lakin, elmdə inkişafın əldə etdiyi nailiyyətlərin hesabına qeyri- fermentativ yol ilə sterokatalizatorların köməyi ilə eyni işarəli enantiomer almaq mümkün olmuşdur. Artıq qeyri-fermentativ yolla 100 %-ə yaxın çıxımla enantioseçici katalizatorların köməyi ilə eyni işarəli (yalnız D və ya yalnız L) enantiomerlər almaq mümkündür. Bu da istər kimya, istərsə də biologiyada və təbabətdə böyük əhəmiyyətə malikdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, hüceyrə mexanizmini idarə edən biokimyəvi komponentlərdə xirallıq xassəsi əsas amillərdən biridir. Əgər dərman preparatının xirallığı, biokimyəvi komponentlərin xirallığı ilə uyğun gəlmirsə onda müalicənin effekti alınmır və bu zaman orqanizmdə müxtəlif fəsadlar yarana bilər.

VII.1.5. Aminturşuların turşuluq - əsaslıq xassəsi.

Aminturşuların mühüm xassələrindən biri də onların sulu məhlullarında ionlaşaraq bipolyar (svitteron) ion əmələ gətirməsidir. Bu xassə onların amfoter maddə olduğunu göstərir.

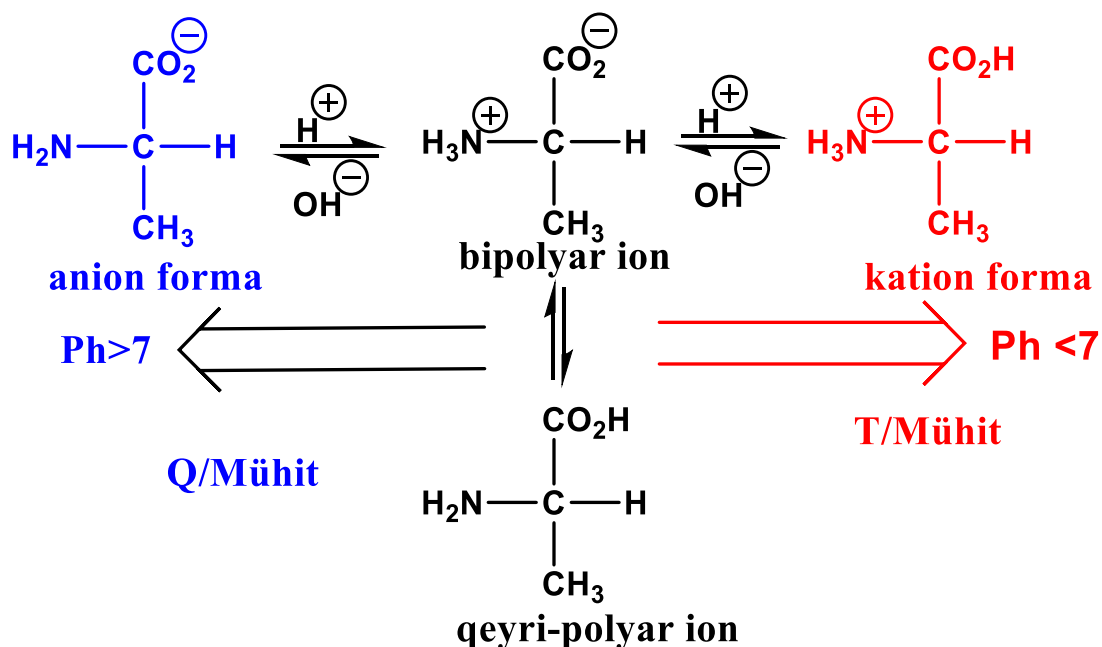
Aminturşuların amfoterliyi molekullarında turşu və əsasi xassə göstərən karboksil ($\text{-CO}_2\text{H}$) və amin (-NH_2) qruplarının olması ilə müəyyən edilir:



Burada aminturşuların özlərini həm turşu, həm də əsas kimi aparması onların amfoterliyini göstərir. Bərk halda aminturşular svitteron ion formasında olur. Bu zaman proton karboksil qrupundan amin qrupuna keçir. Aminturşularının belə ion formasını həm də **betain** adlandırırlar.

Aminturşuların turşu-əsaslıq xassəsini daha geniş mənada izahına alanin misalında baxmaq olar.

Alaninin məhlulda kation və aniona ayrılması aşağıdakı kimi olur:



Turş mühitdə aminturşudakı NH_2 qrupu protonlaşaraq turşu kationa çevrilir. Qüvvətli qələvi mühitində isə karboksil qrupu deprotonlaşaraq turşu aniona çevrilir. Birinci halda (turş mühitdə) aminturşu turşu (proton donoru), ikinci halda (qələvi mühitdə) isə qələvi (proton akseptoru) funksiyası daşıyır. pH-ın müəyyən qiymətində aminturşu svitteron ion formasında (başqa sözlə, molekulunda həm müsbət (+), həm də mənfi (-) ionlar) olur. Verilmiş aminturşu üçün pH-ın bu kəmiyyəti izoelektrik nöqtə adlanır və pH_i -i ilə göstərilir.

Hər bir aminturşu pH_i - qiymətə malikdir. Alanin üçün bu qiymət 6-ya bərabərdir.

$$\text{pH}_i = \frac{pK_a(\text{OH}) + pK_a(\text{bet})}{2} = \frac{2,3 + 9,7}{2} = 6,0$$

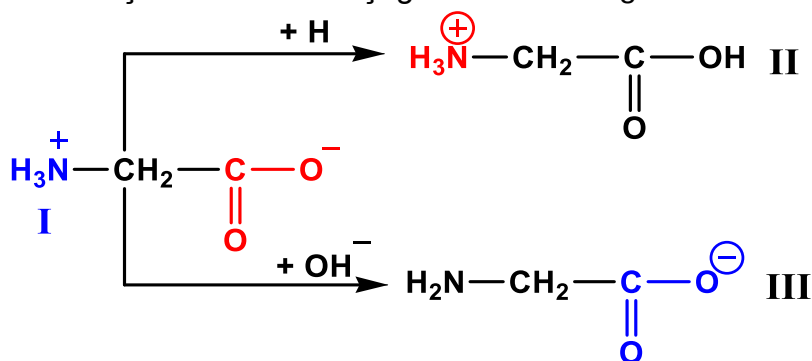
Aminturşuların hər birinə xarakterik titrləməəyrisi məxsusdur. Bu əyrilərə nəzərən aminturşuların hansı yük daşıyacağını əvvəldən təyin etmək olur.

Aminturşuların göstərilən xassələri zülalın ilkin quruluşunun müəyyən edilməsi üçün xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Bu xassələr təcrübədə və nəzəri məsələlərin həllində istifadə olunur.

VII.1.6. Aminturşuların kimyəvi xassələri.

Ən əhəmiyyətli aminturşuların adları və kimyəvi formaları cədvəl 2-də verilmişdir. Əvvəlki paraqraflarda deyilirdi ki aminturşular $\text{H}_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}^-$ tipli daxili düz əmələ gətirmə qabiliyyətinə malikdirlər və bu da onların fiziki xassələrini müəyyən etməyə imkan verir. Onlar yüksək ərimə temperaturuna malik, efir və karbohidrogenlərdə həll olmayan, əksəriyyəti suda yaxşı həll olan bərk maddələrdir.

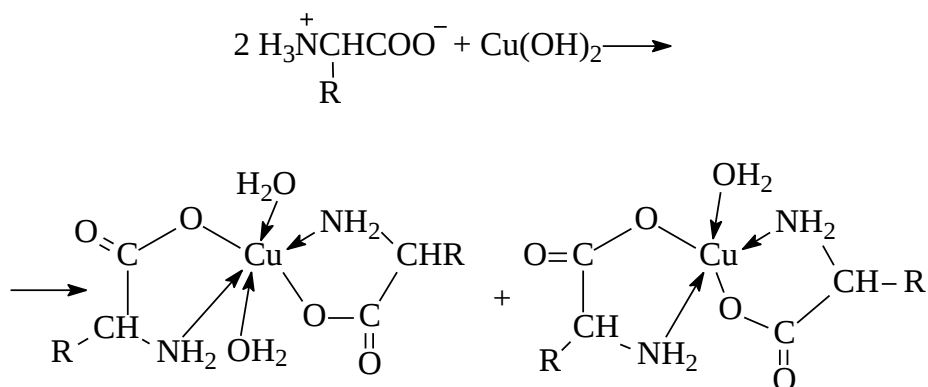
Aminturşu molekulunda amin və karboksil qruplarının olduğu üçün, onlar amin və karbon turşularına aid olan kimyəvi reaksiyalara daxil olurlar. Aminturşuların qələvi və turşularla reaksiyalarını aminsirkə turşusu misalında aşağıdakı sxem ilə göstərmək olar:



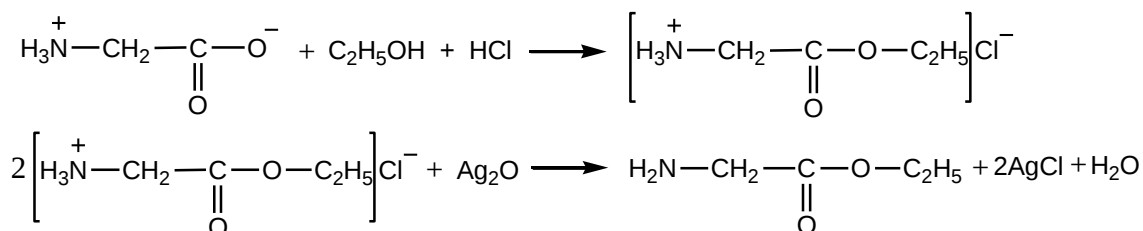
II halda aminturşu özünü əsas, III halda isə turşu kimi aparır. İzoelektrik nöqtədə

aminturşu bipolyar ion halında (I) olur. Elektroliz zamanı aminturşu məhlulu nə katoda, nə də anoda meyilli olur. Lakin nisbətən qüvvətli turş mühitdə aminturşular elektroliz zamanı kation (II) halında katoda doğru, zəif turş mühitdə isə anion (III) halında anoda doğru hərəkət edirlər.

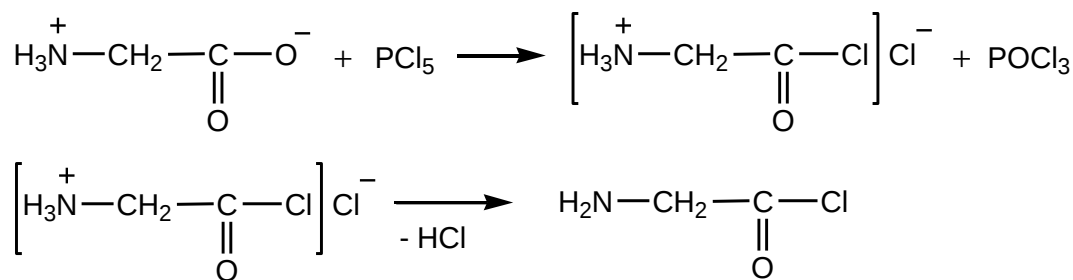
1. **α -Aminturşular mis** ilə kompleks duz əmələ gətirirlər. Aminsirkə turşusunun mis ilə əmələ gətirdiyi daxili kompleks duzun quruluşu aşağıda göstərilmişdir.



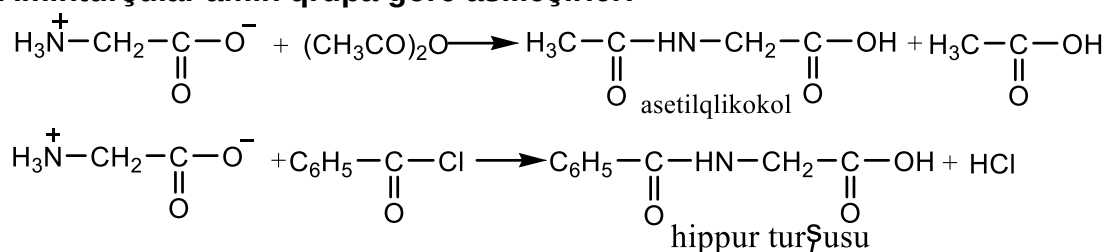
2. **Aminturşuların spirtdə məhlulu ilə xlorid turşusu** mürəkkəb efir əmələ gətirir. Bu zaman ilkin olaraq duz, sonra isə HCl alınaraq sərbəst mürəkkəb efir əmələ gəlir:



3. **Aminturşulara fosfor 5-xloridlə** təsir etdikdə onların xloranhidridlərinin davamsız duzları alınır ki, bu da sonradan HCl alınaraq davamlı xloranhidridlərə çevrilirlər:



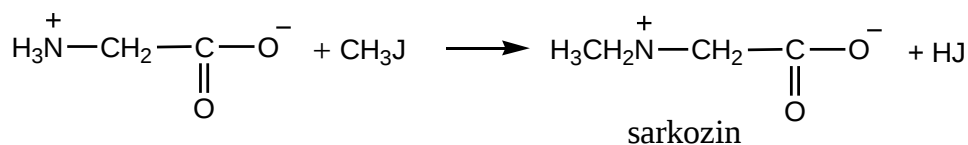
4. **Aminturşular amin qrupa görə asilləşirlər:**



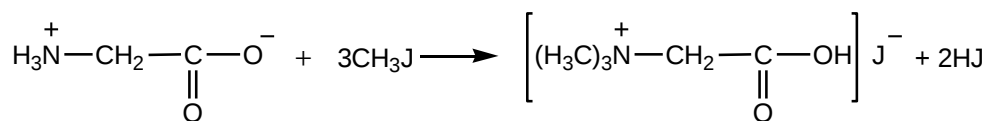
Hippur turşusu otlayan heyvanların organizminə qida vasitəsilə daxil olur və zərərsiz benzoy turşusu şəklində sidiklə xaric olunur.

5. **Aminqrupuna görə alkilləşmə:**

Qlisinin alkilləşməsindən metilaminsirkə turşusu (sarkozin) alınır:



Qlisin metilyodidın artıq miqdarında sirkə turşusunun dördlü ammonium duzunu əmələ gəlir:

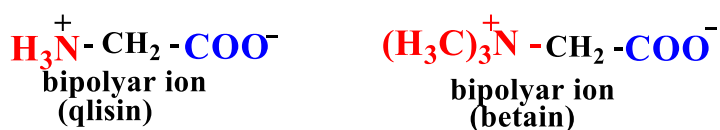


Duzdan hidrogen yodid ayrıldıqda **betain** alınır.

Betaini təmiz halda trimetilaminlə xlor sirkə turşusunun natrium duzunun sintezindən almaq olar:

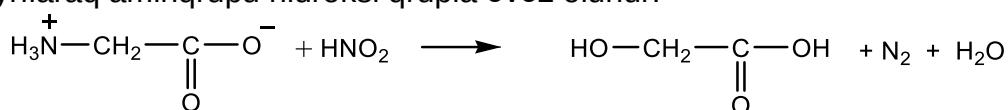


Betain yüksək dipol momentinə malik olduğundan molekul daxili duz əmələ gətirir. Buna görə də aminturşulara betainə bənzər birləşmələr də deyilir:

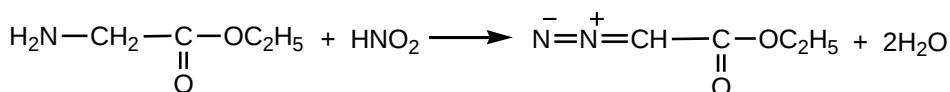


Betain bərk, uçucu olmayan, suda həll olan maddədir.

6. Tərkibində birli amin olan aminturşulara HNO_2 -ilə təsir etdikdə, birli aminlər kimi azot qazı ayrılaraq aminqrupu hidroksi qrupla əvəz olunur:

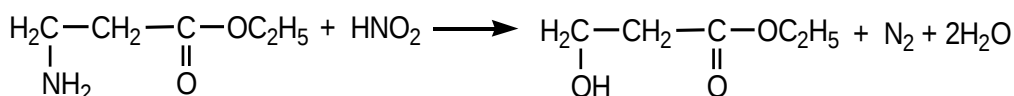


α -Aminturşuların mürəkkəb efirlərinə HNO_2 ilə təsir etdikdə reaksiya başqa mexanizm üzrə gedir.



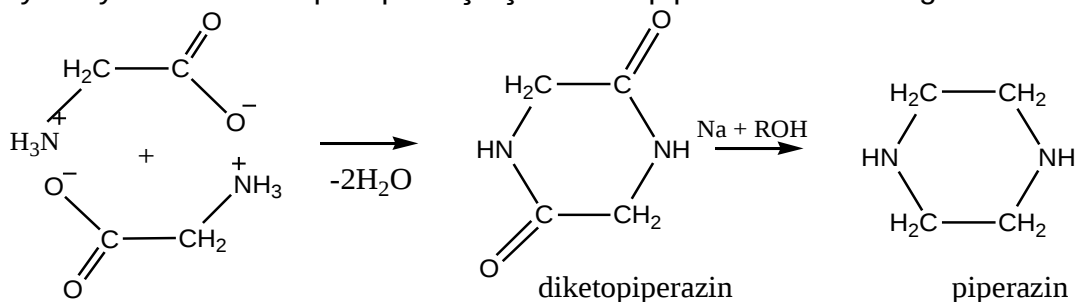
Bu zaman α -diazoturşuların efiri əmələ gəlir.

β , γ və qalan başqa aminturşuların efirləri isə HNO_2 ilə aminturşular kimi NH_2 qrupunun OH -qrupu ilə əvəz olunması nəticəsində oksiturşuların efirlərinə çevrilir:



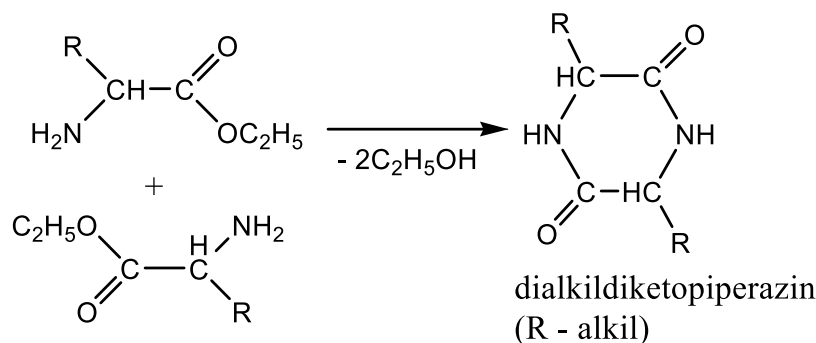
7. Öz-özünə asilləşmə. Müxtəlif tip aminturşular müxtəlif cür öz-özünə asilləşirlər.

Bir çox α -aminturşuları qızdırdıqda molekullarası dehidratlaşmaya prosesinə məruz qalaraq suyun ayrılması ilə halqavi quruluşa çevrilərək piperazinlər əmələ gətirirlər:

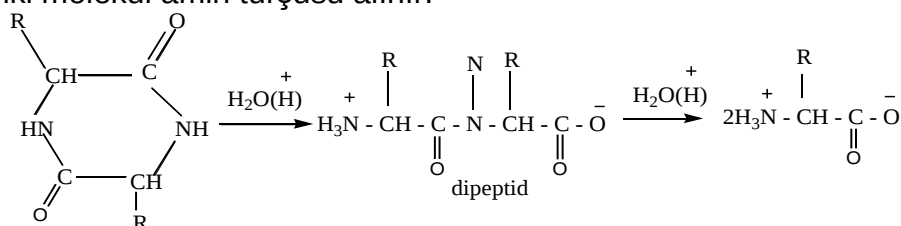


Bu məqsəd üçün bəzi başqa aminturşulardan istifadə etdikdə isə onların efirlərini

qızdırmaq lazım gəlir.



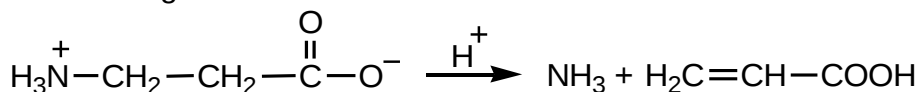
Diketopiperazinlər bərk, yüksək temperaturda əriyən, isti suda və spirtə həll olan maddələrdirlər. Onlar turş və ya əsasi mühitdə hidroliz olunaraq, əvvəl halqanın açılması baş verir, sonra isə iki molekul amin turşusu alınır.



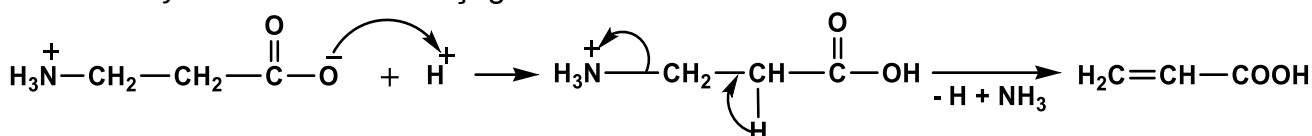
Dipeptidlər qızdırıldıqda yenidən qapanaraq diketopiperazinlərə çevrilir.

Göründüyü kimi diketopiperazinlər azotlu laktidlərin analoqudur.

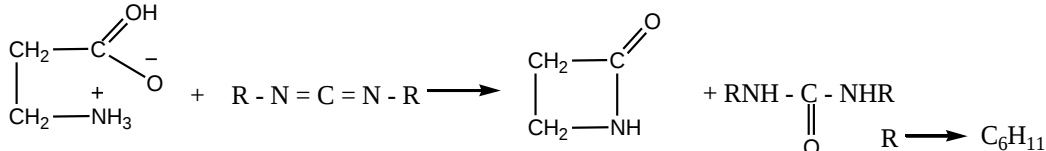
β-Aminturşular mineral turşuların təsiri ilə qızdırıldıqda asanlıqla NH₃ ayıraraq α,β-doymamış turşular əmələ gətirir:



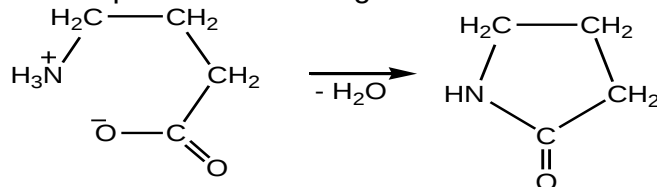
Reaksiyanın mexanizmini aşağıdakı kimidir:



Son zamanlara qədər hesab edilirdi ki, β-aminturşular amid əmələ gətirmirlər. Lakin müəyyən olundu ki, güclü suçəkici maddə olan ditsikloheksilkarbodi amid iştirakında molekul daxili dehidratlaşma prosesi nəticəsində β-aminturşular β-laktam əmələ gətirirlər:



γ-Aminturşular isə çox asanlıqla laktam əmələ gətirirlər.



γ-Laktamın turşu və ya qələvi iştirakında hidrolizi α-laktama nisbətən çox çətin gedir.

Aminturşuların mühüm xassələrindən biri də onların peptidlər əmələ gətirməsidir. Aminturşularda eyni zamanda amin və karboksil qruplarının olması onlara imkan verir ki, molekullararası kondensləşmə reaksiyalarına daxil olsun və nəticədə polipeptidlər əmələ gətirsin. Bu proses orqanizmdə çox mürəkkəb şəkildə gedir. Lakin onun sadə və anlaşıqlı formasının nəzəri izahını polipeptid və zülallar mövzusunda öyrənəcəyik.

X.1.7. Tətbiqi

Canlı orqanizmlərdə zülallar aminturşulardan sintez olunur. İnsanlar və heyvanlar aminturşuları zülali qidalarla əldə edir. Aminturşulardan təbabətdə müalicə vasitəsi kimi (qlisin, histidin), kənd təsərrüfatında heyvan yemlərinə əlavə kimi (lizin, metionin) istifadə edilir. Şəxəsiz quruluşa malik ε -aminkapron və ω - aminenant turşularından kapron və enant lifləri istehsal olunur.

VII.2. Peptidlər və zülallar.

Üzvi maddələr arasında mühüm əhəmiyyət kəsb edən və çox mürəkkəb quruluşa malik olan birləşmələrdən biri də zülallardır. Zülallar bəzi, heyvan və insan orqanizminin yaranması və inkişaf etməsində müstəsna rola malikdir. Ümumiyyətlə, hərada həyat varsa orada zülalə rast gəlmək olar.

Zülallar α -aminturşuların polikondensləşmə məhsulu olan irimolekullu üzvi birləşmələrdir. Zülal- protein yunanca proteous – ilkin, birinci deməkdir. Zülallar həm də polipeptidlərdir.

Polipeptidlər üç əsas qrupa bölünürlər:

- 1. Oliqopeptidlər – α -aminturşuların sayı – 20**
- 2. Polipeptidlər – α -aminturşuların sayı – 20-50**
- 3. Zülallar – α -aminturşuların sayı – 50 və daha çox**

Oliqopeptidlər aminturşu qalıqlarının sayına görə di-, tri-, tetra-, pentapeptidlərə və s. ayrılırlar.

Bəzi peptidlər canlı orqanizmdə sərbəst maddələr kimi fəaliyyət göstərir. Peptidlər orqanizmdə tənzimləyici funksiya daşıyan maddələrdir.

Bunlara hormonları, antibiotikləri, bakteriosinləri, toksinləri və fermentlərin inhibitorlarını misal göstərmək olar.

İlk dəfə 1954-cü ildə qanda şəkərin miqdarını tənzimləyən insulin hormonunun ilkin quruluşu müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bu zülal birində 21, digərində 30 aminturşunun qalığı olan iki polipeptid zəncirinin birləşməsindən alınır.

Zülallar canlı orqanizmdə müxtəlif funksiyaları yerinə yetirirlər. Bu funksiyalardan bəzilərinə nəzərdən keçirək.

1. Katalitik funksiya – Orqanizmdə gedən müxtəlif kimyəvi reaksiyaların sürətini zülal təbiətli fermentlər (katalizatorlar) təmin edir. Son zamanlar nuklein turşularının da canlı sistemlərdə katalitik funksiya yerinə yetirdiyi aşkar edilmişdir. Bütün biokimyəvi reaksiyalar zülal təbiətli katalizatorların vasitəsilə baş verir. Orqanizmdə iştirak edən bioloji katalizatorlar zülallardan ibarətdir. Orqanizmdə katalizator rolunu oynayan fermentlərin növü 3000-dən artıqdır. Orqanizmdə baş verən biokatalitik reaksiyaları ən yüksək avadanlıqla təhiz olunmuş üzvi kimya laboratoriyasında belə aparmaq mümkün deyil. Lakin zülal təbiətli katalizatorlar bu reaksiyaların həm sürətli, həm də qısa vaxtda getməsinə səbəb olur.

2. Müdafiə funksiyası – Orqanizmdə yad cisimlərə qarşı mübarizəni zülallar aparır. Dəri orqanizmi temperatur və günəş şüasından qoruyur. Bu prosesi yerinə yetirən dəridə olan kollagen zülalıdır. Orqanizmə daxil olan bakteriyaların inkişafını ləngidən və onları parçalayaraq məhv edən zülallar daxili orqanların selikli qişasının müsinləridir. Dəridə γ -globulin tərkibli keratin zülalı müəyyən edilmişdir. Qanın laxtalanmasında iştirak edən fibrinogen, protrombin və digər zülallar orqanizmdə müdafiə funksiyasını daşıyırlar.

3. Nəqliyyat funksiyası – Orqanizmin həyat fəaliyyəti üçün onu qida maddələri ilə fasiləsiz təmin etmək lazımdır. Bu funksiyanı nəqliyyat zülalları həyata keçirir. Toxumanı oksigenlə təmin etmək və karbon qazını xaric etmək funksiyasını mürəkkəb quruluşlu hemoqlobin zülalı yerinə yetirir. Yağda həll olan maddələrin (yağların, lipidlərin, A, D, E, K və s. vitaminlərin) nəqlini lipoproteinlər təmin edir. Albuminlər yağ turşularını qaraciyərdən, bilirubinlər isə qaraciyərə daşıyırlar. Qan zərdabının digər bir zülalı seruloplazmin mis ionlarını qaraciyərdən hüceyrə orqanizmlərinə daşıyır. Transferrin dəmir ilə kompleks əmələ gətirərək müvafiq şəraitdə plazmaya keçirilməklə iliyə çatdırılması da zülalların nəqliyyat funksiyasına misaldır. Bundan başqa elektronəqliyyat funksiyası daşıyan zülallar da mövcuddur. Bura tənəffüs dövriyyəsinin mühüm komponentləri olan və tərkibində Fe və Cu elementləri saxlayan

sitoxrom sistemi (mürəkkəb zülallar) daxildir.

4. **Struktur-tikinti funksiyası** – İnsan bədəninin analizi göstərir ki, orqanizmin əsas hissəsini zülallar təşkil edir. Hüceyrə protoplazmasının əsasını zülallar təşkil edir. Zülallar lipidlərlə kompleks halında bütün hüceyrə membranlarının əsas tikinti materiallarıdır.

Cədvəl 1.3. İnsan bədəninin tərkibi

Üzvi maddələr	Kütlə (kq)	Ümumi kütləyə görə %-lə miqdarı
Zülal	14	19,6
Piy	10,5	14,7
Su	42	58,8
Qeyri-üzvi duzlar	3,5	4,8
Karbohidratlar	0,7	1
Nuklein turşuları	0,7	1

Cədvəl 1.3-dən göründüyü kimi insan bədənində olan üzvi maddələrdən ən çoxu (20 %-i) zülalların payına düşür. Dərinin 27 %, əzələnin 22 %, qaraciyərin 22 %, beyinin 11 %, sümüyün 20 %-ni zülallar təşkil edir. Orqanizmin struktur-tikinti zülallarına kollagen, keratin, elastik və s. aiddir.

5. **Enerci funksiyası** – Zülalın bir qramının son məhsullara parçalanması zamanı 4,1 kkal enerji ayrılır. Bu da zülalların orqanizmi enerji ilə təmin etməsini bir daha təsdiq edir.

6. **Hormonal funksiyası** – Orqanizmdə maddələr mübadiləsinin tənzimlənməsində bir sıra hormonal zülalların çox böyük rolu vardır. Hormonal zülallara oksitosin, vazopressin, somatostatin, insulin hormonların misal göstərmək olar.

7. **Qida funksiyası** – Bunu bəzən ehtiyat qida funksiyası kimi də başa düşmək olar. Orqanizmdə sərf olunan zülalların yerini doldurmaq üçün mütəmadi olaraq tərkibində zülallar olan qida maddələri daxil olmalıdır. İnsanın gündəlik zülallara tələbatı 80-100 qramdır. Bura süd kazeini, yumurta və süd albuminləri, buğda qluteini və bir çox bitki mənşəli zülallar daxildir.

8. **Hərəkət funksiyası** – Canlı təbiətdə mövcud olan bütün hərəkət formaları (əzələ hərəkətləri, sadə orqanizmlərdə qamçı və kiprikciklərin, hüceyrədə protoplazmanın və s. hərəkətlər) zülallar vasitəsilə baş verir.

9. **Dayaq funksiyası** – Vəterlər, oynaq birləşmələrinin və sümüklərin bir sıra maddələri, dırnaq və s. zülalları bu funksiyanı həyata keçirir.

10. **Reseptor funksiyası** – Bura oliqoproteinlər, lektinlər və s. bu kimi reseptor funksiyanı daşıyan zülallar aiddir. Bunlar hüceyrələrin bir-birini tapması, müxtəlif maddələrin birləşməsini təmin etməklə, mühüm biokimyəvi və fizioloji proseslərdə iştirak edirlər.

Zülalların bu və ya digər funksiyaları bütövlükdə orqanizmin yaşamasını təmin edir.

Kimyəvi analiz vasitəsilə zülalların element tərkibi müəyyən edilmişdir. Molekul kütləyə görə zülalların element tərkibi faizlə aşağıdakı kimidir:

- **Karbon – 50-54,4 %**
- **Hidrogen – 6,5-7,3 %**
- **Oksigen – 21,5-23,5 %**
- **Azot – 15-17 %**
- **Kükürd – 0,3-2,5 %**

Zülalların tərkibində həmçinin fosfor, yod, dəmir, silisium və başqa mikroelementlərin olduğu müəyyən edilmişdir.

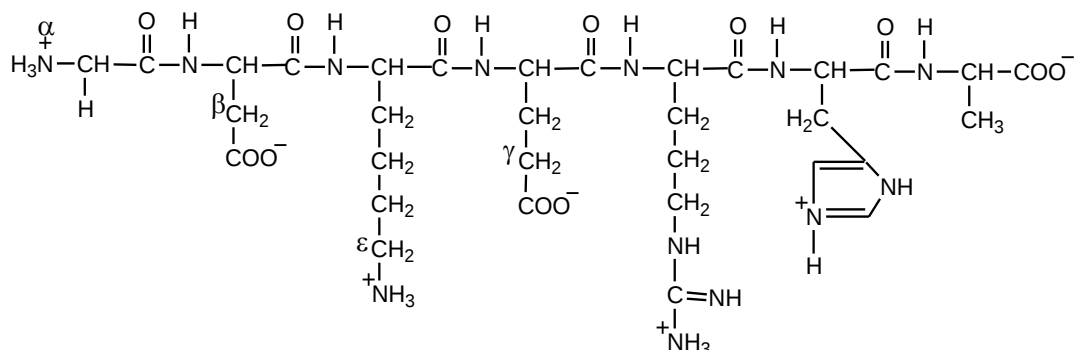
Zülalların molekul kütləsini müxtəlif üsullarla təyin etmək olar: krioskopik, osmometrik, sedimentasiya və s. Göstərilən metodlardan ən dəqiqi T.Svedberqin təklif etdiyi sedimentasiya üsuludur ki, bu da ultrasentrifiganın köməyi ilə həyata keçirilir. Bu metod molekul kütləsindən asılı olaraq zülalların müxtəlif sürətlə çökməsinə əsaslanır. Molekul kütləsi böyük olan zülallar sentrifiqada zəif sürətlə, molekul kütləsi kiçik olanlar isə yüksək sürətlə çökürlər.

Müxtəlif zülalların tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, onlar yüksək molekullu birləşmələrdir. Beləliklə, insulinin molekul kütləsi 5700, ribonukleazanın 12700, mioqlobinin

17000, hemoglobinin 6500, katalazanın 250000, ureazanın 480000, hemosianinin $5 \cdot 10^6$ - $6 \cdot 10^6$ malik olduğu dəqiqləşdirilmişdir.

Yüksək molekul kütləli zülal məhlulları kolloid xassəlidirlər.

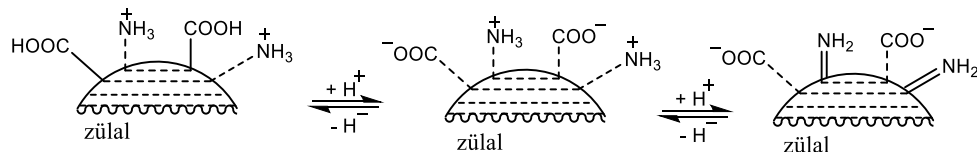
Zülallar amfoter elektrolitlərdir. Bu xassə zülalların kimyəvi quruluşunun öyrənilməsi zamanı onların molekullarında olan sərbəst amin (NH_2) və karboksil (COOH) qruplarının sulu məhlullarında dissosiasiyası nəticəsində NH_3^+ və COO^- ionlarının əmələ gəlməsi ilə izah olunur.



Göstərilən polipeptiddə zülal molekulunda dissosiasiya zamanı ionlar əmələ gətirə bilən funksional qruplu aminturşular verilmişdir. Bunlara α -amin və karboksil qruplu sonluğa malik qlisin və alanin, γ -karboksil qruplu qlutamin aminturşusu daxildir ki, bu da zülalların molekulunda mənfi yükü yaradır. ϵ -Amin qruplu lizin, qvanidin qruplu arqinin, halqasında azot olan histidin isə zülallarda müsbət yükü əmələ gətirirlər.

Beləliklə, zülallar həm turşu, həm də əsasi xassələr göstərir. Bu da onların amfoterliliyini, yəni amfion xassəli olduğunu göstərir. Zülallara amfionlar da deyilir.

Zülalların molekulları elektrik sahəsində ümumi yükün qiymətindən asılı olaraq katoda və anoda doğru hərəkət edirlər.



Turşu mühit $\text{pH} < 7$

Yüklərin cəmi müsbətdir

Katoda doğru hərəkət

İzoelektrik
 $\text{pH} = 7$

Yüklərin
sıfırdır

Elektrik
sahəsində
istiqamətlənmə
olmur

nöqtə

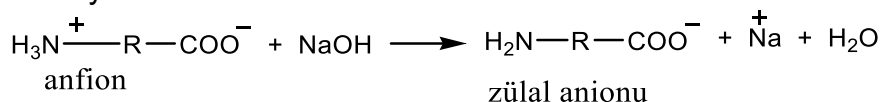
cəmi

Qələvi
 $\text{pH} > 7$

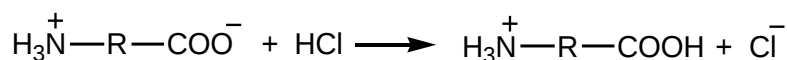
Yüklərin cəmi
mənfidir

Anoda
doğru
hərəkət

Qələvi məhlulunda zülal molekulunu mənfi yüklənərək aniona çevrilir. NaOH -ın təsirindən NH_3^+ ionundan H^+ ionu ayrılır.



Turşu məhlulunda zülal molekulunu H^+ ionu birləşdirərək kationa çevrilir. HCl -un dissosiasiyası nəticəsində ayrılan H^+ ionu zülal molekulundakı COO^- ionu ilə birləşərək turşu qrupuna çevrilir.



Beləliklə, zülalın kation və ya anionluğunu müəyyən edən faktor reaksiya mühitidir. Reaksiya mühiti isə hidrogen ionlarının qatılığından aslıdır və pH ilə göstərilir.

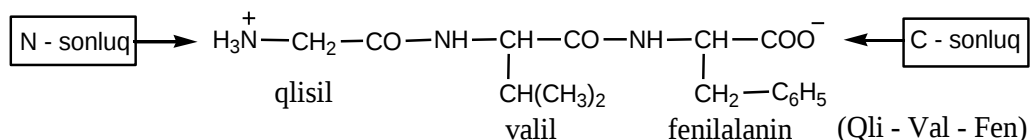
Əgər, $\text{pH} = 7$ olarsa, onda mənfi və müsbət yüklərin sayı qiymətcə bərabər, bu zaman

molekulun yükü sıfır olar və zülal molekulları elektrik sahəsində istiqamətlənmirlər. Bu halda zülal davamsız vəziyyətdə olur. pH-ın turşu və ya qələvi reaksiyası istiqamətində dəyişməsi, zülalın çökməsinə səbəb olur. Zülalların izoelektrik nöqtəsini pH-ın qiyməti müəyyənləşdirir. Əksər təbii zülalların izoelektrik nöqtəsi zəif turşu (pH=4,8-5,4) mühitində olması onların tərkibinin əsasən amindikarbon turşularından ibarət olduğunu göstərir.

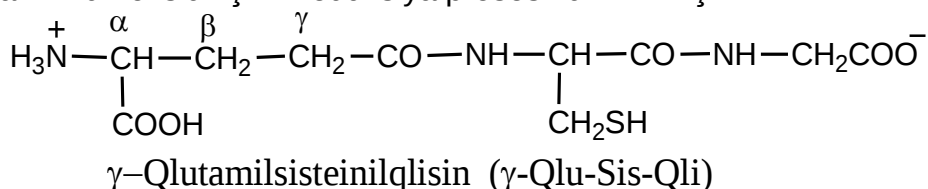
Zülalların amfoterliyi – elektroferez üsulu ilə onları fraksiyalara ayıraraq müxtəlif xəstəliyin diaqnostikasına xidmət edir. Eyni zamanda qanın bufer funksiyasının əsasını təşkil edir.

VII.2. 1. Zülalların nomenklaturası və təsnifatı.

Zülallara nisbətən peptidləri daha asan tədqiq etmək olur. Peptidlərin adlandırılması N-sonluqdan başlayaraq aminturşu qalıqlarının ardıcılığına –il sonluğu əlavə etməklə C-sonluqlu axırncı amin turşu qrupu saxlanılmasına əsaslanır. Başqa sözlə, öz (COOH) karboksil qrupu ilə peptid rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edən α-aminturşunun adına –il sonluğu əlavə olunur. Məsələn: alanil, valil, sisteinil və s.



Orqanizmin bütün toxumalarında qlutation tripeptidi var. Bu tripeptidin tərkibinə sistein daxildir və orqanizmdə oksidləşmə-reduksiya prosesində aktiv iştirak edir.



Kimyəvi tərkibinə görə zülallar iki qrupa bölünürlər:

1. **Sadə zülallar.** Molekulları yalnız aminturşu qalıqlarından ibarət olan zülallardır. Bura protaminlər, histonlar, albuminlər, qlobulinlər, qlütelinlər, prolaminlər, proteinoidlər və s. daxildir. Bunlara proteinlər deyilir.

2. **Mürəkkəb zülallar.** Molekullarında zülallarla yanaşı olaraq, qeyri-zülal hissəcikli prostetik qruplar (fosfo-, xromo-, nukleo-, qliko-, lipo- və metaloproteinlər) olan zülallardır. Bunlara protoidlər deyilir.

Zülalların birincili quruluşu.

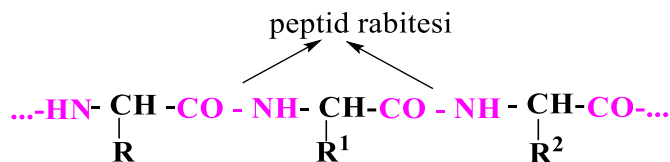
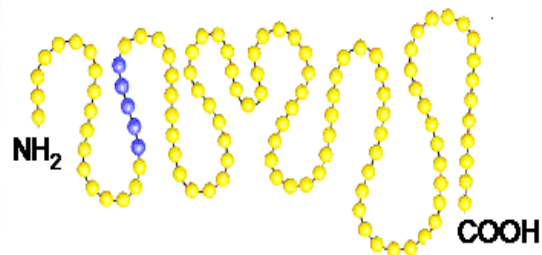
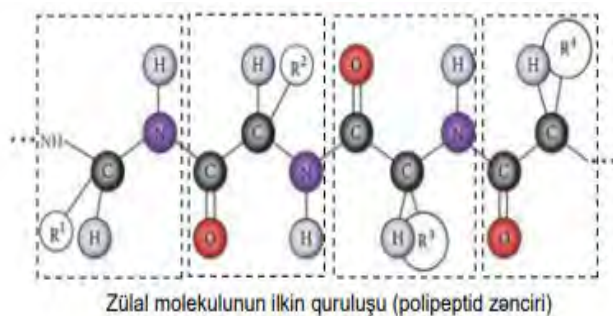
Bütün zülallar birincili (ilkin) quruluşlarına görə bir-birindən fərqlənirlər. Hər bir zülal molekulu özünə məxsus aminturşu ardıcılığına malikdir. Aminturşu ardıcılığının dəyişməsi yeni zülal molekulunun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Buna görə də təbiətdə çoxlu sayda zülal növü vardır.

Bu baxımdan uzun illər alimlər üçün zülal molekullarında aminturşu qalıqlarının ardıcılığının öyrənilməsi çətin və çox vacib məsələlərdən biri olmuşdur.

Aminturşu ardıcılığı fiziki, kimyəvi və bioloji üsullarla təyin edilir.

Zülalların polipeptid zənciri bir tərəfdən sərbəst α-aminqrupu saxlayan (N-sonluqlu qalıq), digər tərəfdən isə sərbəst karboksil qrupu saxlayan (C-sonluqlu qalıq) aminturşu qalığından təşkil olunmuşdur. Zülallarda aminturşu qalıqlarının ardıcılığının təyini prosesində N- və C-sonluqlu qalıqların analizi əsas şərtlərdən biri hesab olunur. Bu da ilkin proses zamanı tədqiq olunan preparatın homogenlik dərəcəsini və zülal molekulunu əmələ gətirən polipeptid zəncirinin sayını müəyyən etməyə imkan verir. Sonrakı mərhələlərdə isə N-sonluqlu aminturşu qalığının analizinin köməyi ilə peptid fraqmentlərinə parçalanma prosesinə nəzarət olunur.

Polipeptid zəncirində aminturşu qalıqlarının düzülüş ardıcılığı zülalın **ilkin quruluşu** adlanır. Məsələn, aşağıdakı zülalın ilkin quruluşu onu təşkil edən aminturşu qalıqlarının məhz R₁-R₂-R₃-R₄... ardıcılığı ilə müəyyən olunur.

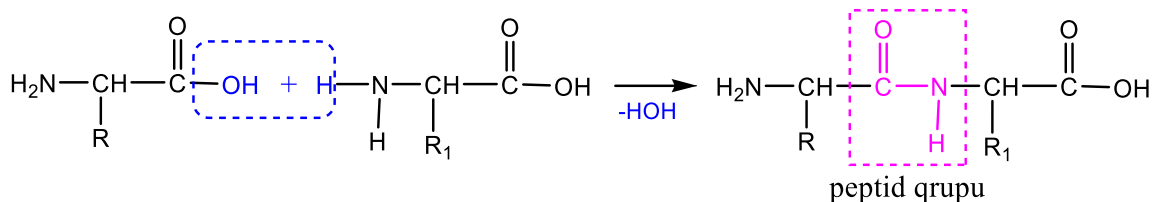


Peptidlər zülallara nisbətən daha asan fiziki-kimyəvi analiz olunurlar. Zülal molekulalarında aminturşu qalıqları çox olduğundan onların ardıcılığını öyrənmək də çətin olur. Bu çətinliyi nisbətən asanlaşdırmaq üçün irimolekullu zülalları daha kiçik hissələrə parçalayır və alınan hissələrin hər birində aminturşu ardıcılığı öyrənilir. Zülalları daha kiçik hissələrə parçalamaq üçün seçiciliyi məlum olan müxtəlif fermentlərlə hidroliz edirlər.

Zülalları hidrolizə uğradan fermentlərə peptidazalar deyilir. Peptidazaların xarakterindən asılı olaraq zülallar müxtəlif aminturşu qalığı olan yerdən hidrolizə uğrayaraq daha kiçik molekululu polipeptidlərə parçalanırlar. Bu proses fermentlərin seçiciliyi adlanır.

VII.2. 2. Peptid rabitəsi.

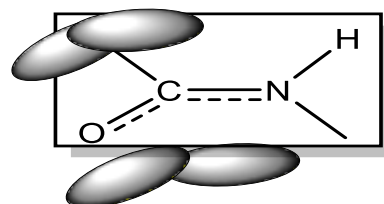
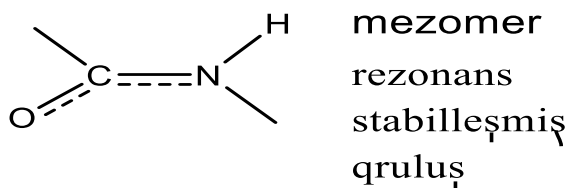
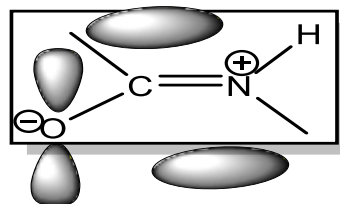
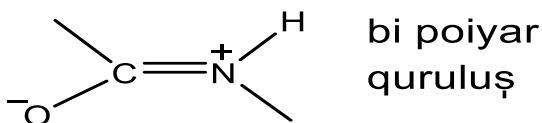
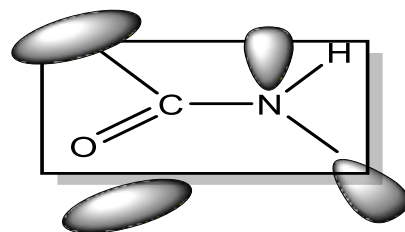
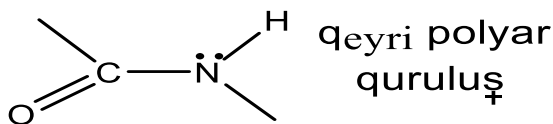
Zülal və peptidlərin əsas quruluş vahidi peptid rabitəsidir. Bu rabitə α-aminturşulardakı amin (NH₂) və karboksil (-COOH) qruplarından bir molekul suyun ayrılması nəticəsində əmələ gəlir.



–CO–NH– qrupuna amid və C atomu ilə N- atomu arasında yaranan rabitəyə isə amid rabitəsi də deyilir. Müasir elmi baxışlara əsasən zülallarda peptid rabitəsi praktiki olaraq müstəvi xarakterlidir (adi şəraitdə 5-dən 10⁰-yə qədər müstəvidən kənarlaşma nəzərə alınmır).

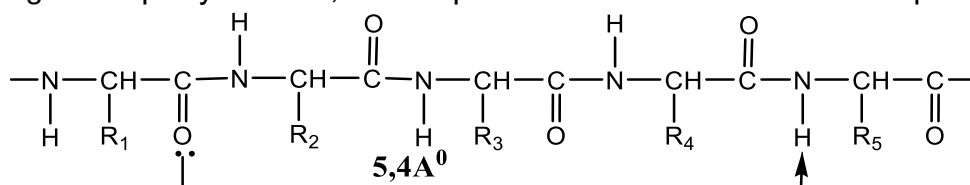
Peptid (amid) qrupunun –CO–NH– tərkibindəki karbon atomu sp²- hibrid vəziyyətindədir.

Azot atomunun bölünməmiş cüt elektronları C=O rabitəsindəki π-elektronları ilə qoşularaq mezomer effekti hesabına peptid rabitəsini rezonans stabilləşdirir. Bununla da peptid qrupunda üçmərkəzli σ, π- qoşulmuş sistem yaranır. Bu sistemdə elektron buludları elektromənfililiyi nisbətən çox olan oksigen atomuna doğru sıxlaşır. C, O, N atomları qoşulmuş sistem yaradaraq, bir müstəvidə yerləşir.



Beləliklə, **zülalın birincili** quruluşunun öyrənilməsinin strategiyası onun aminturşu tərkibinin və molekul kütləsinin təyini. Hər bir zülalın özünəməxsus aminturşu ardıcılığı vardır. Bu ardıcılığa zülalların birincili (ilkin) quruluşu deyilir. Aminturşu ardıcılığının dəyişməsi yeni izomerlərin yaranmasına, xassənin dəyişməsinə və başqa zülal növünün əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Zülalın ikincili quruluşu polipeptid zəncirinin fəzadə yerləşməsinin ardıcılığını göstərir. Bu quruluş peptid qrupları arasında (CO- və NH- qrupları) hidrogen əlaqəsinin yaranması hesabına əmələ gəlir. Bu cür hidrogen rabitəsi peptid zəncirinin fəzadə yerləşmə ardıcılığını stabilləşdirir. Bu da ikincili quruluşun əsas elementi hesab olunur. İkincili quruluş peptid zəncirində bir-biri ilə fəzadə yaxın yerləşmiş hər bir karbonil qrupu zəncir üzrə dördüncü NH qrupu ilə hidrogen əlaqəsi yaradır ki, bu da spiral formalı zülallarda təxminən paralel olurlar.

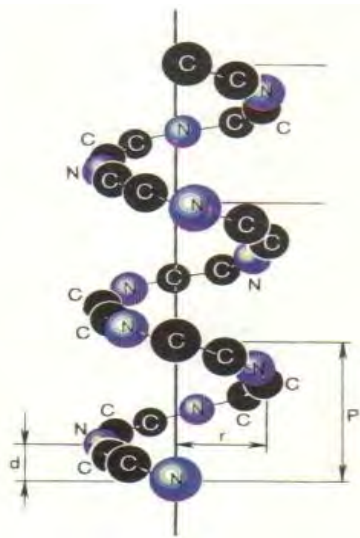


İkincili quruluş α -spiral, β -bükülmüş (qatlanmış) quruluş və kallogen spiral olaraq üç növə bölünür.

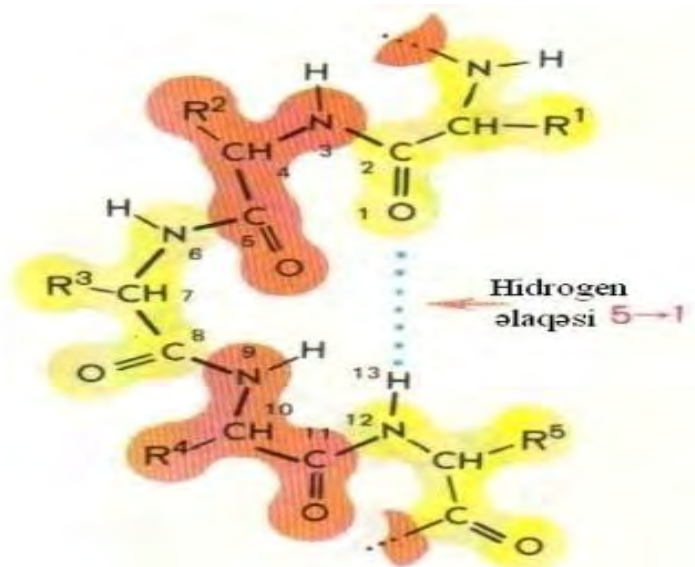
İkincili quruluşun ən çox geniş yayılmış elementi α -spiral formadır.

L.Polinq və R.Kori bəsit rabitələr ətrafında sərbəst fırlanmanın növlərini nəzərə alaraq müəyyən hesablamalar aparmış (1951-ci ildə) və belə nəticəyə gəlmişlər ki, polipeptid zəncirlərinin fəzadə yerləşməsinin ən stabil konfigurasiyası sağa burulan spiralvari formadır. Buna da α -spiral forma adlandırmışdılar.

α -Spiralı hər hansı bir silindirdə burulan zəncir kimi təsəvvür etmək lazımdır. Bu zəncirin hər bir burumunda 3,6 aminturşu qalığı olur. Hidrogen əlaqəsi ilə qapanan burumda atomların sayı 13, spiralın diametri $\sim 0,5$ nm, onun hər addımı $\sim 0,54$ nm, aminturşu qalığının oxı qarşı proyeksiyası $\sim 0,15$ nm-dir.



α - spiral forma



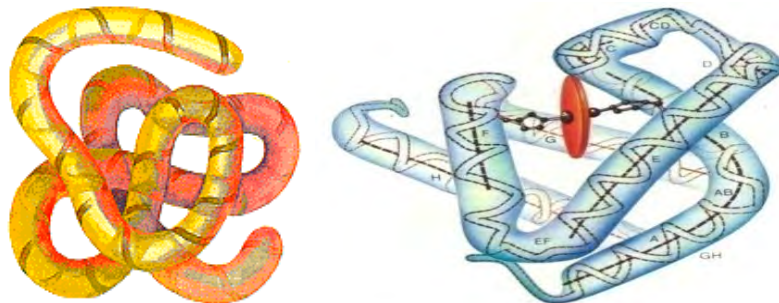
Molekulların hidrogen əlaqəsi ilə qapanan 3,6₁₃ – spiral burumu.

Təbii zülallarda yalnız sağ α -spiral müşahidə edilir. Burada aminturşuların yan radikalları kənara yönəlmiş və oxa nisbətən müxtəlif tərəflərdə yerləşir.

Peptid zəncirinin burularaq belə bir konfigurasiya yaratmasına səbəb zülal molekulundakı müxtəlif peptid qrupları arasında yaranan molekul daxili hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsidir. Zülal molekulunda çox miqdarda belə hidrogen əlaqələri α -spiralın oxuna paralel yerləşir və zənciri burulmuş vəziyyətdə saxlayır. Müəyyən olunmuşdur ki, hər beşinci aminturşu qalığındakı azot atomu yanında hidrogen atomu olmalıdır. Əsk halda hidrogen rabitəsi yaranmır və deməli həmin yerdə spirallaşma, yəni zəncirin burulması baş vermir (məsələn, prolin aminturşu qalığında). Buna görə də zülal molekulları tam spirallaşmır və müxtəlif zülallarda spirallaşma faizi fərqli olur. Məsələn, mioqlobin molekulunun 75 %, α -keratinin 100 %, hemoqlobinin 74 %, albumin 50 %-i spirallaşmış olur. Bəzi zülallar da vardır ki, onlarda α -spiral olmur (müxtəlif zəhərli ilan və əqrəb neyrotoksinlərində). Ribonukleaza A və ximotripsin fermentlərində α -spiral müvafiq olaraq 17 və 8 % miqdarda olur.

Qeyri-polyar radikallar α -spiralın bir tərəfində qruplaşdıqda, qeyri-polyar qövs əmələ gətirirlər ki, bu da müxtəlif spiral sahələrinin yaranması üçün imkan yaradır.

Zülalın üçüncü quruluşu – bütövlükdə polipeptid zəncirinin, amorf və nizamlı sahələrin, tək zəncirin ayrı-ayrı aminturşularının məkanda qayda ilə yerləşməsi, radikalların tipi və konformasiyasından asılı olaraq əlaqələr əmələ gətirməsi şərtlə formalaşan quruluşdur. Üçüncü quruluş zülal molekulunun forması ilə bilavasitə bağlıdır. Bu quruluş müxtəlif formalarda – küre formasından xətti formaya qədər mövcud ola bilər. Bura zülalın həmi, forması, polipeptid zənciri sahələrinin qarşılıqlı yerləşmə qaydası haqqında məlumatın mövcudluğu da aiddir.

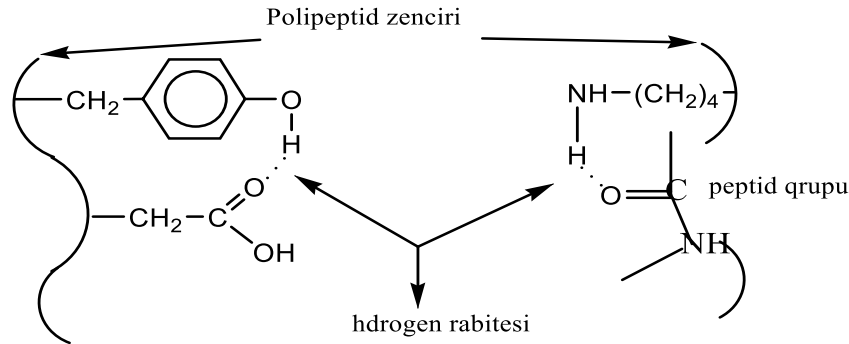


Zülalın üçüncü quruluşu

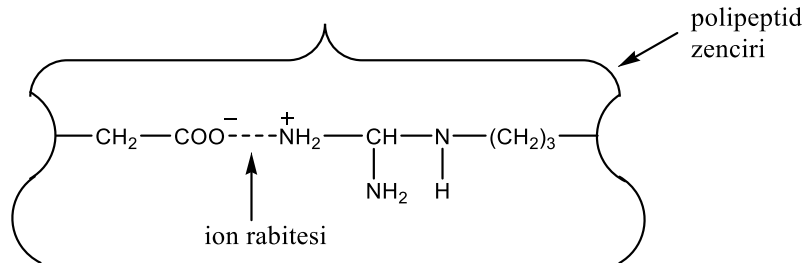
Peptid zənciri müxtəlif yerlərdən qatlanır və bu zaman zəncirdə bir-birindən uzaqda yerləşən radikallar fəzada yaxınlaşaraq qarşılıqlı təsirdə olur. Nəticədə zəncir müəyyən fəza quruluşu alır. Bu zülalların üçüncü quruluşu adlanır.

Üçüncü quruluşun yaranmasında hidrogen rabitəsilə yanaşı elektrostatik, hidrofob qarşılıqlı təsir və disulfid rabitələri də əsas rol oynayırlar. Bu rabitələrin əmələ gəlməsində funksional qruplar, peptid qrupları, ionogen və qeyri-polyar rabitələr iştirak edirlər.

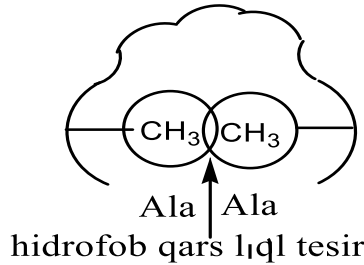
Aminturşu qalıqlarındakı funksional qruplar həm öz aralarında, həm də peptid qrupları ilə hidrogen rabitəsi əmələ gətirə bilirlər.



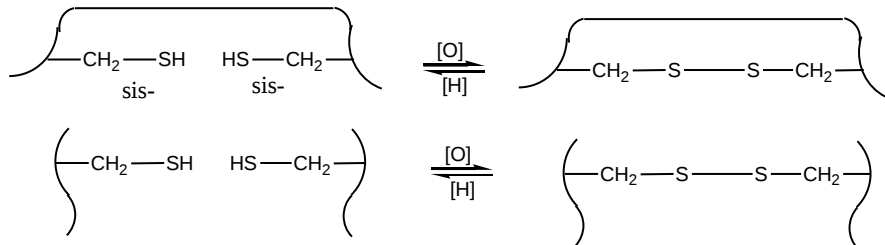
İon rabitəsi polipeptidin yan zəncirində karboksil və amin qrupları saxlayan aminturşuların hesabına yaranır. Asparagen və qlutamin turşuları molekulunda əlavə olaraq karboksil, lizin və arginin isə amin qrupu saxladığından zülalda onlar arasında ion rabitəsi əmələ gəlir. Bu cür qruplara ionogen qruplar deyilir.



Aminturşu qalıqlarındakı qeyri-polyar radikallar Van-der-vaals qüvvə ilə bir-birinə yaxınlaşması nəticəsində hidrofob təsir yaranır. Qlobulyar zülallarda hidrofob qruplar qlobulun daxilində, polyar qruplar isə xarici səthində yerləşir. Hidrofob hissələr həmişə sudan uzaqlaşmağa çalışırlar və bu da zülalın bükülməsinə səbəb olur.



Üçüncü quruluşun yaranmasında ən böyük əhəmiyyət kəsb edən kovalent disulfid rabitəsidir. Bu rabitə eyni və ya müxtəlif zülal zəncirində yerləşən sistein qalıqları arasında yaranır:



Disulfid rabitəsi bir çox zülallarda müəyyən olunmuşdur. Məsələn: oksitosin, vazopresin, insulin, lizosim və s. Keratinin (tük və yun zülalı) tərkibində daha çox sistein qalıqları olduğu üçün o oksidləşdirici mühitində disulfid rabitəsi əmələ gətirir.

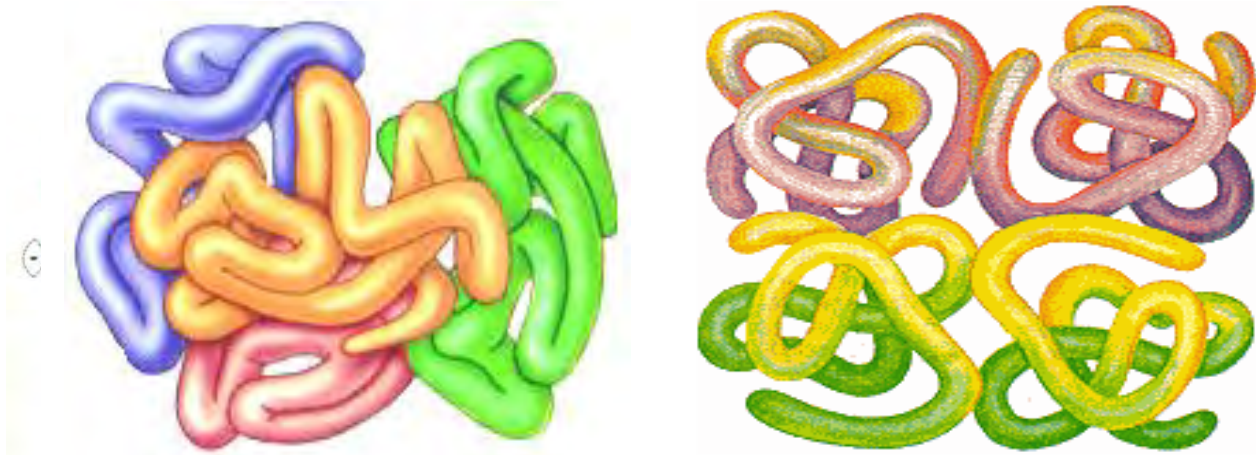
Zülalların üçüncü quruluşunu yalnız rentgenoqrafik üsul ilə müəyyənləşdirmək olur. Bunun üçün zülalın monokristalı alınır sonra isə analiz olunur. Lakin bəzi zülalların hələ də quruluşu müəyyən olunmamışdır. Buna səbəb onların monokristallarının alınmasının hələlik

mümkün olmamasıdır.

Rentgenoqrafik üsulla ilk dəfə (1965) lizosim fermentinin quruluşu tədqiq edilmişdir. Lizosim yumurta zülalında, insanların gözyaşda çoxluq təşkil edir. Onun makromolekulunda 129 aminturşu qalığı var. Molekul kütləsi 14600-dür. Zəncirində dörd disulfid rabitəsi yerləşir. Lizosim qlobulyar zülallara aiddir.

Zülalların dördüncülü quruluşu. Buraya qeyri-kovalent birləşmiş iki və daha çox polipeptid zəncirlərindən ibarət zülallar daxildir. Bir neçə müxtəlif polipeptid zənciri bir-birilə birləşərək daha mürəkkəb quruluş əmələ gətirirlər. Bu mürəkkəb tərkibə komplekslər və ya aqreqatlar deyilir. Bu zaman hər bir zəncir ayrı-ayrılıqda öz birincili, ikincili və üçüncülü quruluşlarını saxlayır və kompleksin quruluş vahidi funksiyasını daşıyır. Nəticədə kompleks daha mürəkkəb fəza quruluşuna malik olur. Bu cür quruluşa zülalların dördüncülü quruluşu deyilir.

Zülalın dördüncü quruluşu (α_2 , β_2 - tipli)

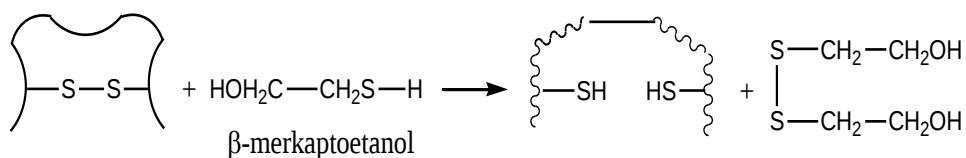


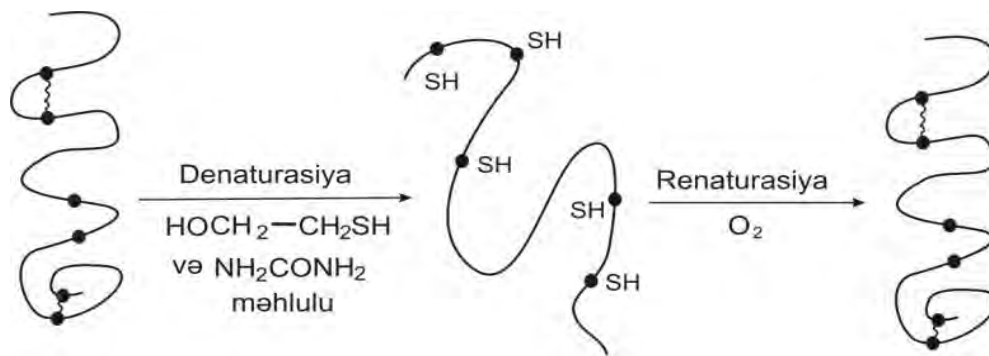
Quruluş vahidləri arasında əmələ gələn hidrogen rabitələri və hidrofob qarşılıqlı təsiri nəticəsində dördüncü quruluş yaranır.

Qanın nəqliyyat zülalı olan hemoqlobinin dördüncülü quruluşu dörd polipeptid zəncirindən ibarətdir. Bunlardan ikisi α - spiral zəncir, ikisi isə β - spiral zəncirli zülallardır ($\alpha_2 \beta_2$) α - zəncirin hər biri 141, β - zəncirin hər biri isə 146 aminturşu qalıqından ibarətdir. Hemoqlobin qlobulyar zülallara aiddir. Onun molekul kütləsi 68000 D, dörd subvahidlərdən hər birinin MK-sı 17000 D-yə bərabərdir.

Zülalların təbii makroquruluşunun dağılmasına **denaturasiya** deyilir. Denaturasiya zamanı zülalın ilkin quruluşu qalır. Denaturasiya temperaturun, mühitin turşuluğu və əsaslığı, ultrabənövşəyi şüanın, rentgen şüalarının təsiri nəticəsində baş verir. Denaturasiya zamanı zülal molekulundakı hidrogen rabitəsi, disulfid əlaqəsi və hidrofob qarşılıqlı təsir dağılaraq quruluş dəyişikliyi baş verir. Bunu yumurtanın bişirilməsi zamanı müşahidə etmək olar. Dematurasiya bəzən dönər olurlar, buna renaturasiya deyilir.

Denaturasiya zamanı hidrogen rabitələri karbamidin, hidrofob qarşılıqlı təsir səthi-aktiv maddələrin, disulfid rabitəsi isə reduksiyaedijilərin (β - merkaptetanol) təsirindən dağılır.





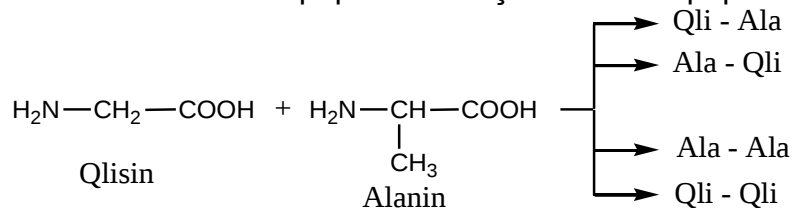
VII.2. 3. Peptid və zülal sintezi.

Peptid sintezi – kimyəvi üsullar vasitəsilə aminturşuların birləşərək peptid zəncirinin qurulması deməkdir. Bu zaman molekulunda 40-45 aminturşu olan peptidlər və bəzən də kiçik molekul zülallar da sintez etmək olur.

Peptid sintezinin köməyi ilə təbii peptid – zülali maddələrin quruluşunu sübut etmək olur. Sintetik peptidlər funksional-quruluş analizi zamanı çox geniş istifadə olunur. Kimyəvi üsulların köməyi ilə bioloji aktiv peptidlərin analoqlarını sintez etmək olur. Peptid sintezi üsullarından istifadə edərək təbabətdə və kənd təsərrüfatında geniş praktiki əhəmiyyətli olan dərman maddələri alınır.

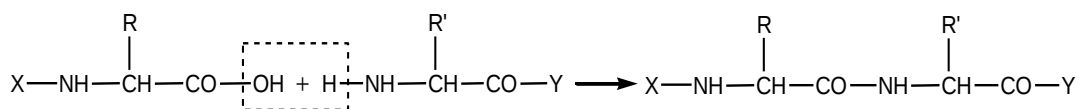
Lakin zülalların quruluşu və aminturşu qalıqlarının ardıcılığı göstərir ki, yüzlərlə aminturşudan ibarət peptid və zülal sintez etmək nə qədər çətinidir.

Peptid makromolekullarının sintezinin çətinliyi aminturşu ardıcılığının düzgün təyini ilə bağlıdır. Ən sadə halda iki bifunksional qruplu aminturşudan dörd dipeptid əmələ gəlir.

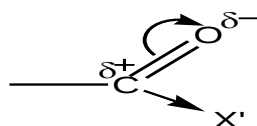


Üç aminturşu qalığından altı tripeptid, dördədən 24 tetrapeptid, 20-dən 10^{14} polipeptid alınır. Bu da zülal və peptidlərin mürəkkəb quruluşa malik xassələrinin olmasını göstərir. Bu çətinliklərə baxmayaraq uzun müddətli tədqiqatlar nəticəsində peptid sintezinin strategiyası işlənib hazırlanmışdır. Bu strategiya aminturşularda olan funksional qruplardan birinin müdafiəsi (qorunması), digərinin isə aktivləşməsinə əsaslanır. Aktivləşmiş funksional qrup amid rabitəsi əmələ gətirməlidir. Yəni aminturşulardan birinin karboksil qrupu, digər aminturşunun amin qrupu ilə peptid əlaqəsi yaratmalıdır.

Peptid rabitəsinin əmələ gəlməsi. Peptid rabitəsi kondensləşmə reaksiyası ilə suyun ayrılmasına əsaslanır. Bunu ümumi halda aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Bu reaksiyanın mümkünlüyünü, yüksək sürətini və sona tam getməsinə təmin etmək üçün karboksil qrupunu aktivləşdirmək lazımdır. Bu cür «aktivləşmə» karboksil qrupunun ($\text{C}^{\delta+}$) karbonun elektrofilliyini artırmalıdır:



Göründüyü kimi bu zaman aktivləşmənin effektivliyini X' qrupu müəyyən edir. Buna görə

də X' qrupunun təbiətindən asılı olaraq kondensləşmə metodları fərqlənilir. Bütün zülallar optiki aktivdirlər. Onların əksəriyyəti polyarizasiyaya müstəvisini sola fırladandır.

VII.2. 4. Fiziki xassələri.

Həll olmasına və izoelektrik nöqtənin vəziyyətinə görə proteinlər fibrilyar (suda həll olmayan) və qlobulyar (suda, turşu, əsas və duzların suda məhlullarında həll olan) zülallar kimi iki qrupa bölünür. Fibrilyar zülalların molekulları xətti quruluşlu olub lif əmələ gətirməyə meyllidir. Çoxsaylı hidrogen və digər rabitələrin təsiri ilə onlarda molekullarası qüvvələr güclüdür. Həllolma üçün həmin qüvvələrin qırılması lazım gəldiyindən fibrilyar zülallar suda həll olmur.

Qlobulyar zülalların molekulları çox vaxt formaca şara oxşar yumaq kimidir. Bu zülallarda hidrogen rabitələri molekul daxili əmələ gəldiyindən ayrı-ayrı molekulların toxunma səthi kiçik olur. Odur ki, qlobulyar zülallarda molekullarası qüvvələr zəif olduğundan onlar suda həll olur. Zülal molekullarının quruluş xüsusiyyətləri nəinki həllolmanı, eləcə də orqanizmdə onların yerinə yetirdiyi funksiyaları müəyyən edir. Suda həll olmamaq xüsusiyyətinə görə fibrilyar zülallar heyvan hüceyrələrinə əsas tikinti materialı kimi xidmət edir. Qlobulyar zülallar isə mütəhərriqliyi və deməli həll olmaqlıq tələb edən həyati proseslərin mühafizəsi və tənzimlənməsi ilə əlaqədar funksiyaları yerinə yetirir.

VII.2.5. Zülalların tərkibi.

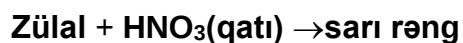
Zülali maddələrin quruluş və funksiyalarının müxtəliliyinə baxmayaraq onların element tərkibi az fərqlənir: C (51-53%); O (21,5-23,5%), N (16,8-18,4%); H (6,5-7,3%); S (0,3-2,5%). Bəzi proteidlərin tərkibinə az miqdarda bəzi metallar (Fe, Cu), fosfor, selen və s. daxildir.

Zülalların xarakterik kimyəvi xassələri onların hidrolizə uğraması, denaturasiyası və rəngli reaksiyalar verməsi ilə əlaqədardır. Zülalların hidrolizi ilə təxminən 20 müxtəlif amin turşu alınmışdır.

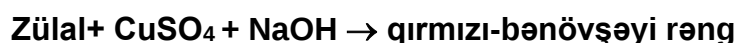
Hidroliz. Zülalları turş və ya qələvi mühitdə qızdırdıqda onların hidrolizi baş verir. Hidrolizin son məhsulları α -aminturşulardır. Canlı orqanizmlərdə hidroliz fermentlərin təsirindən baş verir. (bax aminturşuların alınmasına)

Zülallar bir neçə rəng reaksiyalarına malikdir.

1. Ksantoprotein reaksiyası. Zülallar **qatı nitrat turşusu** ilə aromatik nitrobirləşmələr üçün xarakter olan **sarı rəng** əmələ gətirirlər. Uyğun olaraq bu reaksiya zülalın tərkibində aromatik (o cümlədən benzol) həlqənin olduğunu göstərir (fenilalanin, tirozin və s. aminturşuların tərkibində benzol həlqəsi var).



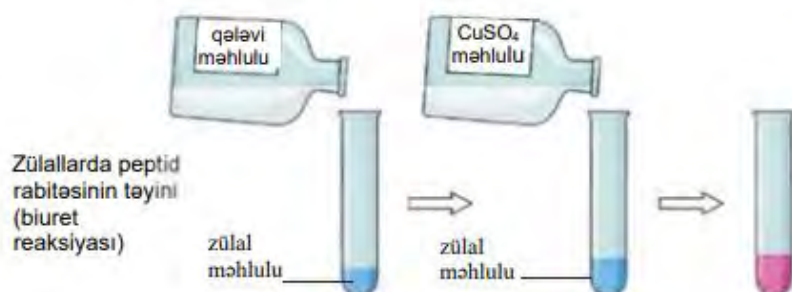
2. Biuret reaksiyası-zülal məhluluna mis(II) sulfat məhlulu, sonra isə NaOH məhlulu əlavə etsək, məhlul qırmızı-bənövşəyi qəngə boyanır. Bu peptid rabitəsi (-NH-CO-) üçün keyfiyyət reaksiyasıdır. Zülallar **zəif qələvi mühitdə CuSO₄ ilə** bir neçə peptid rabitəsi olan birləşmələr üçün xarakter olan **qırmızı-bənövşəyi rəng** əmələ gətirirlər. Bu zaman mis Cu²⁺ ionu ilə zülal (polipeptid) arasında kompleks birləşmə əmələ gəlir. Bu reaksiya sübut edir ki, zülalların tərkibində bir neçə peptid rabitəsi var, yəni, onlar polipeptidirlər.



3. Millon reaksiyası- zülal məhlulu qurquşun(II) nitrat və HNO₃ ilə qırmızı rəng verir.

4.Sulfhidril reaksiyası-zülal məhluluna qurquşun(II)-asetat,sonra isə qələvu baş verir.məhlulu əlavə edib qızdırsaq, qara rəngli çöküntü əmələ gəlir. Bu, zülalın tərkibindəki kükürdlə qurquşunun qara rəngli PbS əmələ gətirməsi nəticəsində olur.

Zülalların təyini onların xarakterik rəngli reaksiyalar verməsinə və güclü qızdırıldıqda yanmış lələk iynin çıxmasına əsaslanır. Məsələn, zülallara qələvi mühitdə bir neçə damcı mis(II) sulfat məhlulu ilə təsir etdikdə məhlul qırmızı-bənövşəyi rəngə boyanır. Bu reaksiya (biuret reaksiyası adlanır) birləşmədə peptid rabitəsinin olmasını sübut edir.



b)

c) Sistein (sistin) reaksiyası.Zülala zəif qələvi mühitdə həll olan **qurğuşun(II) duzları** ilə (məs., qurğuşun(II)asetat) təsir etdikdə qurğuşu(II) sulfidin əmələ gəlməsi nəticəsində **qara rəng** alınır. Bu reaksiya zülalın tərkibində kükürdün olduğunu sübut edir.



4. Yanma. Zülallar N_2 , CO_2 , H_2O və bir neçə başqa maddələr əmələ gəlməklə yanırırlar. Bu zaman yanan lələk iyi müşahidə olunur.

Zülalların əhəmiyyəti

Zülallar canlı orqanizmin xarakterik əlamətlərini və funksiyalarını – boyatmanı, hərəkət, hissiyyat orqanlarının fəaliyyətini, xəstəliklərin təbiətini, immuniteti və s-ni tənzimləyir. Qidada zülalların çatışmazlığı ciddi xəstəliklərə səbəb olur. Sənayedə zülallardan təbii liflər (ipək, yun), dəri, plastik kütlələr və yapışqan şəklində istifadə edilir. Hazırda bir çox zülali maddələr, məsələn, hormonlar və fermentlər mikroorqanizmlərin köməyi ilə biotexnoloji üsullarla alınır.

VII.2. 6. ƏLAVƏ:

Zülal və aminlərin rəngli reaksiyası. (İŞ №1)

Peptid rabitəsinin biuret reaksiyası. Piotrovski reaksiyası.

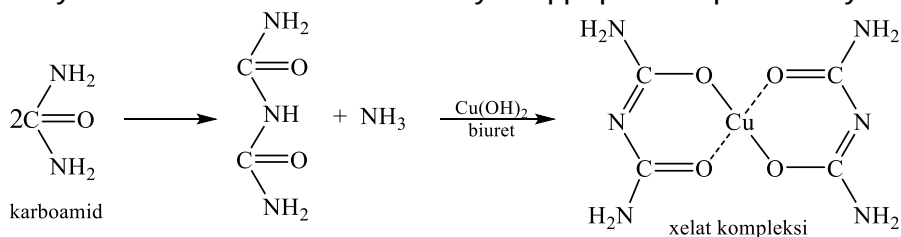
İşin gedişi: Zülalın 5 damla suda məhlulu götürülərək üzərinə 3 damla 10%-li NaOH məhlulu və 1 damla 1%-li CuSO_4 məhlulu əlavə edilərək qarışdırılır. Bu zaman məhlulun rəngi göy-bənövşəyi rəngə çevrilir.

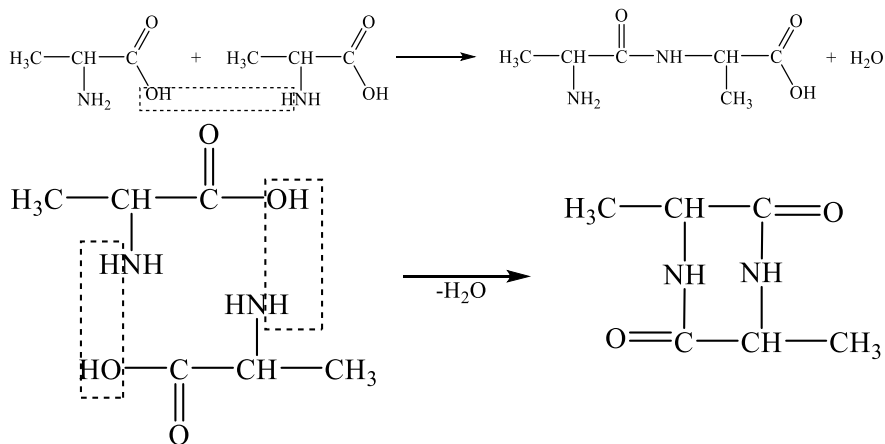
Reaktivlər1. 1%-li yumurta ağının məhlulu (1 qr),Yumurta ağını 99 ml suda həll etməli;

2. 10%-li NaOH məhlulu; 3. 1%-li CuSO_4 məhlulu;

Ləvazimatlara) a) Ştativə bağlanmış sınaq şüşəsi, b) Damcı qığı və ya pipetka.

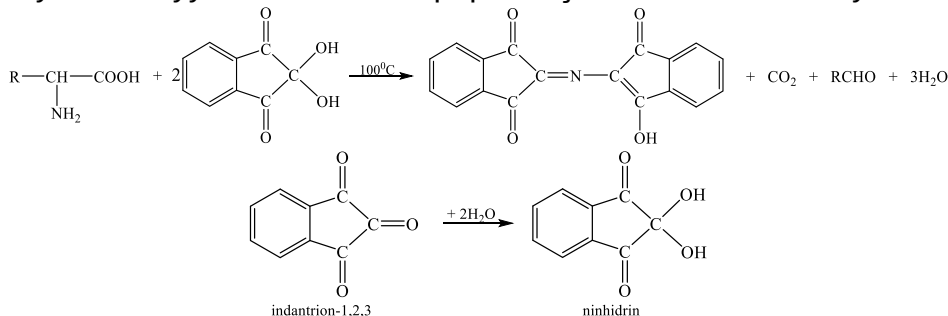
Biuret reaksiyası tərkibində 2-dən az olmayaraq peptid əlaqəsi saxlayan maddə verir.





Ninhidrin reaksiyası. (İŞ №2)

Bu reaksiya 2-vəziyyətdə olan amin qrupları üçün xarakterik reaksiyadır.

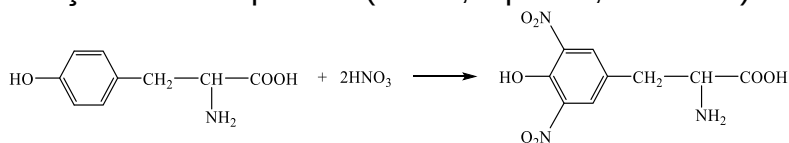


İşin gedişi: 5 damla 1%-li zülal məhlulunun üzərinə 5 damla 0,1%-li ninhidrinin suda məhlulu əlavə edilir və 1-2 dəqiqə qaynadılır. Məhlul çəhrayı-bənövşəyi və yaxud göy-bənövşəyi rəngə boyanır. Bu reaksiya nəticəsində bir neçə amin turşuları alınır.

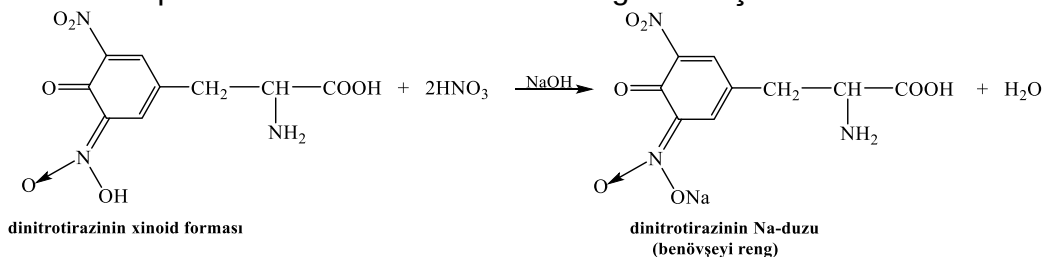
Ədəbiyyat: O.D.Kuşmanova, Q.M.İvçenko. Rukovodstva k praktičeskim zanətiəm bioloqičeskiy ximii. 1974 q, 423 str.

Ksantoprotein reaksiyası. (№3)

Bu reaksiya tsiklik amin turşularında tətbiq olunur. Öz tərkibində benzol həlqəsi saxlayan tsiklik amin turşularda tətbiq olunur (triozin, triptofan, fenilamin).

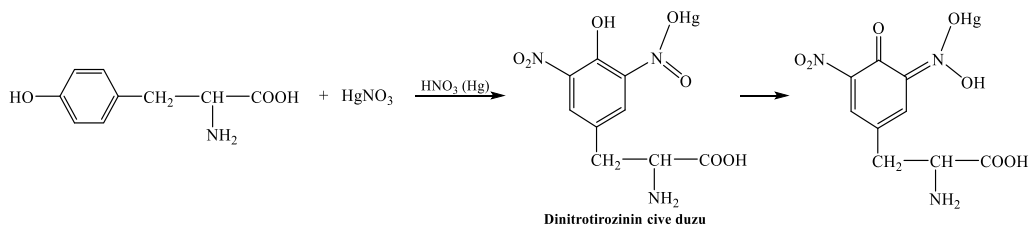


İşin gedişi: 1%-li 5 damla yumurta zülalının üzərinə 3 damla qatı HNO₃ əlavə edilir və ehtiyatla qaynadılır. Əvvəlcə zülalın çürüntüləri yaranır (turşunun təsirindən) hansı ki, sonradan qızdırılma nəticəsində bunun rəngi tündləşir.



Milon reaksiyası ilə tirozinin təyini (№4).

Milon reaktivi bütün fenollarla rəng reaksiyası verir. Tərkibində tirozin olmayan zülallar Milon reaksiyasına daxil olmur.

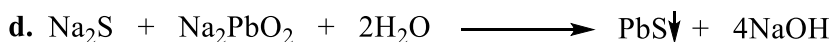
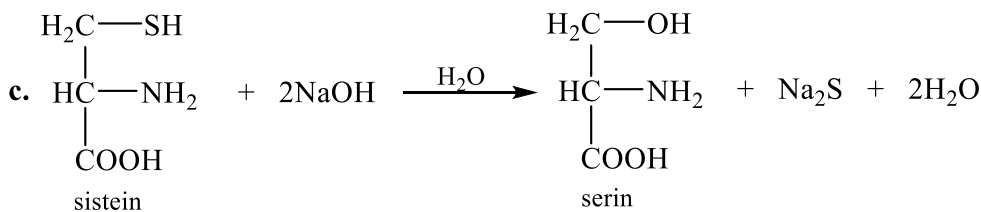
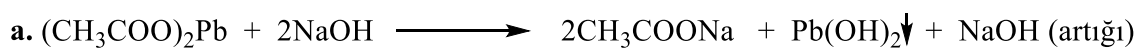


İşin gedişi: 5 damcı zülal məhluluna 3 damcı Milon reaktivi əlavə olunur. Bunun üçün 40 qır Hg 57 ml qatı HNO₃-da əvvəl soyutmaqla, sonra isə su hamamında qızdırmaqla həll edilir. Alınan məhlula 2 həcm su əlavə olunur. Bu zaman çöküntü alınır. Əmələ gələn çöküntü süzülür və ehtiyatla qızdırıldıqda zülal çöküntüsü qırmızı-kərpici rəngə çevrilir. Bununla da tirozinin civə duzunun alınması baş verir.

Zəif əlaqəli kükürlə aminturşuların Fol reaksiyası (№5).

Fol reaksiyası tərkibində sistein və sistin amin turşusu qalığı olan zülalların təyin etmək üçün istifadə olunur.

Fol reaktivi - 5% (CH₃COO)₂Pb-in artıq miqdarda 10%-li NaOH məhlulunda tam həll olunmasından ibarətdir.



İşin gedişi: 5 damcı zülal məhluluna 5 damcı Fol reaktivi əlavə olunaraq qızdırılır və 1-2 dəqiqə sakit buraxılır. Bu zaman qara rəngli PbS çöküntüsü əmələ gəlir.

Sadə Zülalların hidrolizi (№6).

Sadə zülalların turşu hidrolizi

Turşu iştirakında hidroliz zamanı zülallar əvvəlcə yüksəkmolekullu peptidlərə, sonra isə aşağımolekullu peptidlərə, dipeptidlərə və aminturşulara parçalanırlar. Tam hidroliz əks soyuducu ilə təchiz olunmuş kolbadakı məhlul HCl və ya H₂SO₄ iştirakında uzunmüddətli qaynatmaqla baş verir.

İşin gedişi: Yumrudibli kolbaya 20 ml yumurta zülalının məhlulu yerləşdirilir və 5 ml (ρ = 1.18 q/sm³) xlorid turşusu əlavə olunur.

6.2. Kiçik molekullu peptidlər çəhrayı rəng, zülal isə göyümtül-bənövşəyi rəng verir.

Hidroliz üçün zülal məhlulunun hazırlanması:

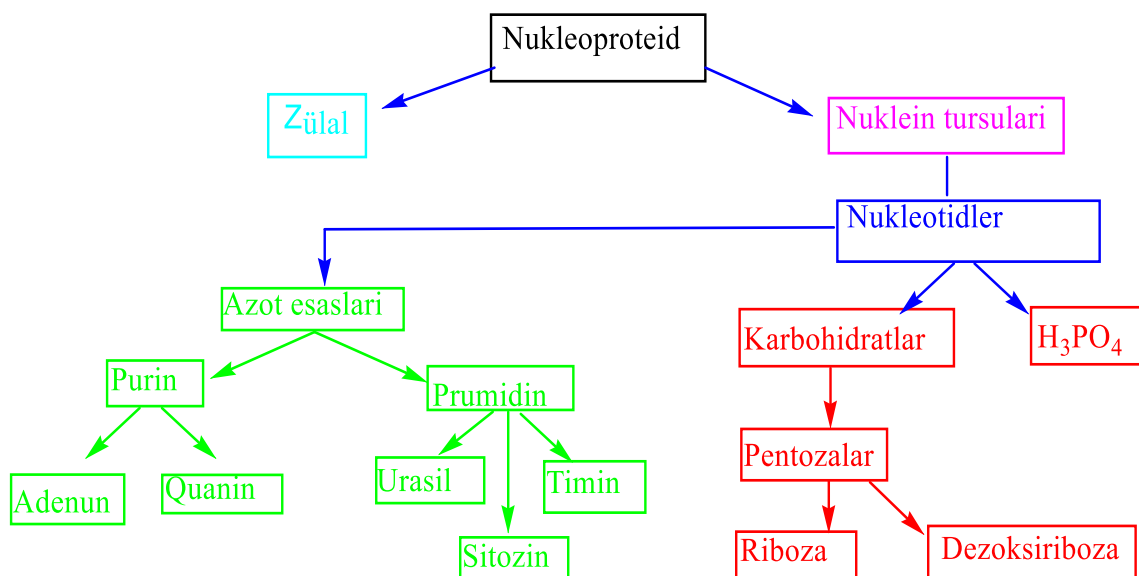
Bir toyuq yumurtasının 500 ml (1/2) suda həll edib, sonra cuna vasitəsilə filtrlənir.

VII.3. NUKLEİN TURŞULARI VƏ NUKLEOTİDLƏR

Nuklein turşuları bütün canlı orqanizmlərin hüceyrəsinin mühüm komponenti olub, həyat fəaliyyətinin inkişafında çox mühüm əhəmiyyət kəsb edən təbii yüksəkmolekullu bioloji heteropolimerdirlər. Nuklein turşuları digər biopolimerlərin orqanizmdə yerinə yetirə bilmədiyi bir çox funksiyaları həyata keçirir. Bu maddələr irsi məlumatların saxlanması və ötürülməsində əsas rol oynayan və hüceyrədə zülalların sintezini təmin edir. Onlar maddələr mübadiləsində, enerjinin toplanmasında və nəqlində bilavasitə iştirak edirlər. Nuklein turşuları canlı hüceyrədə zülallarla kovalent rabitə ilə birləşmiş şəkildə olurlar. Bunlara - **nukleoproteidlər** deyilir.

Nuklein turşularının nisbi molekulyar kütləsi çox böyük olub 2000-10000000 arasında dəyişir.

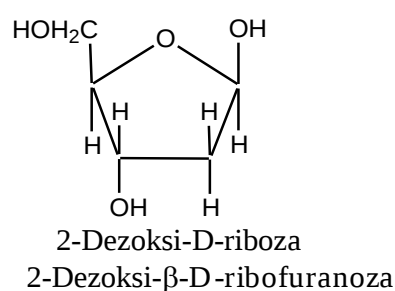
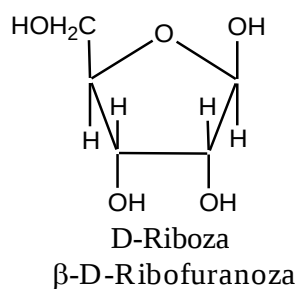
Təbii irimolekullu birləşmələrin, məsələn nişastanın, sellülozun, zülalların molekul tərkibi haqqında biz onların hidroliz məhsullarına əsasən mühakimə aparırıdığımız. Bu zaman hansı maddələrin alındığını yadınıza salın. Nuklein turşularında hidroliz nəticəsində bir deyil, bir neçə məhsul alınır. Nuklein turşularının hidrolizinin birinci mərhələsində nukleotidlər alınır ki, bu da hidrolizin sonrakı mərhələsində nukleozidə və ortofosfat turşusuna ayrılır. Nukleozidin hidrolizi nəticəsində heterotsiklik amin (əsas) və uyğun pentoza əmələ gəlir. Nukleoproteidin hidroliz mərhələləri aşağıdakı kimidir:



Göründüyü kimi nuklein turşularının hidrolizinin son məhsulları – karbohidrat (pentoza), azotlu heterotsiklik birləşmələr (purin və pirimidin əsasları) və ortofosfat turşusundan ibarətdir.

Beləliklə, nuklein turşularının tərkibinə nuklein əsasları, pentoza və ortofosfat turşusu daxildir.

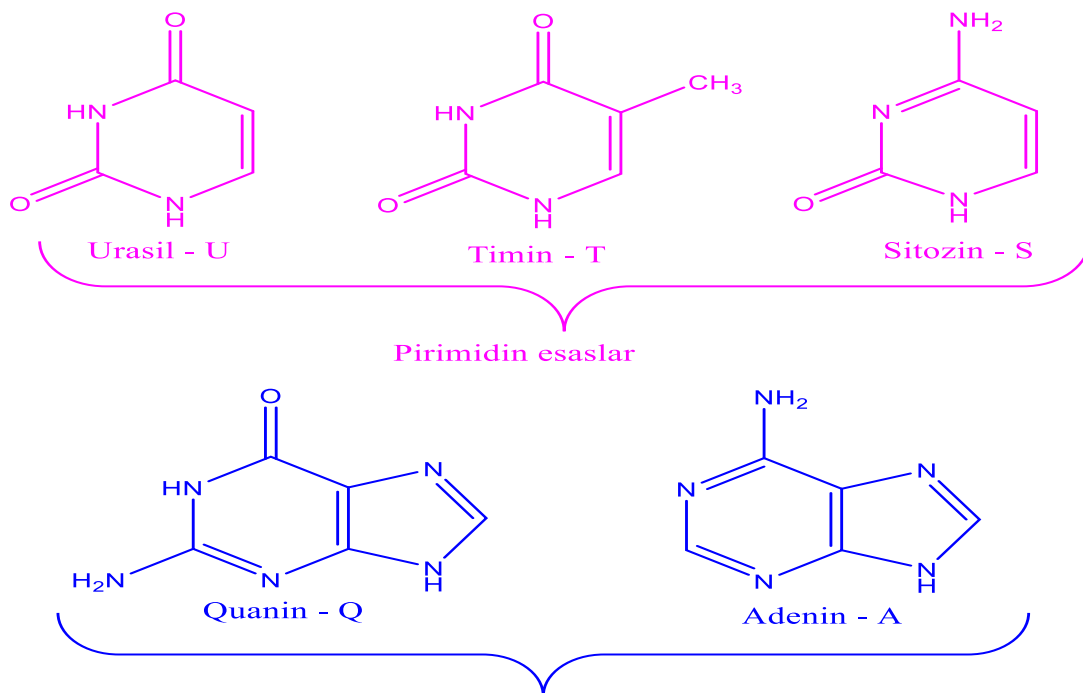
Orqanizmdə iki növ nuklein turşuları olur: ribonuklein (**RNT**) və dezoksiribonuklein (**DNT**) turşuları. Turşuların adından göründüyü kimi onlar karbohidrat komponentinin – pentozanın xarakteri ilə fərqlənilir. Əgər turşuların hidrolizi zamanı riboza əmələ gəlsə, deməli nuklein turşusu **RNT**-dir, dezoksiriboza alınarsa **DNT**-dir:



VII.3.1. Nuklein əsasları

Nuklein əsasları purin və pirimidin azot əsaslarından ibarətdir. Nuklein turşuları onların tərkibinə daxil olan azotlu əsaslara görə də bir-birindən fərqlənir. Purin əsaslarına adenin və qvanin, pirimidin əsaslarına isə sitozin, urasil və timin daxildir. RNT və DNT-nin tərkibinə beş əsadan dördü daxil olur ki, onlardan ikisi mütləq purin əsasları – adenin və qvanindir, üçüncüsü isə pirimidin əsaslı sitozindir. Nuklein turşularındakı dördüncü əsas isə (pirimidin əsası) fərqli olur. RNT-də bu urasil, DNT-də isə timindir.

Adenindən başqa nuklein əsasları həm laktam, həm də laktim formada olurlar. Nuklein əsasları RNT və DNT-nin tərkibinə yalnız laktam formada daxil olurlar:

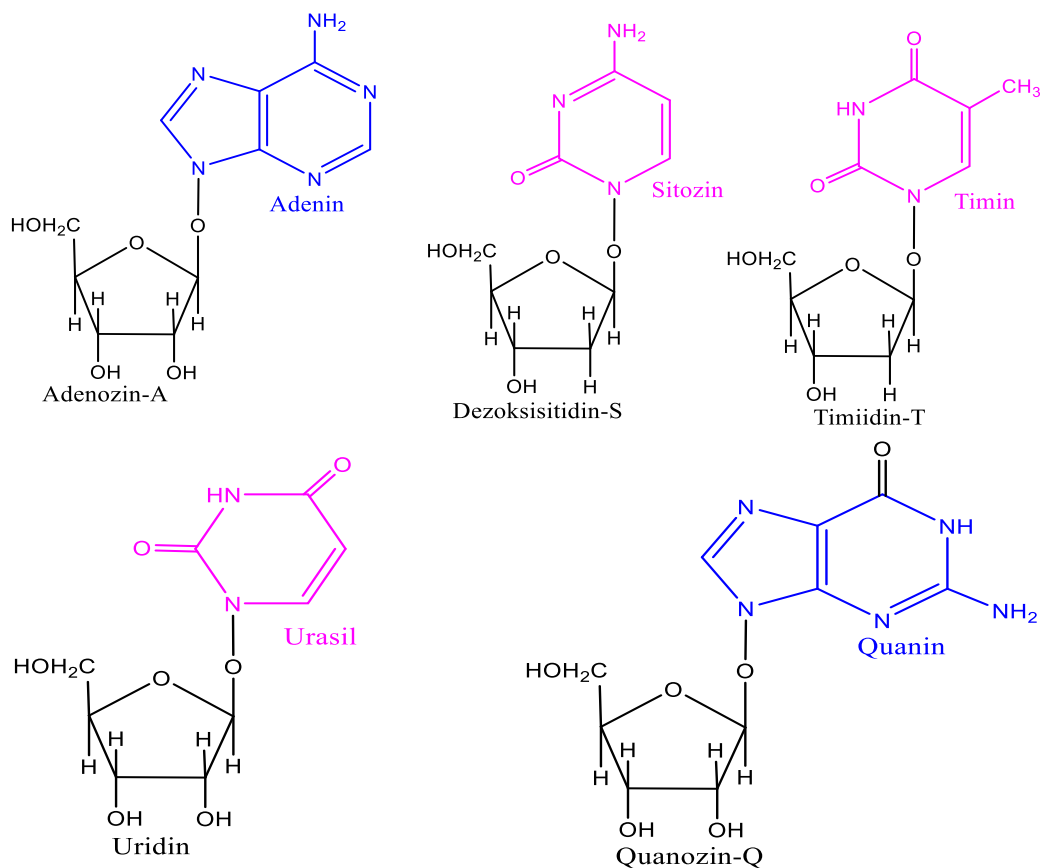


VII.3.2. Nukleozidlər

Nukleozid – pirimidin və purin törəmli aqlikon kimi N – qlikozid də adlandırılır. Nukleozidlər tərkibinə daxil olan şəkərlərdən (riboza və ya dezoksiriboza) asılı olaraq iki yərə ayrılırlar:

- Ribozid – tərkibinə riboza daxil olan nukleoziddir;
- Dezoksiribozid – tərkibinə dezoksiriboza daxil olan nukleoziddir.

Nukleozidlər nuklein əsasları ilə riboza və ya dezoksiribozanın birləşməsindən əmələ gəlirlər. Birləşmə β - qlikozid rabitəsi hesabına yaranır. Bu rabitə β - riboza və ya β -dezoksiribozanın C-1 atomu ilə pirimidin əsasının N-1-i və purin əsasının N-9 atomları arasında əmələ gəlir:

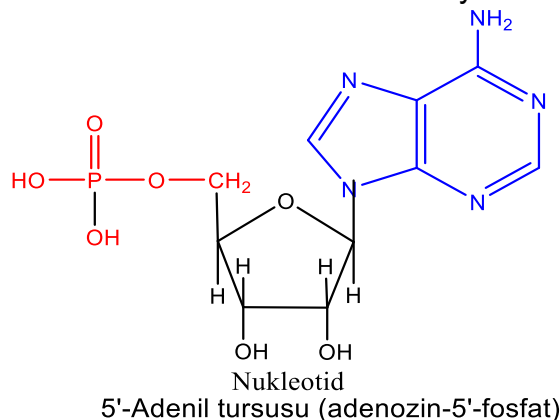


Göstərilən quruluşlardan göründüyü kimi nukleozidlərin trivial nomenklaturası onların aqlikonlarına əsasən müəyyən olunur. Pirimidin əsasından əmələ gələn nukleozidlərin sonluğu «idin», purin əsaslarında isə «ozin» ilə qurtarır. Məsələn, uridin, timin, adinozin, quanozin və s.

VII.3.3. Nukleotidlər

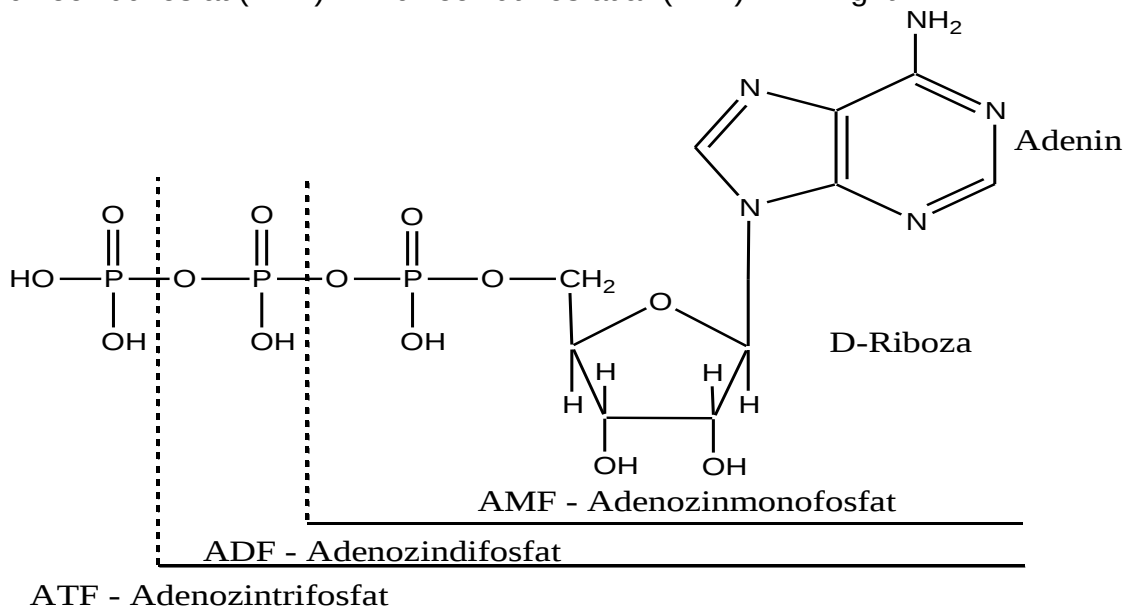
Nukleotidlər – nukleozidlərin ortofosfat turşusu ilə əmələ gətirdiyi mürəkkəb efirlərdir.

Nukleozidlərdəki pentoza qalıqlarındakı C-5' və C-3' atomlarındakı hidroksil qrupları ortofosfat turşusu ilə efirləşərək nukleotidləri əmələ gətirir. Pentozanın quruluşundan asılı olaraq onlar, ribonukleotidlərə və dezoksiribonukleotidlərə ayrılırlar:



Formullardan göründüyü kimi nukleotidlər həm nukleozidlərin fosfat efirinə, həm də fosfat qalıqına görə turşulara uyğun gəlir. Buna görə də onlar həm turşular, həm də efirlər kimi adlandırılır. Məsələn: adenil turşusu, adenzin-5'-fosfat; 5'-uridil turşusu, uridin-5'-fosfat və s.

Nukleotidlər molekulundakı fosfat turşusu qalıqından asılı olaraq, nukleozid monofosfat (NMF), nukleoziddifosfat (NDF) və nukleozidtrifosfatlar (NTF) əmələ gətirirlər:



Digər nukleotidlərin də quruluşlarını bu qayda ilə yazmaq olar:

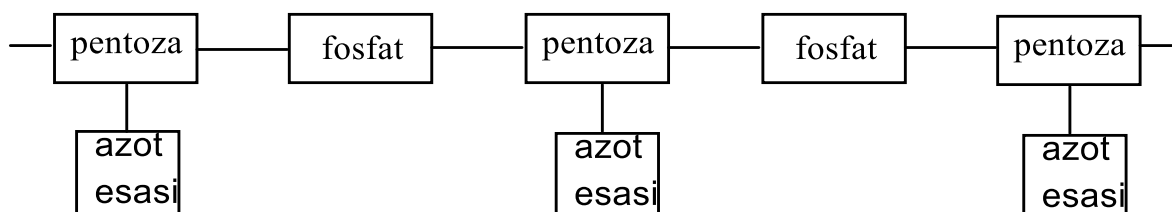
Cədvəl 1. Daha çox yayılmış bəzi nukleotidlər

Nuklein əsası	Nukleotidlərin adları		Qısa adı
	Turşu kimi	Monofosfat kimi	
Adenin	2' - Adenil turşusu 3' - Adenil turşusu 5' - Adenil turşusu	Adenzin -2'-monofosfat Adenzin -3'-monofosfat Adenzin -5'-monofosfat	AMF
Quanin	3' - Quanil turşusu	Quanozin -3'-monofosfat	QMF

Urasil	3' - Urudil turşusu	Uridin -3'-monofosfat	UMF
Sitozin	3' - Sitidil turşusu	Sitidin -3'-monofosfat	SMF
Adenin	Dezoksiadenil turşusu	Dezoksiadenozin -5'-monofosfat	d AMF
Timin	Timidil turşusu	Timidin -5'-monofosfat	TMF

VII.3.4. Nuklein turşuları

Hidroliz yolu ilə müəyyən edilmişdir ki, nuklein turşuları bir çox mononukleotidlərdən ibarət polimerlərdir (polinukleotidlərdir). Deməli, nuklein turşularının monomerləri mononukleotidlərdir. Nukleotidlər bir-birilə polikondensləşmə reaksiyasına daxil olaraq, irimolekullu birləşmə olan nuklein turşularını əmələ gətirir. Bu zaman hər bir nukleotid özünün 3'- karbonu ilə sonrakı nukleotidin 5'- karbonundakı fosfat qalığı ilə birləşərək polinukleotid zəncirinin yaranmasına səbəb olur. Polinukleotid zəncirləri pentoza və fosfat qalıqlarından ibarətdir. Zəncirin başlanğıcı 5'- karbon atomu olan uc, sonu isə 3'- karbon atomu olan uc qəbul olunmuşdur. Buna görə də polinukleotidin nomentlaturası 5'- ucdan başlayaraq 3'- uca doğru oxunur. Bəzən zəncirin 5'- karbon atomunun yanında fosfat qalığı olduğundan bu uc «F», 3'- karbon atomunun yanında hidroksil qrupu olduğundan bu uc isə «OH» adlanır. Nuklein əsasları polinukleotid zəncirinə daxil olmayıb, ona yandan (şaxə kimi) birləşir. Sxematik olaraq bunu aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Ribonuklein turşuları (RNT). Ribonuklein turşusu dezoksiribonuklein turşusundan (DNT) tərkibindəki pentoza və nuklein əsasları ilə fərqlənir. RNT molekulunun tərkibinə pentozlardan ancaq riboza, nuklein əsaslarından isə **adenin, qüanin, urasil, sitozin** və ortofosfat turşusu daxil olur. RNT-nin tərkibinə dezoksiriboza və timin daxil olmur. RNT-nin nisbi molekulyar kütləsi DNT-dən kiçikdir.

RNT-nin 80-85 %-i ribosomda toplanır və ribosom RNT-si (r-RNT), 2-3 %-i isə həm nüvədə, həm də sitoplazmada olur ki, bu da məlumat RNT-si (m-RNT) və ya matrisa RNT (a-RNT) adlanır. Bunlar irimolekul kütləli RNT-lərdir.

RNT-nin digər forması nəqliyyat RNT-sidir (nRNT). Bu RNT növləri zülal sintezi zamanı aminturşuların ribosomun fəal mərkəzinə nəql edilir.

Canlıların hər birində yalnız ona xas olan və nəsildən-nəsilə ötürülən sabit aminturşu ardıcılığına malik zülallar olur. Onlar sitoplazmada m-RNT-si üzərində sintez olunur. Aminturşu ardıcılığının saxlanması və nəsildən-nəsilə ötürülməsi prosesinə m-RNT-si molekularındakı «kodonlar» adlanan nukleotid üçlükləri (tripletləri) nəzarət edir. Nəqliyyat RNT-si aminturşuları sitoplazmadan ribosoma daşıyır və həmin aminturşunun kodonuna ötürür, özü isə növbəti aminturşu molekulunu ribosoma gətirmək üçün sitoplazmaya qayıdır. Zülallara daxil olan aminturşunun hər birinin m-RNT-si üzərində bir, iki və bəzən də üç kodonu olur. Məsələn: m-RNT-si üzərində Lizinin kodonu A-A-A və A-A-Q tripleti, asparaginin kodonu isə A-A-U tripleti olan yerdir. Zülala daxil olan aminturşulardan bəzilərinin kodonları aşağıda verilmişdir:

Qlisin → Q-Q-A
Alanin → Q-S-A
Valin → U-U-A
Leysin → U-U-A
İzoleysin → U-U-U
Prolin → S-S-S

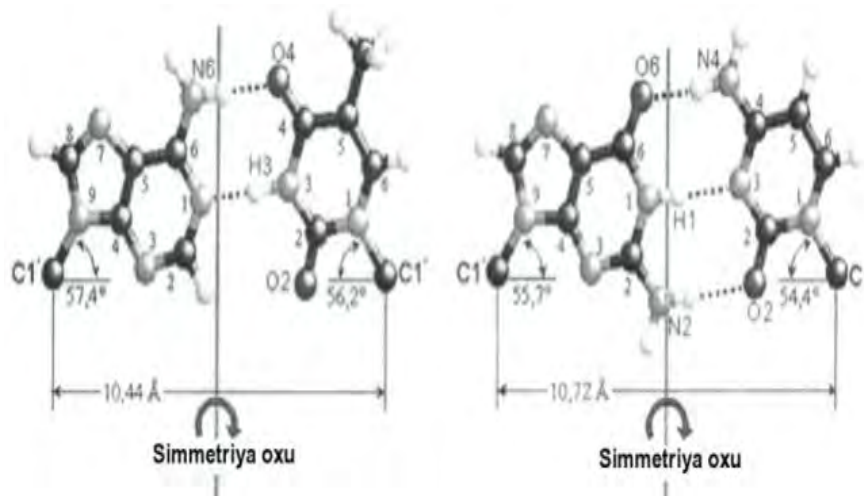
Glutamin $\rightarrow$ S-A-A

m-RNT-si üzərində kodlaşmayan sahələr də olur. Ona görə də müəyyən sayda aminturşu qalığı olan zülal molekulunun biosintezi üçün tərkibində nukleotid qalıqlarının sayı zülaldakı aminturşu qalıqlarının sayından təxminən üç dəfə artıq olan m-RNT-si molekulu iştirak edir.

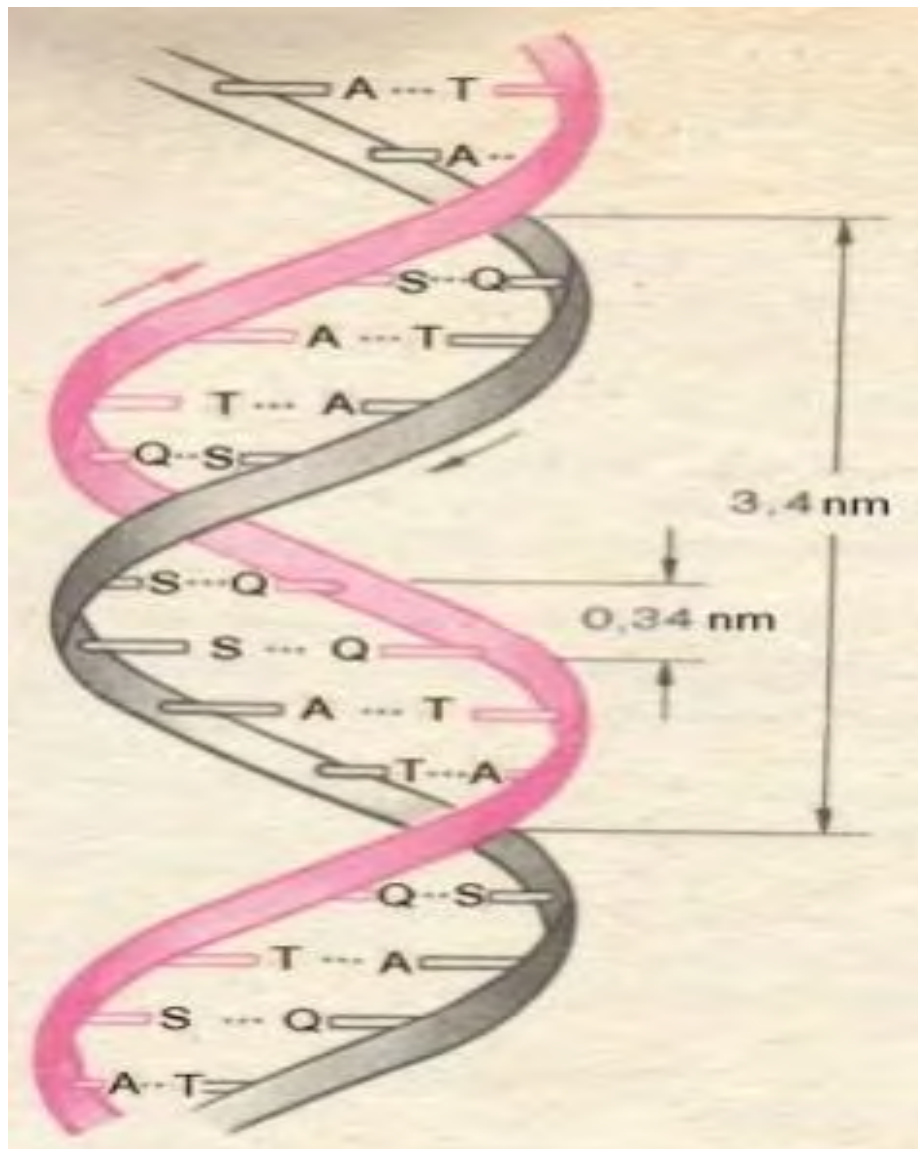
Aşağıda DNT molekulunun ixtiyari bir zəncirinin quruluşu verilmişdir:



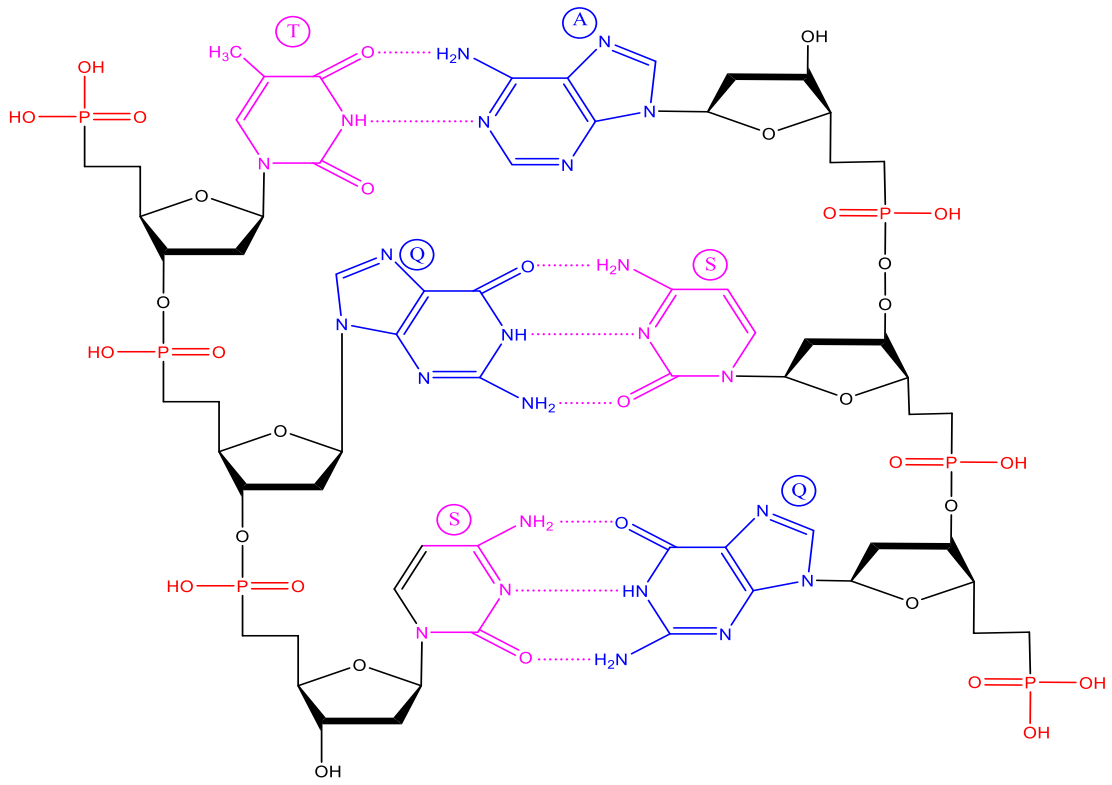
Ç.Uotson və F.Krik bu sahədə aparılan işləri ümumiləşdirərək DNT-nin **ikinci quruluşunu** vermişlər. Bu quruluşa görə DNT molekulu simmetriya oxu ətrafında sağa burulan, bir-birinə antiparalel vəziyyətdə yerləşən və qalınlığı 10,44-10,72 Å olan ikiqat spiraldan ibarətdir. Purin və pirimidin əsasları ikiqat spiralın daxilində yerləşir. Spirallar bir-birilə əsaslar arasında əmələ gələn hidrogen rabitələri ilə bağlanırlar:



DNT-nin model quruluşu



DNT-nin ikiqat spiral quruluşu



Nuklein əsaslarının komplementar cütləri

Bu zaman adeninlə timin arasında ikiqat, sitozinlə qvanin arasında isə üçqat rabitə əmələ gəlir. Nəticədə bir zəncirdəki adenin qarşısındakı digər zəncirdəki timin, qvanin qarşısında isə sitozin durur. Bu hala komplementarlıq (bir-birini tamamlamaq), cütlərə isə komplementar cütlər (tamamlayıcı cütlər) deyilir.

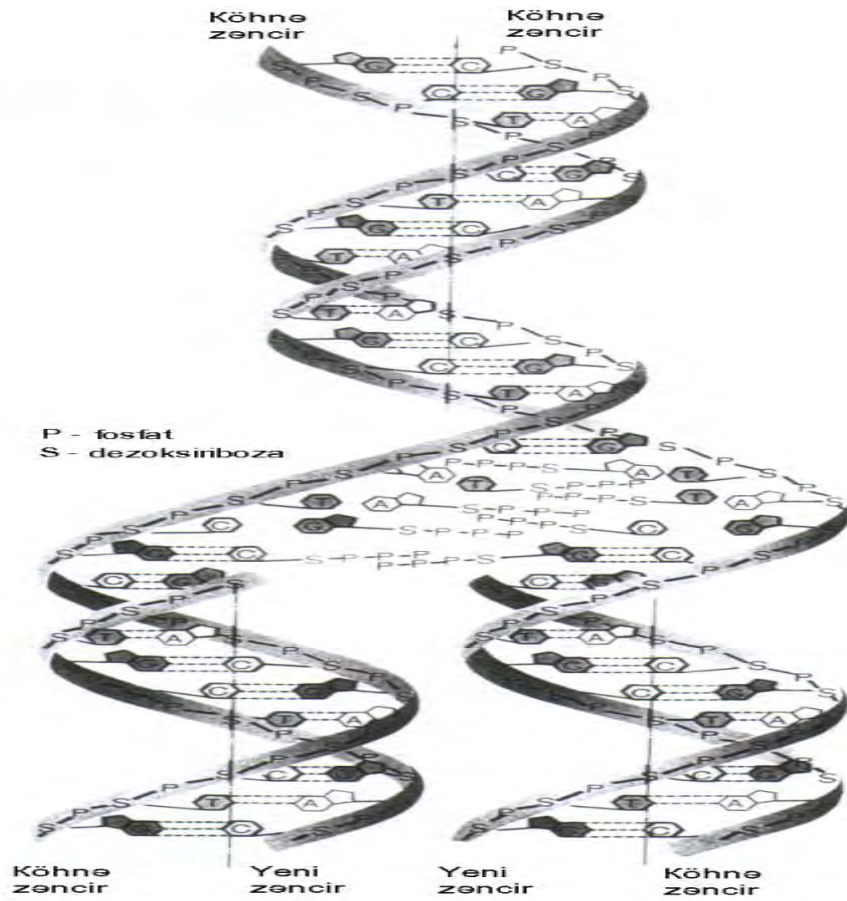
İkiqat spiralın daxilində əsasların əmələ gətirdiyi müstəvi spiral oxuna perpendikulyar yerləşib, hər biri arasında məsafə 0,34 nm-ə bərabərdir. Spiralın hər burumuna 10 cüt əsas daxil olur. **Çarqaff qaydasına** görə DNT molekulunda purin əsaslarının sayı pirimidin əsaslarının sayına ($A+Q=S+T$), adenin sayı timinə ($A=T$), qvaninin sayı isə sitozinin ($Q=S$) sayına bərabərdir.

Deməli, ikiqat spiral əmələ gətirən iki zəncir öz aralarında komplementardır. Bu da onu göstərir ki, DNT molekulunda bir zəncirin nukleotid ardıcılığı o biri zəncirin birinci quruluşunu müəyyən edir.

DNT-nin üçüncü quruluşu ikispirallı molekulun fəzada burulması nəticəsində əmələ gəlir. Bu superspiral və ya qatlanmış ikiqat spirallar şəklində olur.

Komplementar qarşılıqlı təsir, DNT zəncirindəki komplementarlıq hadisəsi mühüm həyati əhəmiyyəti olan irsiyyətin saxlanması və ötürülməsi funksiyasını yerinə yetirir.

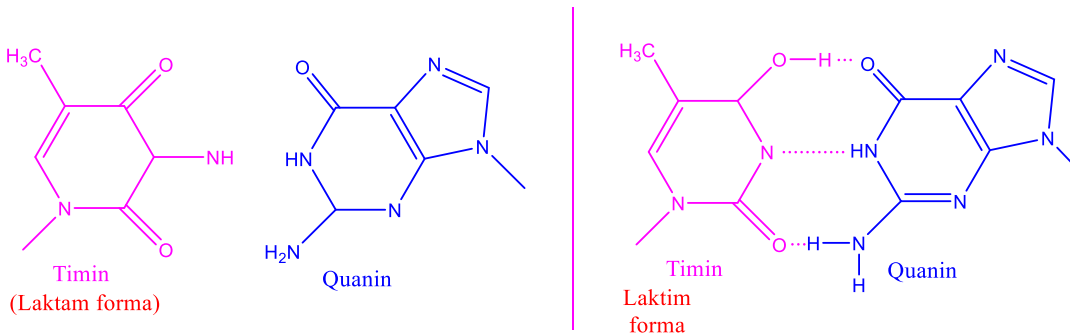
Komplementar qarşılıqlı təsirin hesabına hüceyrədə yeni DNT molekulaları sintez olunur. Belə ki, hüceyrənin bölünməsi zamanı DNT-nin ikiqat spirali açılır və iki zəncir əmələ gəlir. Bu zəncirlərin hər birinin üzərində komplementarlıq prinsipi gözlənilməklə yeni DNT zənciri biosintez olunur. Nəticədə iki yeni ikiqat DNT spirali yaranır ki, bunların da hər birində bir yeni və bir köhnə zəncir olur. Bu proses replikasiya adlanır.



DNT-nin replikasiyası

Nuklein turşuları sadə zülallarla birləşərək nukleoproteidlər adlanan mürəkkəb zülallar əmələ gətirirlər. Nuklein turşuları qalıqları ilə zülal molekulları arasında müxtəlif rabitə növləri vardır. Dezoksiribonukleoproteidlərdə əsas rabitə rolunu nuklein turşusunun fosfat qalıqları ilə zülal zəncirindəki arginin radikalları arasında yaranan elektrovalent rabitələr oynayır.

Müxtəlif faktorların, o cümlədən mutagen birləşmələr adlanan kimyəvi birləşmələrin təsiri ilə DNT molekulunda nukleotid ardıcılığı dəyişir. Bu hadisə **mutasiya** adlanır. Bu da irsiyyətin dəyişməsinə səbəb olur. İrsiyyətin idarə olunmasında mutagen birləşmələrdən istifadə olunur. Mutasiyanın ən geniş yayılmış forması bir əsasın başqası ilə əvəz olunmasıdır. Bunun da baş vermə səbəbi tautomer tarazlığın yerdəyişməsidir. Məsələn: timin laktam formada purin əsası olan qvaninlə hidrogen rabitəsi əmələ gətirmir. Deməli, komplementar cüt əmələ gətirə bilmir. Əksinə laktim formada isə komplementar cüt yaranır ki, bu da T-A cütünün T-Q ilə əvəzlənməsinə səbəb olur:



FƏSİL- VIII. BİOLOJİ ƏHƏMİYYƏTLİ HETEROTSİKLİK BİRLƏŞMƏLƏR

Qapalı quruluşlu molekulların əmələ gəlməsində karbon atomları ilə yanaşı digər elementlərin (oksigen, azot, kükürd) atomları da iştirak edirsə, onlar heterotsiklik birləşmələr adlanır.

Heterotsiklik birləşmələr birnövəli, ikinövəli və çoxnövəli olurlar. Onların molekulunda üç, dörd, beş, altı və daha çox atom olur. Halqada bəzən bir və bir neçə eyni və müxtəlif heteroatom ola bilər.

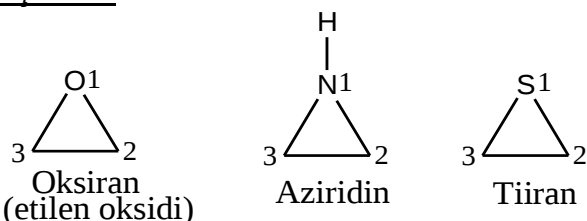
Heterotsiklik birləşmələrdə halqanın ölçüləri müxtəlif olur. Təbiətdə ən çox geniş yayılmış beş və altıüzvlü heterotsiklik birləşmələrdir. Heterotsiklik birləşmənin tibbi əhəmiyyəti çox böyükdür. Belə ki, əksər dərman maddələrinin molekulunda bu və ya digər formada heterotsiklik qalıq vardır. Yüksək bioloji aktivliyə malik olan təbii maddələr – alkaloidlər, vitaminlər, antibiotiklər də heterotsiklik birləşmələrə aiddir.

Heterotsiklik birləşmələrin təsnifatı və nomenklaturası

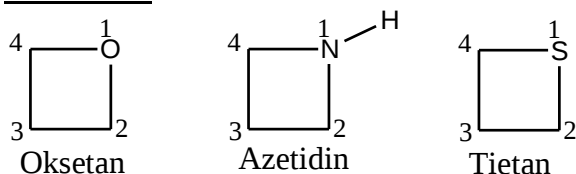
Heterotsiklik birləşmələr tsiklin ölçülərinə, heteroatomların xarakterinə, aromatikliyinə, molekulda tsiklin (kondensləşmə) və tsikldəki heteroatomun sayına görə aşağıdakı siniflərə bölünür:

Tsiklin ölçüsünə görə:

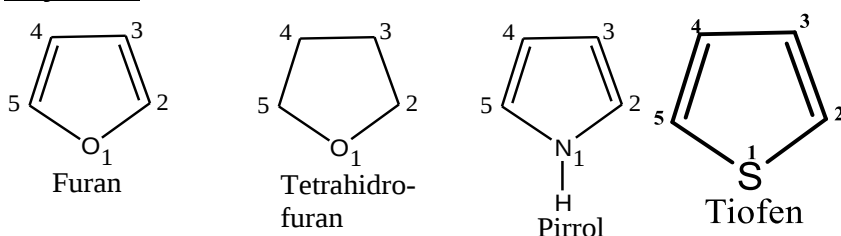
üçüzvlü:



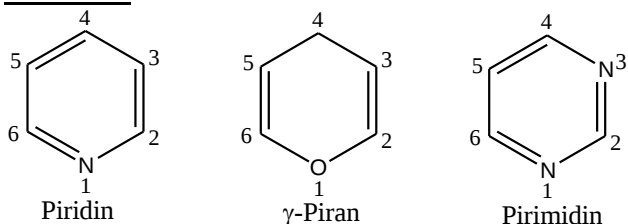
dördüzvlü:



beşüzvlü:



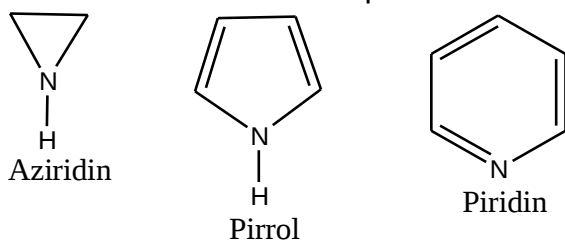
altıüzvlü:



Tsikldəki atomlar nömrələnərkən hetero atomlar birinci olurlar.

Heteroatomun xarakterinə görə:

Azotlu heterotsikllərin halqasında azot atomu olur:



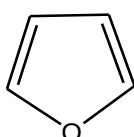
Oksigenli heterotsikllərin halqasında oksigen atomu olur:



Oksiran



Oksetan



Furan

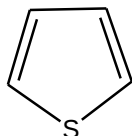
Kükürlü heterotsikllərin halqasında kükürd atomu olur:



Tiiran

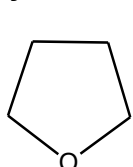


Tietan

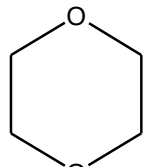


Tiofen

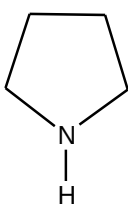
Aromatiklik xassəsi göstərməyən heterotsiklik birləşmələr tsikldə π -elektron $(4n+2)$ qoşulmasına malik olurlar:



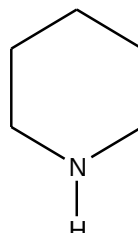
Tetrahidrofuran



1,4-Dioksan



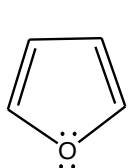
Pirrolidin



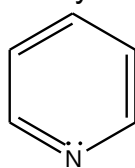
Piperidin

Bu tip birləşmələrin xassələri uyğun alitsiklik karbohidrogenlərin xassələri ilə eynidir. Məsələn: tetrahidrofuran və 1,4-dioksan sadə efirlərin, pirrolidin və piperidin isə ikili aminlərin xassələrinə malikdirlər.

Aromatik xassə göstərən heterotsiklik birləşmələr tsikldə π -elektron $(4n+2)$ qoşulmasına daxil olurlar. Buna görə də onlar aromatik karbohidrogenlərin xassələrinə oxşayırlar. Onlar asanlıqla əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olurlar.

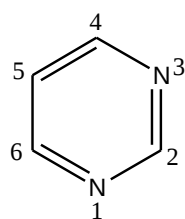


Furan

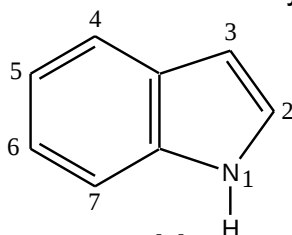


Piridin

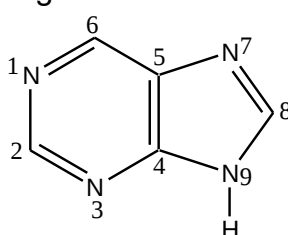
Tsiklin və heteroatomun tsikldəki sayına görə:



Primidin

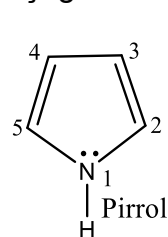


Indol

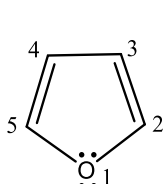


Purin

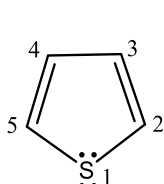
Dərman maddələri və təbii fizioloji aktiv maddələr kimi ən əhəmiyyətli heterotsiklik birləşmələr aşağıdakılardır:



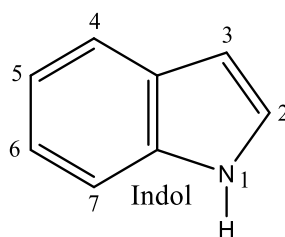
Pirrol



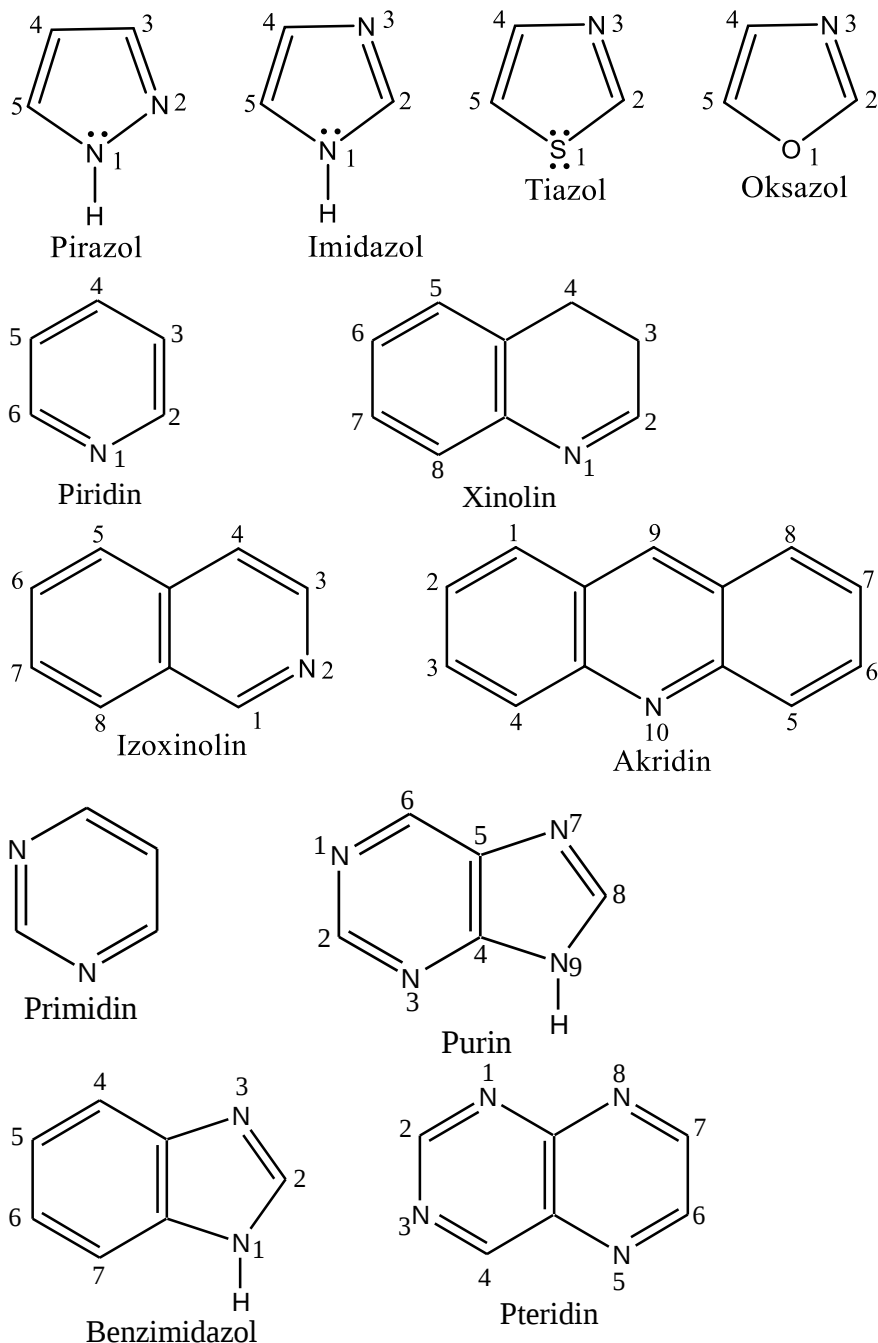
Furan



Tiofen

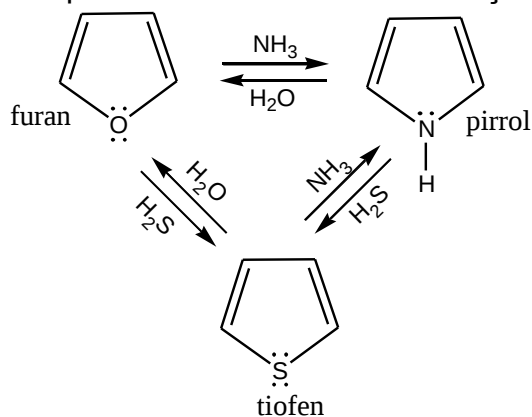


Indol



Bir heteroatomlu beşüzvlü heterotsikllər.

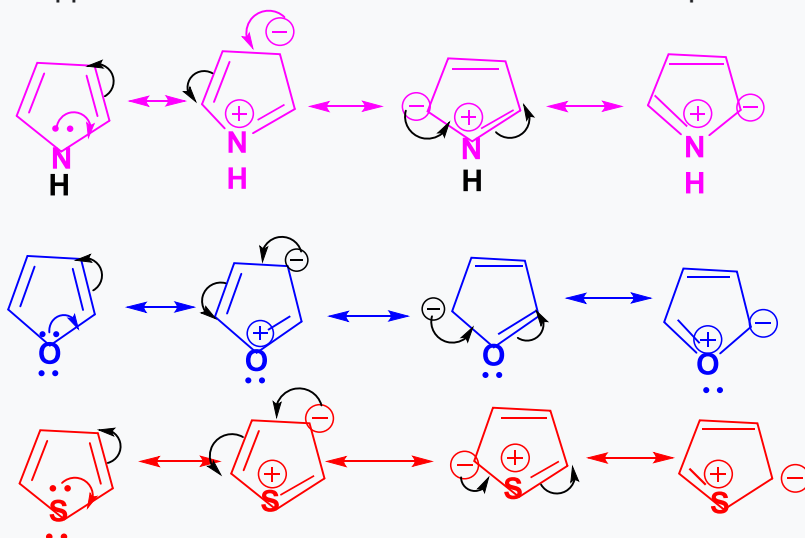
Təbiətdə ən geniş yayılan bir heteroatomlu beşüzvlü aromatik birləşmələrə pirrol, furan və tiofen aiddir. Bu heterotsikllər bir-biri ilə əlaqədirlər. İlk olaraq Y.K. Yuryev (1936-cı il) Al_2O_3 katalizatoru iştirakı ilə 400°C temperaturda onların bir-birinə keçidini öyrənmişdir:



Heteroatomların sərbəst elektron cütlərinin karbon atomunun hibridləşməmiş elektron buludları ilə aromatik sekstet əmələ gətirməsi hesabına halqa daxili elektron sıxlığı çoxalır və buna görə də pirrol, furan və tiofenə “ π -elektron”ları artıq olan heterotsikllər deyilir. Bu da onların benzola nisbətən asan oksidləşməsinə və elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına çox meyilli olmasına səbəb olur.

Beş üzvlü heterosikllər pirrol, furan və tiofen dienebənzər strukturlarına görə gözlənilən qədər reaksiya qabiliyyətli deyillər. Əksinə, onların əhəmiyyətli aromatik xarakterə malik olduğunu söyləyə bilərik ki, bu da dörd π - karbon atomlarının elektronlarının və donoru heteroatom olan iki qoşalaşmış elektronun delokalizasiyasının nəticəsidir. Bu birləşmə delokalizasiya olunmuş elektronların seksetinə gətirib çıxarır.

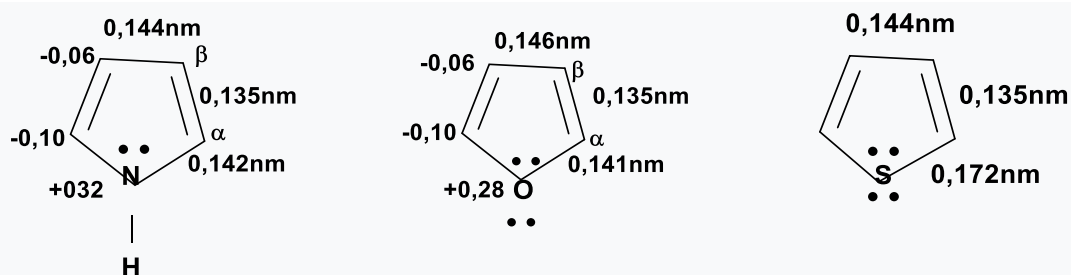
Pirrol, furan və tiofen aromatik birləşmələr kimi təsnif edilə bilər, çünki onların molekullarında 6 π -elektron daxil olmaqla delokallaşmış tsiklik sistem var. Onlar aromatik karbosikl tsiklopentadienil- anionunun elektron analoqlarıdır. Pirrol molekulunda azot atomu sp^2 - hibridləşmə vəziyyətindədir və halqa müstəvisi üzərində üç siqma rabitəsi əmələ gətirir. Azot atomunun sərbəst elektron cütü p -orbitalı karbon atomlarının dörd p -orbitalı ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq p -elektronların seksetini ehtiva edən tsiklik p -sisteminə əmələ gətirir.



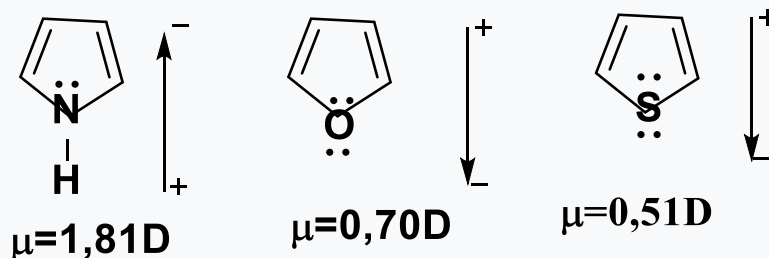
Pirrolun tərkibindəki azot atomu mezomerik mexanizmə görə elektrodonor kimi çıxış edir, buna görə də pirrolun karbon atomlarında π -elektron sıxlığı benzolla müqayisədə artır. Belə heterosikllərə “ π - elektron” həddindən artıq deyilir (beş atomda altı π -elektron var).

Furan və tiofen heterosiklləri oxşar π - sisteminə malikdir, onların molekulunda müvafiq olaraq oksigen və kükürd atomlarının iki cüt elektronlarının biri aromatik seksetin formalaşmasında iştirak edir. Furan və tiofen də π -artıq heterosiklik birləşmələrdir.

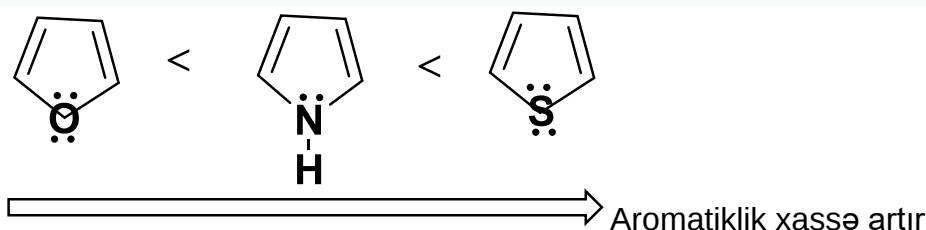
Pirrol, furan və tiofenin aromatik təbiətinin təsdiqi onların müstəvi quruluşa malik olması və adi sadə və ikiqat rabitələr C-C, C-N, C-O və C-S arasında olan rabitə uzunluqlarıdır. Empirik və kvant- mexaniki hesablamalar göstərir ki, beş üzvlü heterosikllər π -elektronlarının delokalizasiyası hesabına sabitləşir, lakin onların delokallaşma enerjisi benzoldan daha aşağıdır. Furan ən az stabilləşir, buna görə də pirol və tiofendən daha az aromatikliyə malikdir.



Pirol, furan və tiofen polyar molekulardır. Pirola dipol momenti azot atomundan halqaya doğru yönəlir. Furan və tiofendə isə əksinə, dipolun mənfə ucu heteroatomda yerləşir.



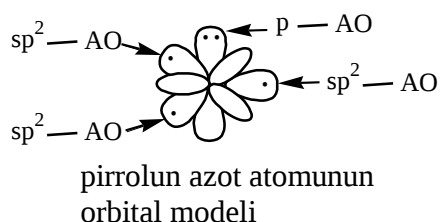
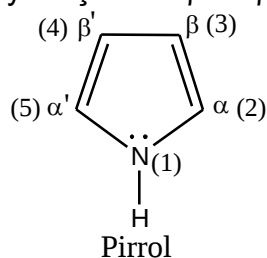
Pirrol, furan və tiofen elektrodonor xassəli birləşmələrdir, onların ionlaşma enerjiləri (8,2; 8,9 və 9,0 eV) beyzoldan azdır (9,24eV)



Furan pirroldan daha az aromatikdir, çünki oksigen atomu (+) yükü azot atomundan daha pis saxlayır, pirrolun tiofendən az aromatik xassə göstərməsinə səbəb isə azot atomunun kükütd atomuna nisbətən (+) yükü özündə daha pis saxlamasıdır. Kükürd atomunda d-orbitallarının olması onun (+) yükü daha yaxşı saxlamasına səbəb olur. Digər tərəfdən kükürd III-dövr elementi olduğundan, ölçülərinə görə oksigen və azot atomlarından böykdür, buna görə də tiofen xssəcə benzola daha çox oxşardır.

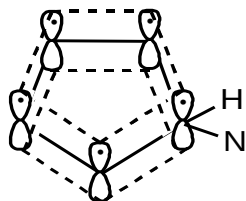
VIII .1. Pirrol

Bir heteroatomlu beşüzvlü heterotsiklik birləşmələr içərisində geniş bioloji əhəmiyyətli pirroldur. Təzə qovulmuş pirrol xarakterik iyə malik, 130 °C-də qaynayan, rəngsiz, havada və işığın təsiri ilə tünd-qəhvəyi rəngə çevrilən və tədricən qatranlaşan mayedir. Pirrol molekulunda azot atomunun yanında olan karbon atomu α və α' , ona nisbətən uzaqda yerləşən isə β və β' ilə işarə olunur.



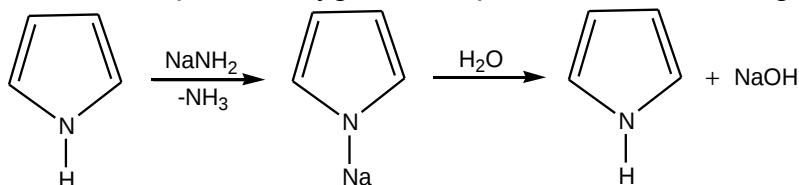
Beşüzvlü heteroaromatik birləşmələrin molekulları müstəvi quruluşludur. Bu molekullarda π -elektronlarının aromatik seksteti karbon atomlarının π -elektronları ilə heteroatomun hibridləşməmiş cüt elektron buludlarının əmələ gətirdiyi 6-elektronlu π -sistemi hesabına yaranır.

Pirrol molekuluna azot atomunun cüt elektronlu orbitalı karbon atomunun π -elektronları ilə qoşularaq π -sistemində iştirak etdiyi üçün praktiki olaraq əsasi xassə göstərmir.



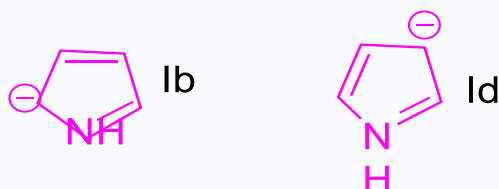
pirrolun atom-orbital modeli

Bu baxımdan Na, K və NaNH_2 ilə qarşılıqlı təsiri zamanı pirrolun –NH-qrupu turşu xassəsi göstərərək natrium-pirrolyat və kalium-pirrolyat alınır ki, bunlar da su ilə parçalanaraq ilkin maddə olan pirrol və uyğun olaraq NaOH, KOH əmələ gətirir:

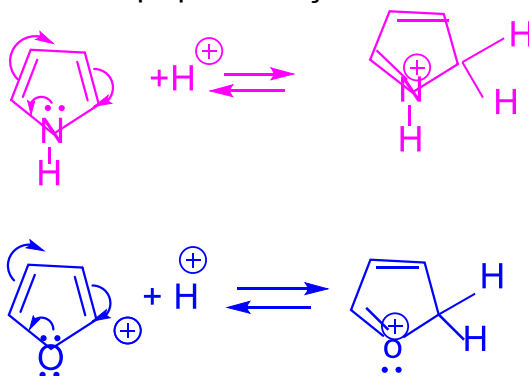


Pirrol molekulunun da ki azotunun və ya furan molekulunun oksigeninin

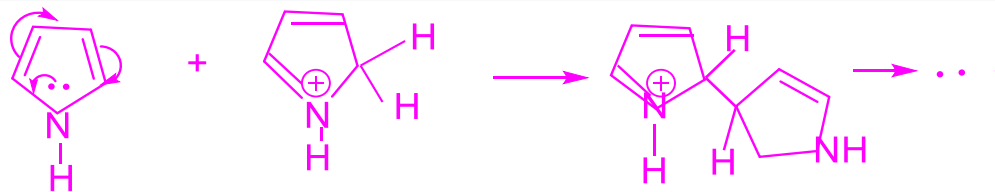
protonlaşması bu birləşmələrin π -elektron sistemlərinin sabitləşmə enerjisini əhəmiyyətli dərəcədə aşağı salır, çünki 1b-1d-yə bənzər strukturlar ya qeyri-mümkün, ya da nisbətən yüksək enerjiyə malik olur. Nəticədə, əsaslar kimi pirol və ya furanın əsaslıq gücü heç bir əhəmiyyət kəsb edmir, həqiqətən də, bu heterosikllərdə protonlaşmaya daha çox nüvənin karbon atomları məruz qalır.



Pirrol asidofob olaraq turşu mühitində davamsızdır. Mineral turşularla qarşılıqlı təsirdə olduqda tünd qatı qatrana çevrilir. Bu zaman azot atomu protonlaşaraq aromatik sistemi pozularaq qeyri-stabil hala keçir və sonra asanlıqla polimerləşir:



Beləliklə, birləşmiş turşular pirol və ya furan molekullarına hücum edərək polimerləşmə ilə nəticələnir.



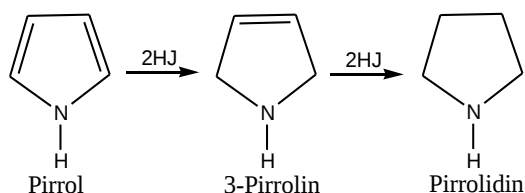
Pirrolun asidofobluğu elektrofil əvəzlənmə reaksiyası zamanı reagent seçiminə səbəb olur.

Acidofobiya - turşuların sulu məhlullarında qeyri-sabit xassəyə malik olmasıdır.

Məlum olduğu kimi elektrofil reagentlər əsasən turşu və ya turşuya oxşar xassəli olurlar. Buna görə də pirrolun elektrofil əvəzlənmə reaksiyaları əsası və ya əsasla kompleks əmələgətirə bilən reagentlərin iştirakında aparılır.

Pirrol α -vəziyyətinə görə daha asan reaksiyaya daxil olur. Əgər α -vəziyyətdə hər hansı bir əvəzləyici olarsa, onda həmlə β -vəziyyətinə doğru yönəlir.

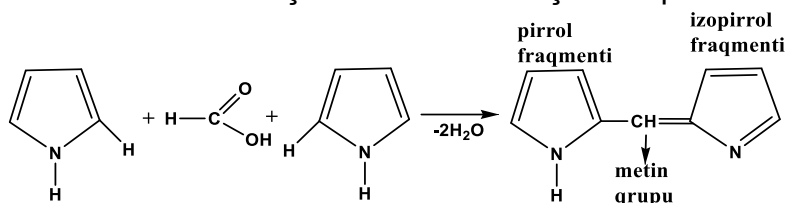
Pirrolun reduksiyası qüvvətli reduksiyaediciyə iştirakında mərhələlərlə baş verir.



Pirrolidin qüvvətli əsası xassəlidir. O, bir sıra təbii birləşmələrin, dərman maddələrinin və bəzi alkaloidlərin tərkibinə daxildir.

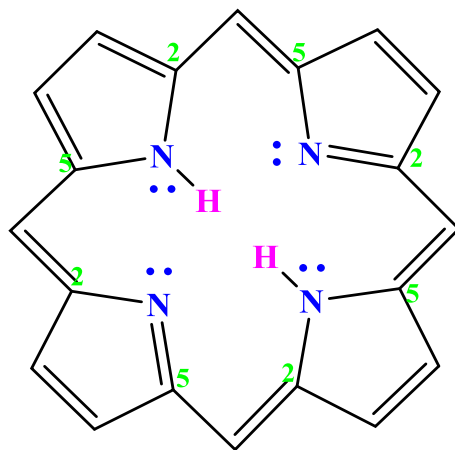
VIII.2.Tetrapirrol birləşmələr.

Tetrapirrol birləşməsi pirrolun bioloji əhəmiyyətli törəməsidir. Bu birləşmələr təbii azotlu birləşmələr qrupuna aiddir. Adından məlum olur ki, onun tərkibinə dörd pirrol halqası daxildir. Tetrapirrol birləşməsi iki dipirrol halqasının metin qrupu ($=CH-$) ilə birləşməsidir. Pirrol halqalarının biri izo formada olur. Dipirrol metin in vivo prosesi nəticəsində alınır. Pirrolun iki molekulu formiat turşusu ilə kondensləşərək dipirrolmetin əmələ gətirir:



Tetrapirrol birləşmələr əksər hallarda dipirrolmetin fraqmentlərindən əmələ gələrək makrotsiklik halqa olan porfin alınır ki, bu da çox davamlı aromatik sistemdir.

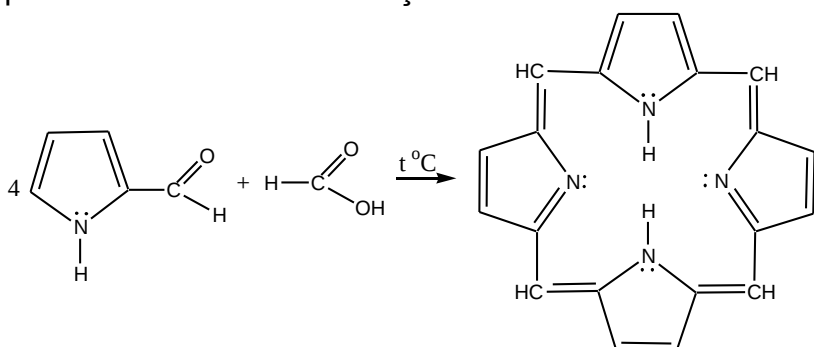
Müstəvi quruluşlu makrotsiklik birləşmə olan porfirin 26 π -elektronundan (11-ikiqat rabitə) və iki sərbəst elektron cütü ilə qoşulmuş sistemə malikdir. Molekulunun gərilmə enerjisinin (840 kCal/mol) yüksək olması onun böyük sabilliyə malik olmasını göstərir. Pirrol halqalarının 2 və 5 vəziyyətlərində metin körpüsü vasitəsi ilə birləşməsindən porfirin alınır:



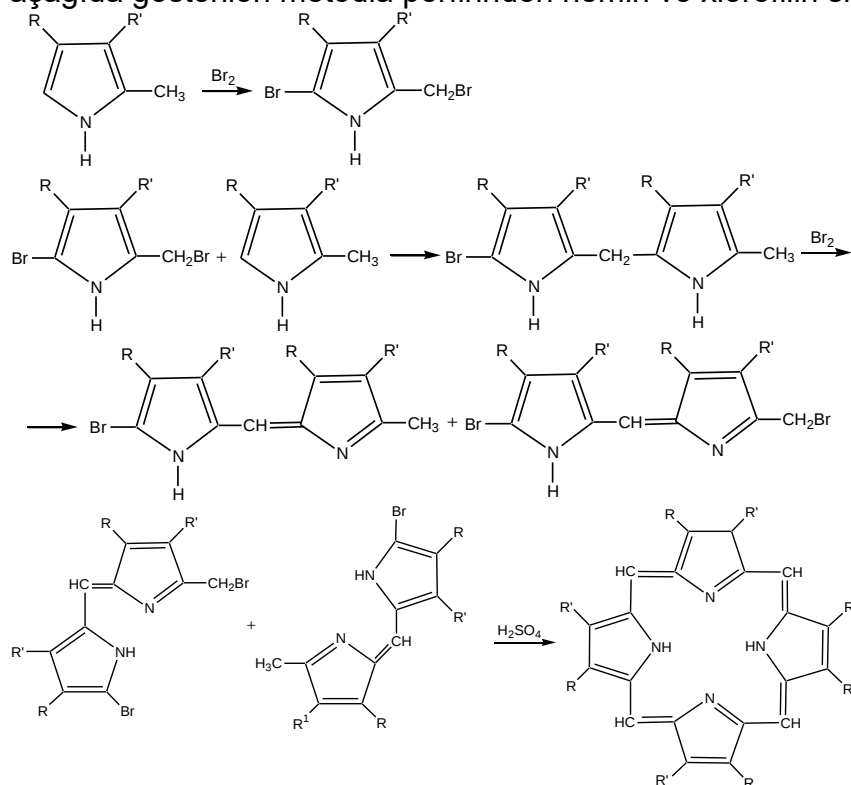
porfirin

Porfirin təbiətdə sərbəst halda olmur. Onun tsiklik birləşməsi ən əhəmiyyətli təbii birləşmələr olan hemoglobin, xlorofill və vitamin B₁₂-nin tərkibində mövcuddur.

H.Fişer (1929) α -pirrolaldehidi qarışqa turşusu ilə qarışdıraraq qızdırmış və nəticədə porfirinin sintezinə nail olmuşdur:

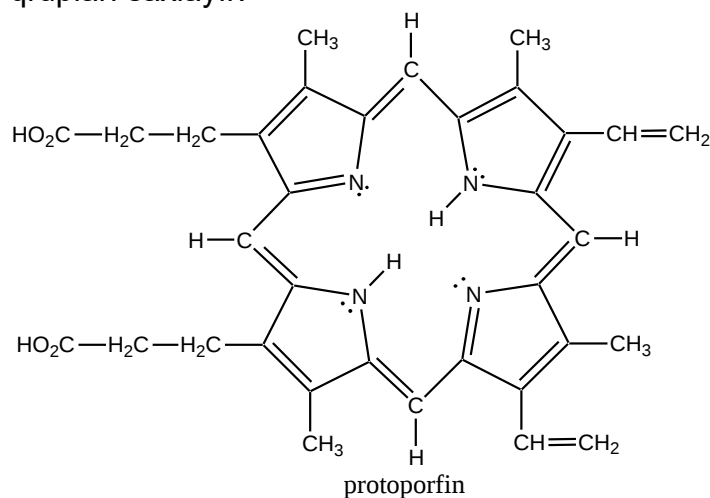


Porfirin turşuya davamlı, 360°C-dən yüksək temperaturda parçalanan, tünd-qırmızı rəngli kristal maddədir. Porfirin molekulundakı iki azot atomuna birləşmiş hidrogen atomları MgO, FeCl₃, (CH₃COO)₂Cu maddələrinin iştirakı ilə əvəz oluna bilirlər. İlk dəfə olaraq H.Fişer aşağıda göstərilən metodla porfirindən hemin və xlorofilin sintezinə nail olmuşdur.



Porfirinlər davamlı aromatik birləşmələrdir. Onlar Fridel-Krafts mexanizmi üzrə sulfolaşma, nitrollaşma və asilləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Onların molekulunda 30 elektron delokallaşmada iştirak etdiyindən Hückel qaydasını ödəyirlər ($4n+2$).

Pirrol halqasında tam və qismən əvəzlənmə nəticəsində alınan porfirinlərə protoporfirin deyilir. Porfirində əvəzləyicilərin bir hissəsi vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) radikalı olduğundan makrotsikillə aromatik qoşulma sistemi yaradır ki, bu da π -elektron buludlarının delokallaşma sahəsini artırır. Qanın hemoqlobinin tərkibinə daxil olan protoporfirin pirrol nüvələri metil, vinil və β -karboksietilen qrupları saxlayır:

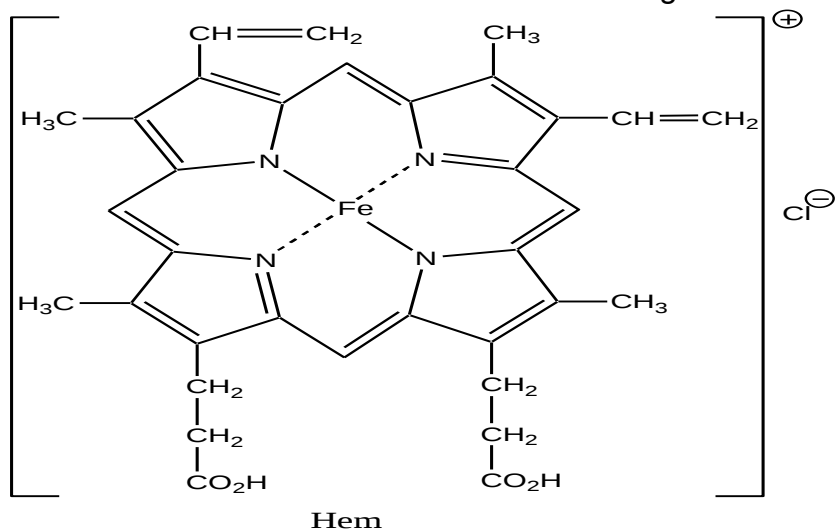


Protoporfinin molekul formulunda ikiqat rabitələr nüvə ilə delokallaşaraq simmetrik quruluşa malik sistem yaradırlar. İki azot atomunda olan hidrogenlər isə bir azot atomundan başqasına miqrasiya edərək ikiqat rabitənin yerdəyişməsinə səbəb olur.

Porfirinlər təbiətdə metallarla əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələr şəklində olurlar. Məsələn, xlorofil maddəsinin əsasını porfirinin maqneziumla əmələ gətirdiyi kompleks birləşmə təşkil edir.

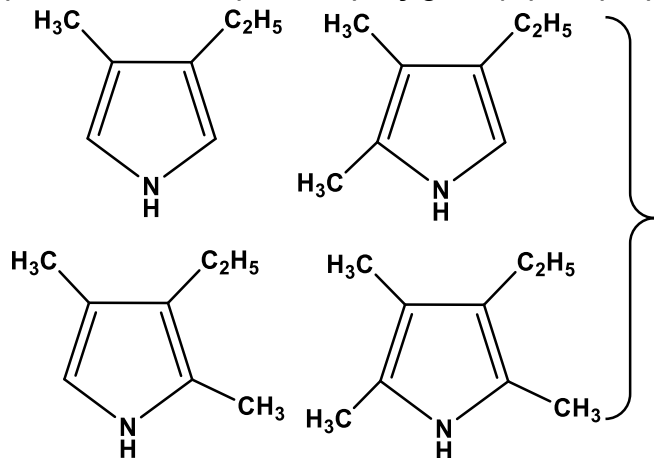
Protoporfinin dəmir ilə (Fe^{+2}) əmələ gətirdiyi kompleks zülalların oksigen daşıyıcısı, xüsusilə, hemoqlobində prostetik qrup hesab olunur.

Porfirinin Fe^{+2} ionu ilə əmələ gətirdiyi birləşmə hem adlanır. Hem də pirrol nüvəsinin dörd azot atomu dəmir ilə müstəvi formalı kvadrat əmələ gətirir. Ümumi formulu $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{FeCl}$

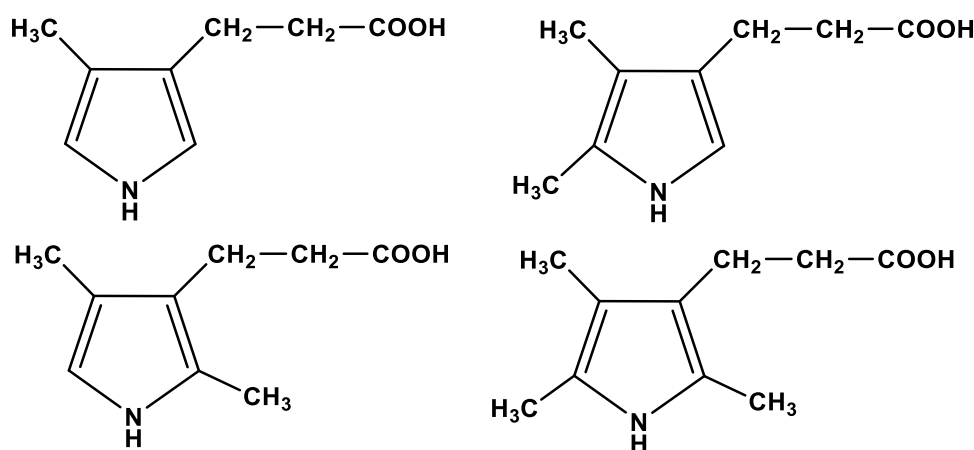


Hem qanın qırmızı maddəsidir, qan vasitəsi ilə oksigeni ağ ciyərdən hüceyrə toxumalarına daşıyır. Molekulunun mərkəzində iki valentli dəmir saxlayan porfirin törəməsinin qlobin zülalı ilə əlaqəli heterotsiklik birləşmədir. Hem molekulunun dəmir atomu ilə qlobin zülalının aminurşularından biri olan histidin azotunun koordinasiya nəticəsində qlobinlə rabitə yaradır. Bu koordinasiya zamanı hemoqlobin alınır ki, bu da öz növbəsində O_2 və qanla koordinasiya olunaraq onları orqanizmin bütün toxumalarına paylayır.

Xlorid turşusunun təsirindən hem qlobindən ayrılır. Bu zaman hemin dəmiri havada (Fe^{+2}) oksidləşərək (Fe^{+3}) ionu əmələ gətirir. Bu **hemin** adlanır. Onlar bir-birindən xlor ionlarının sayına görə fərqlənilir. Hemin tünd-qırmızı kristaldır. HJ-un təsirindən destruksiya olunaraq pirrolun homoloqlarının qarışığı və β -pirrolpropion turşusunun törəmələrini əmələ gətirir.



Pirrolin törəmələrinin qarışığı

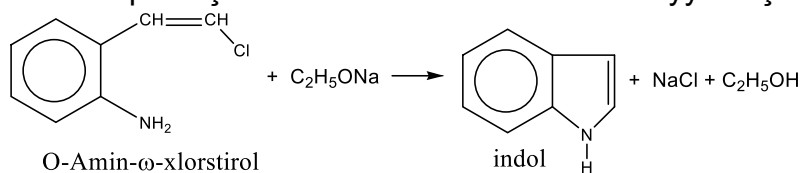


β -pirrolpropion turşusunun törəmələri

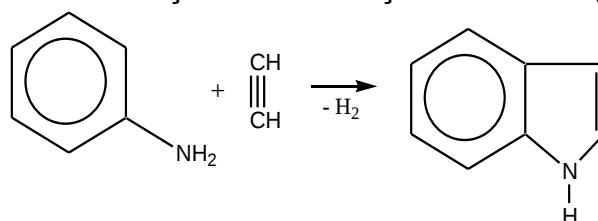
Bu birləşmələrin hamısı H.Fişer tərəfindən Knorr metodundan istifadə edilərək sintez olunmuş və yoxlanılmışdır.

VIII.3. İndol (Benzpirrol).

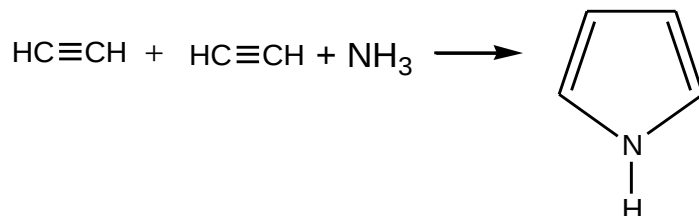
İndolun quruluşunu onun sintezi vasitəsilə müəyyənləşdirmək olar:



Onu həm də A.E. Çiçibabin reaksiyası vasitəsilə də sintez etmək olur. Bu üsulda anilinın buxarları asetilenlə birlikdə közərdilmiş turubadan keçirdikdə əmələ gəlir:



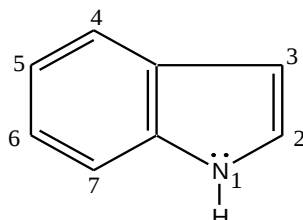
Bu reaksiya asetilen və ammoniyakdan pirrolun sintezinin analoqudur.



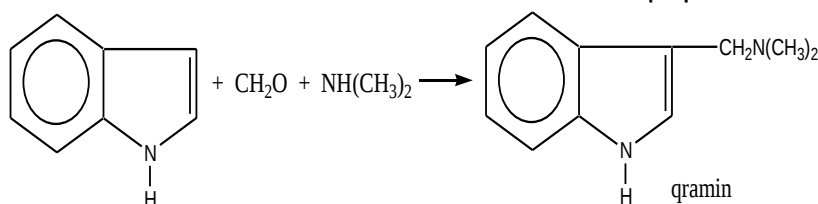
İndol az miqdarda daş kömür qatranında da olur. Təbiətdə efir yağlarının tərkibində (yasəmən və ağ akasiyadan alınan yağlar) az qatılıqda xoş iyə malikdir. Lakin çox qatılıqda xoşagəlməz pis və xarakterik iyədir.

Beləliklə, indolun quruluşu haqqında aşağıdakı nəticəyə gəlmək olar.

İndol kondensləşmiş beşüzvlü heterotsiklik birləşmədir. Onun molekulunu benzol və pirrol halqası təşkil edir. Benzol və pirrol nüvələri bir-biri ilə iki orta qarbon atomu vasitəsilə birləşir.



İndol naftalin kimi aromatik xassə göstərir. Molekulunda ümumi π - sistemi 10 elektronludur ($4n+2$, $n=2$). Hückel qaydasını ödəyir. İndol xassə etibarlı ilə pirrola oxşayır. Praktiki olaraq əsasi xassə göstərmir, asidofobdur. Bəzi reaksiyalarda özünü zəif NH^- turşu kimi aparır. Havada oksidləşərək tündləşir. Elektrofilyəvəzölünmə reaksiyalarına da fəal daxil olur. Əvəzölünmə reaksiyaları indol molekulunun pirrol nüvəsinin β - vəziyyətində daha sürətlə baş verir. Buna misal olaraq Mannix reaksiyasını göstərmək olar. Bu zaman β - vəziyyətində elektrofilyəvəzölünmə nəticəsində alkaloidlər qrupuna daxil olan qramin əmələ gəlir:

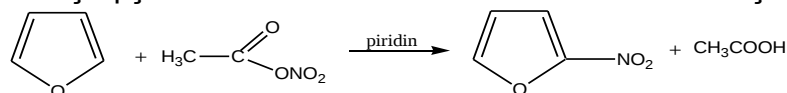


Qramin zülalların sintezində istifadə olunan triptofan adlanan əvəzölünməyən aninturşunun sintezində ilkin məhsullardan biridir.

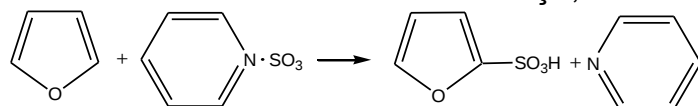
VIII.4. Furan.

Furan və onun törəmələri pirrol sırasını xatırladır. Furan pirrol kimi asidofobdur. Ona mineral turşularla təsir etdikdə furan halqası açılır, polimerləşməyə məruz qalaraq qatranabənzər maddəyə çevrilir. Müvafiq elektrofilyəvəzölünmə reaksiyaları gedir.

Yumşaq şəraitdə furan asetilnitratın təsirindən nitrolaşaraq α -nitrofuran əmələ gətirir:

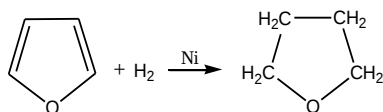


Piridinsulfotriksidin təsirindən sulfolaşır, furan-2-sulfoturşu və piridin əmələ gəlir:

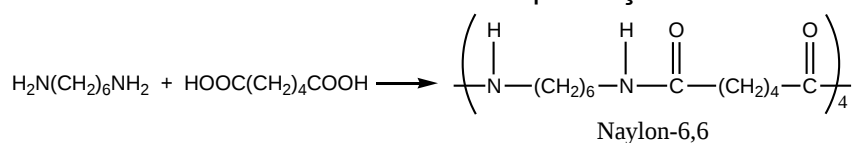
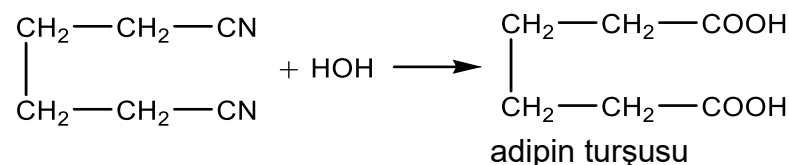
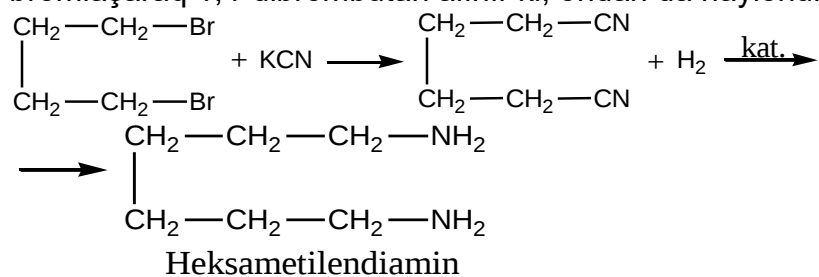


Bu zaman əvəzölünmə α -vəziyyətində gedir.

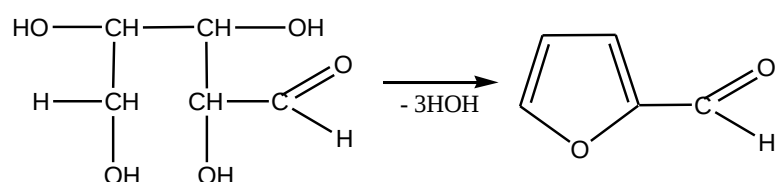
Furan nikel katalizatorunun iştirakı ilə hidrogenlə reaksiyaya daxil olaraq tetrahidrofurana çevrilir:



Tetrahidrofurandan həlledici kimi geniş istifadə olunur. Tetrahidrofuran eyni zamanda bromlaşaraq 1,4-dibrombutan alınır ki, ondan da naylonun alınmasında istifadə olunur:

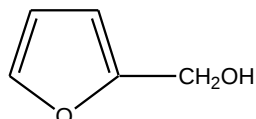


Furanin bioloji əhəmiyyətli törəməsi olan α -furan-2-aldehid furfural adlanır. Onu tərkibində polisaxarid olan bitkilərin emalından alırlar. Xüsusilə, qarğıdalının oduncağında olan aldopentozdan alınır:

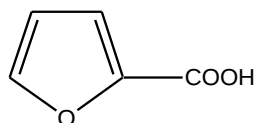


Aldehid qrupunun elektroakseptorluğu furan nüvəsinin elektron buludunun sıxlığını azaldır, bu da onun stabilliyini artıraraq kimyəvi çevrilmələr zamanı nüvənin qalmasına səbəb olur.

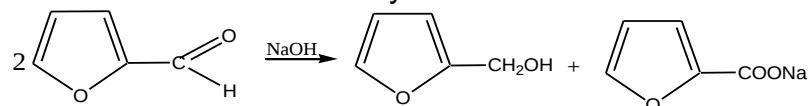
Furfural kimyəvi xassəsinə görə benzaldehidə oxşayır. O asanlıqla müvafiq spirtə reduksiya olunur:



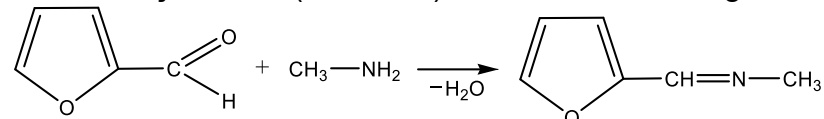
Oksidləşdikdə turşuya çevrilir:



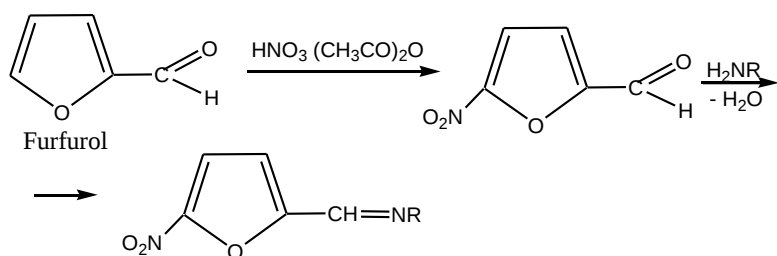
Qələvi ilə Kannisaro reaksiyasına daxil olur:



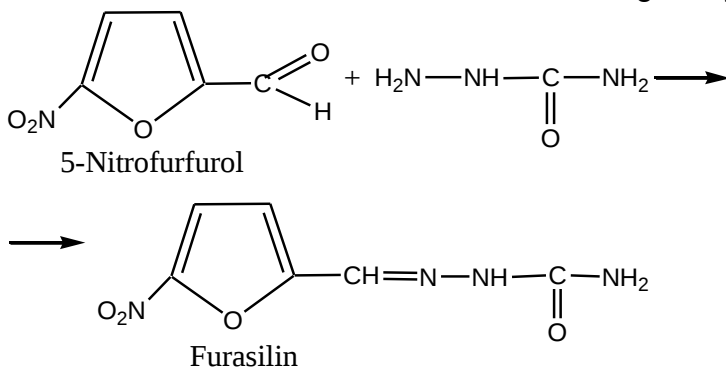
Aminlərlə Şiff əsası (azometin) törəmələrini əmələ gətirir:



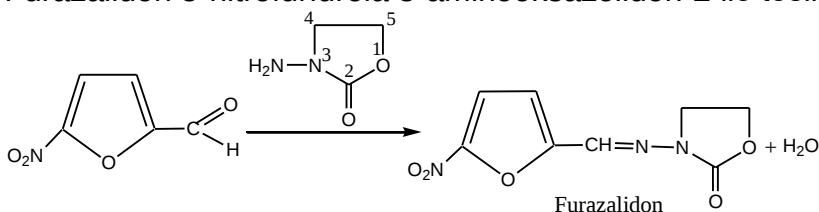
Furfuralı nitrolaşdırdıqda α -vəziyyətdə nitrolaşaraq 5-nitro-furfural alınır ki, o da qüvvətli bakterisid xassəyə malikdir:



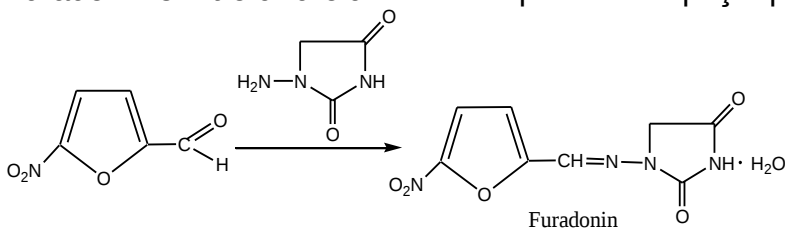
Furfurolun ən çox dərman maddəsi kimi tətbiq olunan törəmələri furasilin, furazalidon və furadondur. Furfurolun semikarbazinlə əmələ gətirdiyi birləşmə furasilin adlanır.



Furazalidon 5-nitrofurfurola 3-aminooksazolidon-2 ilə təsir etdikdə alınır.



Furadonin 5-nitrofurfurolun 1-aminoqidantoinlə qarşılıqlı təsirindən alınır:

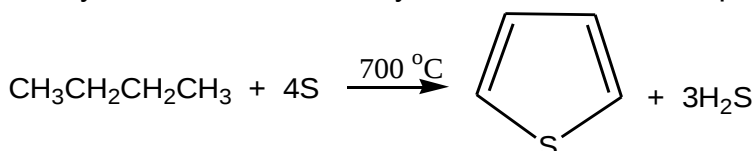


Furasilindən irinli soyuqdəymə prosesini, furadonindən sidik yolunun infeksiyon xəstəliyinə, furazalidondan dizenteriya, tif xəstəliklərinə qarşı dərman preparatı kimi istifadə olunur. Onlar iysiz, acı dadlı, toz halında maddələrdir.

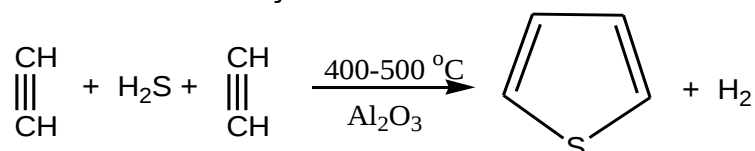
VIII.5.Tiofen.

Tiofen beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrdən fiziki və kimyəvi xassələrinə görə benzola daha çox oxşardır. O da benzol kimi sənayedə daş kömür qatranından alınır. Ona görə də ona benzolun "sputniki" deyilir. İlk dəfə 1882-ci ildə B. Meyer tiofeni benzol qarışığından ayıraraq quruluşunu müəyyən etmişdir. Texniki daş kömür benzolunun tərkibində 0,5 % tiofen olur. Tiofen 84,1 °C-də, benzol isə 80,4 °C-də qaynayır.

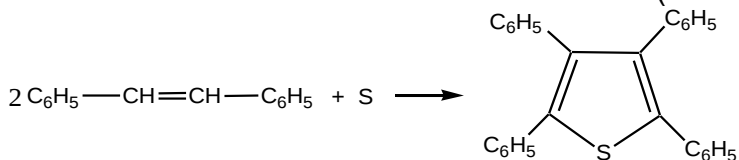
Sənayedə tiofen butana və ya butilənə 700 °C temperaturda kükürdlə təsir etdikdə alınır:



Al₂O₃ katalizatoru iştirakında asetilenə H₂S ilə təsir etdikdə tiofen alınır (A.E. Çiçibabin):



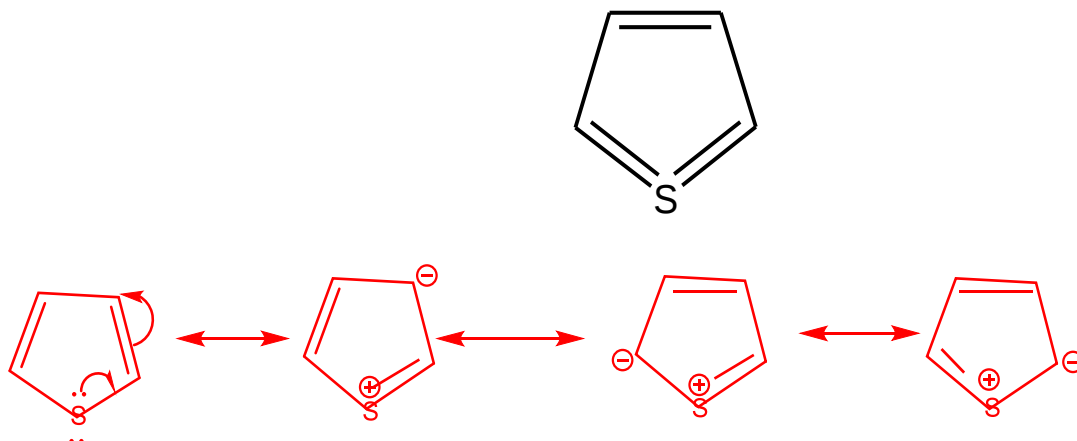
Stilbendən onun törəməsi olan tetrafeniltiofen (tionessal) alınır:



Tiofen və onun törəmələri ixtiol mazının tərkibinə daxildir. Ondan soyuqdəyməyə qarşı antiseptik yerli ağrıkəsici dərman maddəsi kimi istifadə olunur.

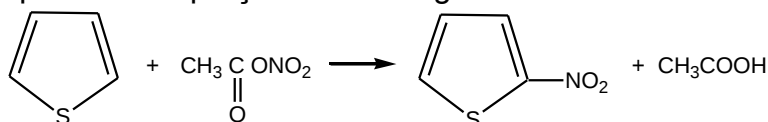
Tiofen elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olmasına görə pirrol və furana nisbətən az aktivdir, mineral turşulara qarşı isə çox davamlıdır.

Tiofen nüvəsinin davamlı olmasına səbəb ehtimallara görə π -elektron buludlarının pirrol və furan ilə müqayisədə halqa müstəvisində tam bərabərliyi. Bu da kükürd atomunun delokallaşmasında d-orbitallarının iştirakı ilə əlaqədardır. Azot və oksigen atomları II dövr elementləri olduğundan onların boş d- orbitaları yoxdur. Kükürd atomu isə III dövr elementidir və boş d- orbitalına malikdir. Pirrol və furandan fərqli olaraq tiofenin rezonans quruluşlarından biri aşağıdakı kimidir.

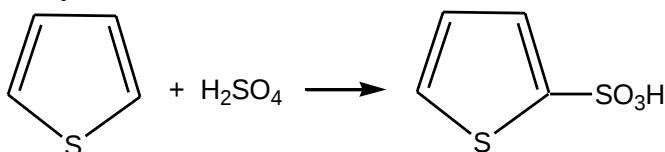


Benzola nisbətən tiofen elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına daha asan daxil olur.

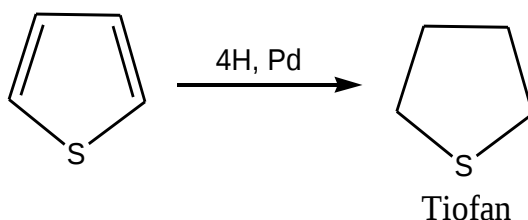
Tiofen turşulara və oksidləşdiricilərə qarşı davamlı olmasına baxmayaraq, nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda molekul parçalanır. Buna görə də tiofen asetilnitrat ilə nitrolaşdırılır:



Benzoldan fərqli olaraq soyuq şəraitdə H_2SO_4 ilə sulfolaşır. Bu reaksiya ilə daşkömür benzolunu tiofendən təmizləyirlər:



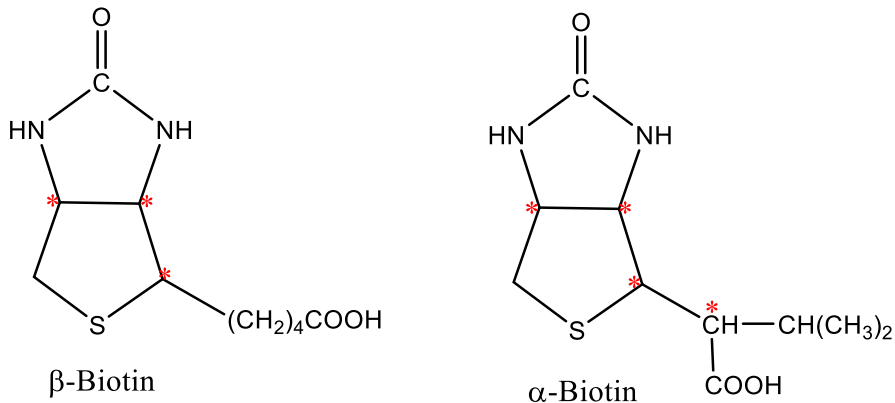
Tiofenin palladium (Pd) katalizatoru iştirakı ilə reduksiyasından tiofan və ya tetrahidrotiofen alınır:



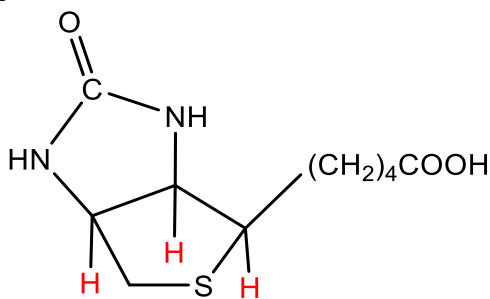
Tiofanın törəmələrindən biri *biotindir*. Buna vitamin **H** deyilir. Biotin qida maddəsində olmadıqda orqanizmdə maddələr mübadiləsi pozulur, nəticədə dəri xəstəlikləri əmələ gəlir. Biotin demək olar ki, bütün heyvan və bitki mənşəli qida məhsullarının tərkibində olur. Biotin heyvanların qaraciyərində, böyrəkdə, soğanda, ispanaqda, kartofda, süddə, yumurta

sarısında, və.s-də daha zəngindir. Bağırsaq mikroflorası insan və heyvan üçün biotin sintezinin əsas mənbəyi hesab olunur. Biotinin avitaminozu boy artımının ləngiməsinə, tüklərin tökülməsinə, əzələ ağrılarına, iştahsızlığa, əsəb pozuntusuna səbəb olur. Günlük orqanizmə lazım olan tələbat 150-200mg təşkil edir.

Biotin canlı orqanizmin həyat fəaliyyətinin inkişafı üçün çox lazımlı maddədir. İnsan üçün gündəlik tələbat 6-10 mq-^qdır. Biotin molekulu bitsiklik birləşmə olub, tetrahidrotiofen halqasında valerian turşusunun fragment ilə karbamidin kondensləşmə məhsuludur:



Biotinin molekulunda üç xiral mərkəz olduğunu nəzərə alsaq, onun ($2^n = 8$) 8 stereoizomeri malik olmasını görürük. Lakin onlardan bioloji aktivlik göstərənə təbiətdə rast olanı (+)-biotindir. Onun molekulundakı xiral mərkəzlərdə olan hidrogen atomlarının hamısı bir-birinə nisbətən *sis*- vəziyyətdə yerləşir:



Biotinin fəza komfiqurqsiyası

Biotin in vivo reaksiyalarında karboksil grubunun ötürülmesinde iştirak edir.

VIII.6. İki və daha çox heteroatomlu beşüzvlü heterotsiklik birləşmələr

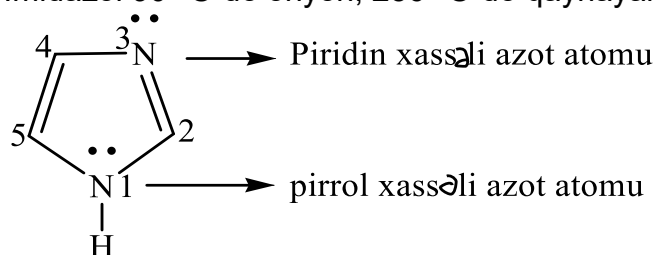
Beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrdə bir neçə heteroatomunun olması, molekulda qoşulmuş ikiqat rabitələrdəki elektron buludunun sıxlığının nüvədə qeyri-bərabər paylanmasına səbəb olur. Bu həmin birləşmələrin kimyəvi xassələrində özünü göstərir. Ona görə belə birləşmələrdə elektrofil və nükleofil hissəciklərin həmləsinin istiqaməti müəyyənləşdirilir. İki heteroatomlu beşüzvlü heterotsiklik birləşmələr, bir heteroatomlu beşüzvlü heterotsikllərə nisbətən davamlıdırlar. Onlar biratomlu heterotsiklik birləşmələrə nisbətən elektrofil əvəz olunma reaksiyaları üçün az aktivlik göstərilər. Onlar tautomerləşməyə çox həssas olub, molekullararası hidrogen rabitəsi ilə birləşirlər.

VIII.6.1. İmidazol.

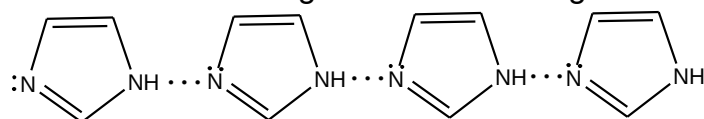
Canlı orqanizmlərdə geniş yayılmış və çox böyük bioloji əhəmiyyət kəsb edən, tərkibində iki azot atomu saxlayan beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrdən imidazolu və onun törəmələrini misal göstərmək olar. İmidazolun molekulunda olan azot atomlarının biri purrində olduğu kimi NH turşu qrupu olduğu üçün, o zəif turşu xassəsi, üçüncü vəziyyətdə olan azot atomu isə piridində olan azot kimi zəif əsasi xassə göstərir. Ona görə də imidazol amfoter xassəlidir.

Beləliklə, imidazol qüvvətli turşularla və qüvvətli əsaslarla qarşılıqlı təsirdə olaraq duz əmələ gətirir.

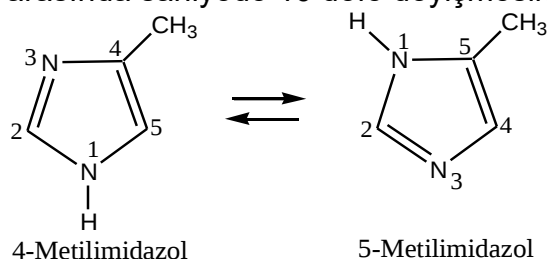
İmidazol 90 °C-də əriyən, 256 °C-də qaynayan bərk maddədir.



İmidazol molekulundakı NH turşu qrupu və $\ddot{N}=$ əsasi xassəli azotun hesabına molekullararası hidrogen rabitəsi əmələ gətirir:



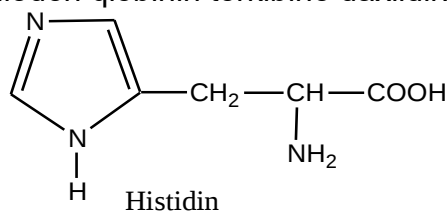
İmidazolun prototrop tautomeriyası çox sürətlə gedərək hidrogen atomunun hər iki azot atomu arasında saniyədə 10 dəfə dəyişməsinə səbəb olur:



Fərdi olaraq 4-metilimidazolu 5-metilimidazoldan ayırmaq mümkün olmadığına görə onu 4(5)-metilimidazol kimi adlandırırlar. Bu da metil qruplarının tautomer formalarının birində 4, digərində isə 5- vəziyyətində olduğunu göstərir.

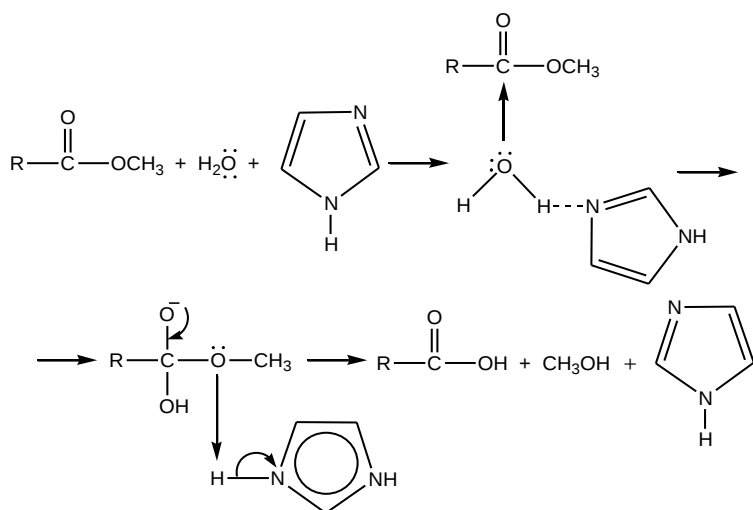
İmidazolun tibbioloji əhəmiyyətli törəmələrindən ən əhəmiyyətlisi α -aminturşu olan **histidin** və onun dekarboksilləşmə məhsulu olan **histamindir**.

Histidinə α -aminalaninin, yəni α -aminpropan turşusunun β -imidazol törəməsi kimi baxmaq olar. Ona görə histidin eyni zamanda α -amin- β -[4(5)-imidazolil] – propan turşusu da adlandırılır. Histidin bir çox zülalların, o cümlədən qlobinin tərkibinə daxildir:



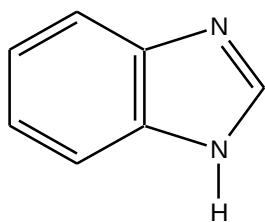
Hemoqlobində imidazol fraqmentindəki piridinə məxsus azot atomu hemində olan ferrium atomu ilə əlaqə yaradır.

Histidində imidazol halqasının xüsusi quruluşa malik olması (turşu və əsasi xassə göstərməsi) onun bəzi fermentativ reaksiyalarda əhəmiyyətli rol oynamasına səbəb olur. Yəni fermentativ proseslərdə katalitik xassə göstərir. İmidazol və onun törəmələrinin özünə məxsus xassələrindən biri onların protonunun eyni vaxtda donor və akseptor rolunu oynamasıdır. Məsələn, mürəkkəb efirin hidrolizində imidazol su molekulı ilə hidrogen rabitəsi yaradaraq onun nükleofil aktivliyini artırır:

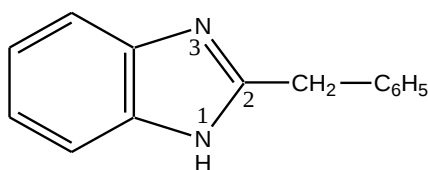


İmidazol halqası bəzi alkaloidlərin tərkibində olur.

Benzimidazol-imidazulun benzol ilə kondensləşməsindən əmələ gəlir



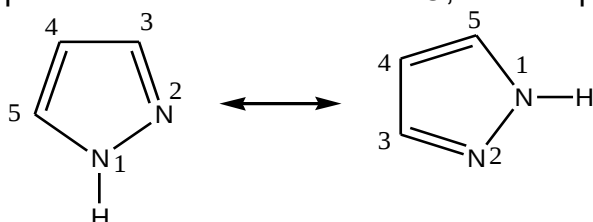
Benzimidazol bir sıra təbii birləşmələrin, o cümlədən B₁₂ vitamininin tərkibinə daxildir. Dibazulun əmələ gəlməsində iştirak edir. Dibazol arterial təzyiqi aşağı saxlamaq üçün istifadə olunur:



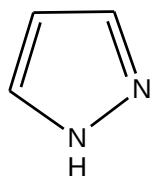
2-Benzilbenzimidazol (Dibazol)

VIII.6.2. Pirazol.

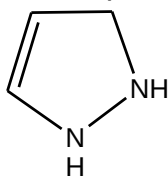
Pirazol və onun törəmələrinə təbiətdə rast gəlinmir. Onlar sintez yolu ilə alınır. Pirazol imidazulun izomeridir. İmidazoldan fərqli olaraq molekuldakı azot atomları 1,2-vəziyyətində yerləşir. Kimyəvi xassə etibarlı ilə hər iki izomerdə ümumi xassələr çoxdur. İmidazol kimi pirazol da amfoter xassəlidir. O, həm də prototrop tautomerliyə malikdir:



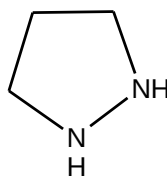
Pirazol 69 °C-də əriyir, 187 °C-də qaynayır. Tibbdə pirazulun qismən və tam hidrogenləşmiş məhsulu olan pirazulun və pirazolidinin törəmələrindən geniş istifadə olunur.



Pirazol



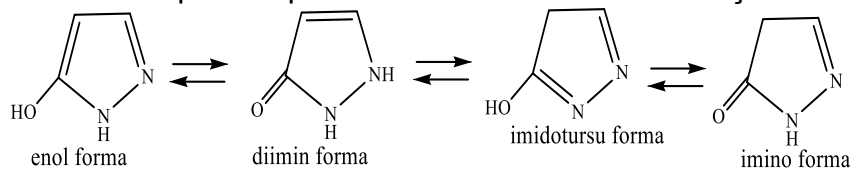
Pirazolin



Pirazolidin

Onun ən əhəmiyyətli törəməsi pirazolon-5-dir. Pirazolon-5 dərman maddəsi kimi istifadə olunan antipirin, amidopirin və analginin molekulunun tərkibinə daxildir.

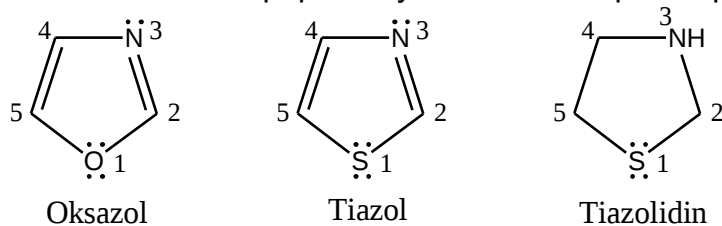
Pirazolon-5 prototrop tautomerlik nəticəsində bir neçə tarazlıq formada olur.



Pirazolon-5-in əsasında bir neçə dərman maddələri alınıb istifadə olunur. Antipirin, amidopirin və analginə pirazolon-5-in diimino formasının törəməsi kimi baxmaq olar.

VIII.6.3. Oksazol və tiazol.

Oksazol və tiazol tərkibində iki müxtəlif heteroatom olan beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrə aiddir. Onlara imidazolun homoloqları kimi baxmaq olar. İmidazoldan fərqli olaraq onların molekulunda NH qrupunun yerində müvafiq olaraq oksigen və kükürd atomları yerləşir.

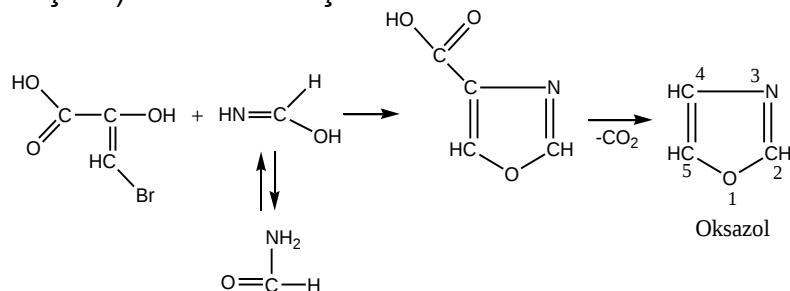


Oksazol və tiazol zəif əsasi xassəli olub, çox çətinliklə elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına daxil olurlar.

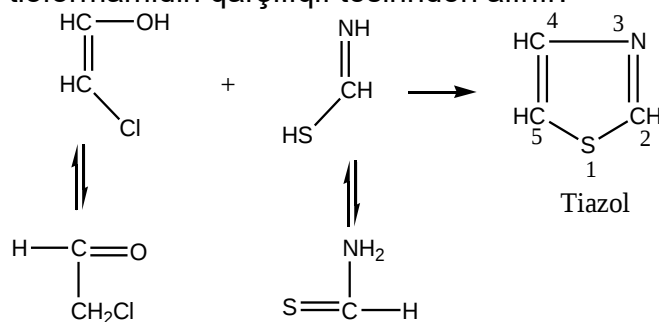
Tiazol halqası bir sıra dərman maddələrin (norsulfazol), vitamin B₁ (tiamin) və kokarboksiloza kofermentinin tərkibinə daxildir.

Tiazolun tam hidrogenləşmiş məhsulu **tiazolidin** adlanır.

Oksazolların ümumi alınma üsulları α-bromketonların turşu amidləri ilə kondensləşməsinə əsaslanır. Brompirozüm turşusu ilə formamidin kondensləşmə məhsulunun (oksazol-4-karbon turşusu) dekarboksilləşməsindən oksazol alınır:

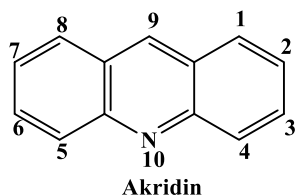
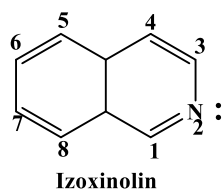
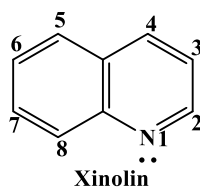
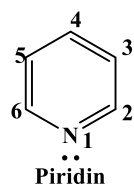


Tiazol xlorasetaldehidlə tioformamidin qarşılıqlı təsirindən alınır:



VIII.6.4. Bir heteroatomlu altıüzvlü heterotsiklik birləşmələr

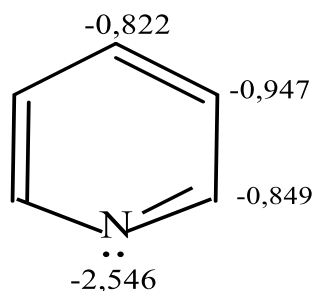
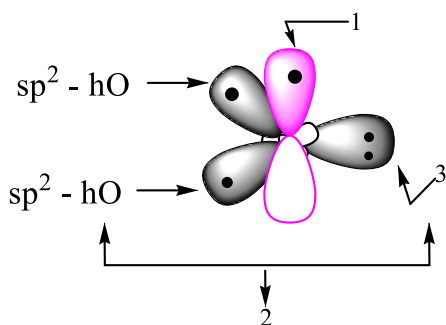
Bir hetero atomlu altıüzvlü heterotsiklik birləşmələrdən ən geniş praktiki əhəmiyyətə malik olanı piridin və onun törəmələridir. Bu heterotsiklik birləşmələrin əsas nümayəndələri aşağıdakılardır:



VIII.6.5. Piridin.

Piridin 115 °C-də qaynayan, rəngsiz mayedir. Su və üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur, xarakterik iyə malikdir. Zəhərli, onun buxarları ilə tənəffüs alıqda əsəb sisteminin ağır iflicinə səbəb olur. Piridin və onun törəmələri az miqdarda daş kömür qatranında rast gəlinir.

Piridin aromatik heterotsiklik birləşmə olub, əsasi xassəyə malikdir. Piridin molekulundakı azot atomu sp^2 hibrid vəziyyətindədir. Üç sp^2 hibrid orbitallarından ikisi σ rabitə əmələ gətirir. Aromatik sekstetin əmələ gəlməsində isə qeyri-hibrid vəziyyətində olan p elektronu iştirak edir. Bölünməmiş sərbəst elektrona malik sp^2 hibrid orbitalı piridin əsasi xassə göstərməsinə səbəb olur. Buna görə də yüksək elektromənfiyyətə malik azot atomu nüvədəki karbon atomlarının elektron buludunun sıxlığını azaldır:

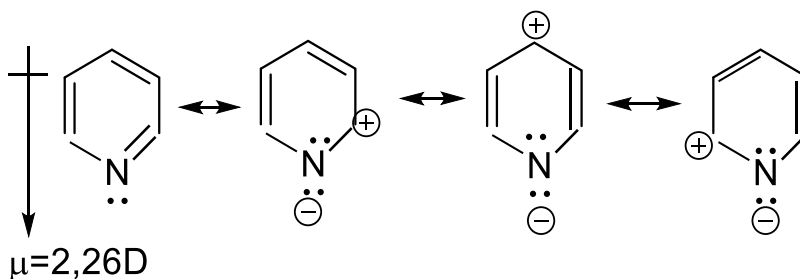


1-Piridində aromatik sekstetə daxil olan p-elektronu

2-Pridin molekulunda azot atomu elektronlarının hibrid halı (hO -hibrid orbital)

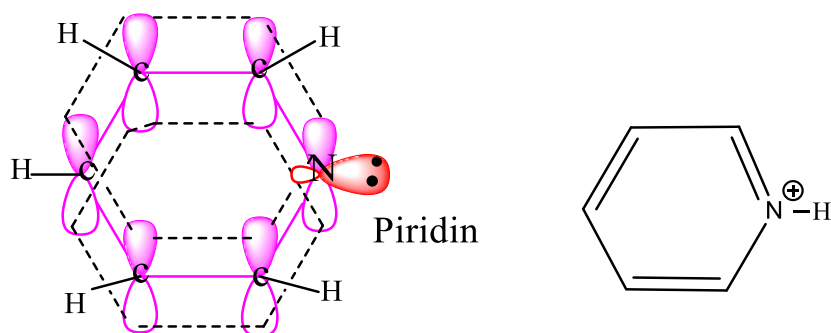
3- sp^2 -hO bölünməmiş elektron cütü

Pridin molekulunda π – elektronlarının aromatik delokalizasiyası aşağıdakı rezonans strukturları ilə təsvir olunur:

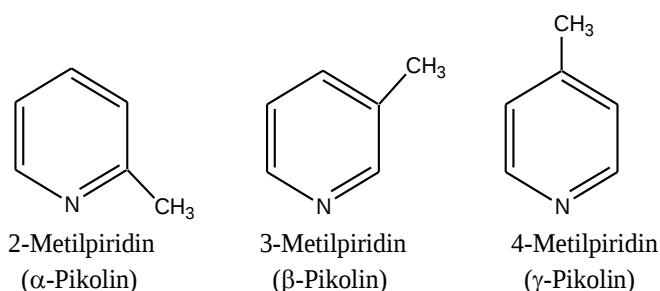


Əgər pirrolda azot atomu elektron cütünü aromatik sistemin yaranmasına sərf edərək nüvədə (tsikildə) p-elektron buludunun sıxlığını artıraraq onun elektrofil əvəz olunmaya qarşı aktivliyini artırarsa, piridində isə əksinə, azot atomu elektrona akseptor xassə göstərərək nüvədə (tsikildə) elektron buludunun sıxlığını azaldır. Ona görə də piridin benzola nisbətən elektrofil əvəz olunma reaksiyalarına çətin daxil olur. Asan hidrogenləşir və çətin oksidləşir. Piridin elektrofil əvəz olunma reaksiyalarına zəif daxil olmasına səbəb, həm də qüvvətli turş

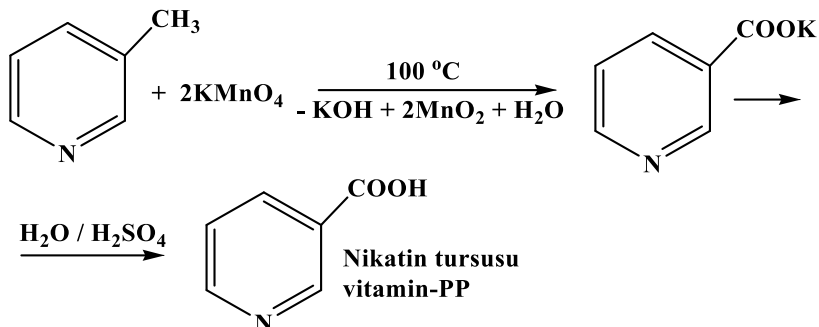
mühitdə protonlaşaraq piridin kationu formasında ($C_5H_5NH^+$) mövcud olmasıdır ki, bu da elektrofil həmləri çətinləşdirir.



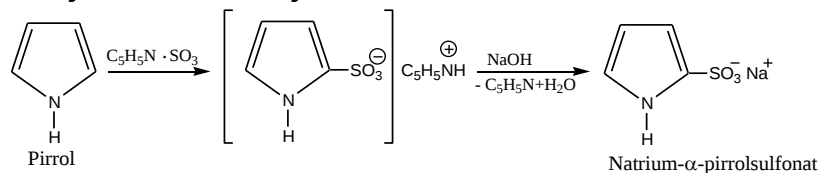
Piridin homoloqları asan oksidləşərək uyğun piridin karbon turşuları əmələ gətirir. Bu zaman oksidləşmə yan zəncirdə gedir. Piridin metil törəmələrinə *pikolinlər* deyilir (α , β , γ -pikolinlər):



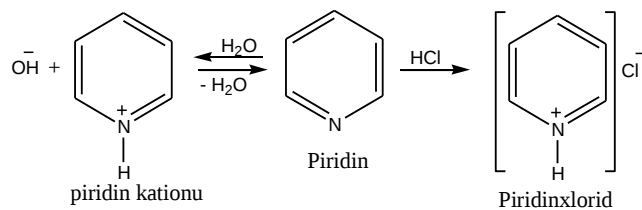
β -Pikolin oksidləşərək β -piridinkarbon turşusu əmələ gətirir ki, bu da *nikotin turşusu* və ya *vitamin PP* adlanır:



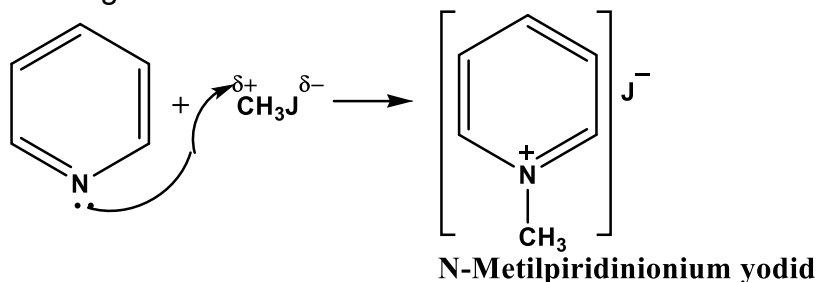
Piridin molekulundakı azot atomunun cüt elektronları π elektron sekstetində iştirak etmir. Ona görə o əsasi xassə göstərərək, sulu məhlulda lakmusu göy rəngə boyayır. Ona mineral turşularla təsir etdikdə donor-akseptor rabitəli kompleks, kristallik piridin duzları əmələ gətirir. Sulfat anhidridi ilə piridinsulfotrioksid $C_5H_5N \cdot SO_3$ əmələ gətirir ki, bu da beşüzvlü heterotsiklik birləşmələrin sulfolaşmasında istifadə olunur:



Piridin əsaslığı alifatik aminlərin əsaslığına nisbətən çox azdır. Bu onunla əlaqədardır ki, azot atomunun sərbəst elektron cütü sp^2 hibrid orbitalı əmələ gətirir. Piridində olan azot atomu adi aminlərdə olan sp^3 - hibrid vəziyyətli azot atomuna nisbətən daha çox elektromənfiliyə malikdir:

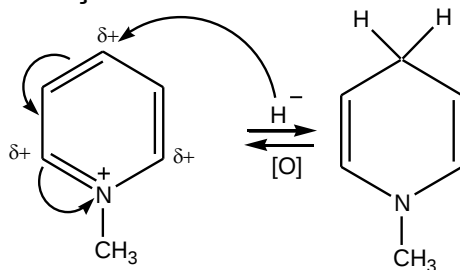


Piridin azot atomu nükleofil xassəyə malikdir. Alkilhalogenidlərlə dördlü alkilpiridin duzu əmələ gətirir:



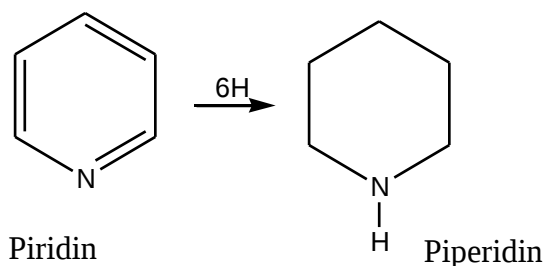
Bu kimi duzlarda azot atomunun müsbət yükünün hesabına piridin nüvəsinin elektron sıxlığı bir daha azalaraq, onun nükleofil həmləyə qarşı reaksiya qabiliyyətini artırır.

N-Metilpiridinonium kationuna qüvvətli nükleofil olan hidrid ionu ilə təsir etdikdə o reduksiya olunaraq 1,4-dihidro-N-metilpiridinə çevrilir.

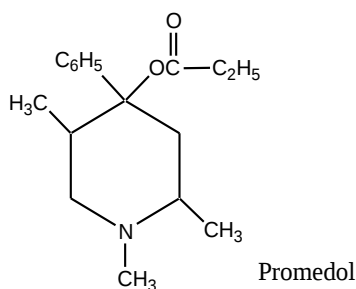


1,4-Dihidro-N-metilpiridində aromatiklik şərti pozulur, molekul qeyri-stabil hala keçir. Ona görə də oksidləşmə reaksiyası hesabına molekul aromatik vəziyyətə keçməyə çox meyilli olur. Bu oksidləşmə-reduksiya reaksiyası ən lazımlı koferment olan NAD^+ -in modulyasiyasına təsir göstərir.

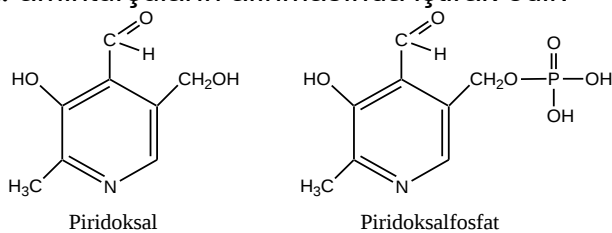
Piridin reduksiyası (hidrogenləşməsi) benzola nisbətən mülayim şəraitdə gedir. O, natriumun spirtə təsiri nəticəsində alınan hidrogenlə, Ni katalizatorunun iştirakı ilə hidrogenləşərək piperidinə çevrilir:



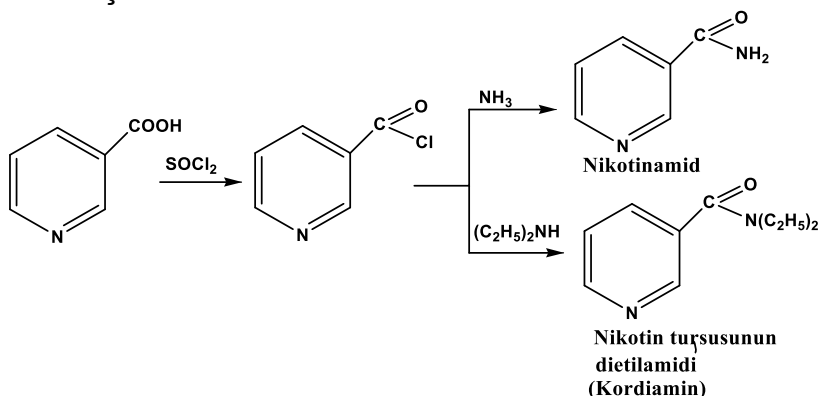
Piperidin halqası ən böyük effektivli anestetik xassəyə malik olan promedolun tərkibinə daxildir:



Piperidin və piridin nüvələri bir çox alkaloidlərin tərkibinə daxildir. Piridinin əhəmiyyətli törəmələri B₆ vitamini qrupuna daxil olan birləşmələrin əsasını təşkil edir. Məsələn, piridoksal piridoksalfosfat şəklində α -aminturşuların alınmasında iştirak edir:

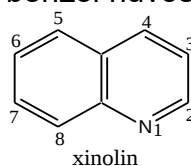


Nikotin turşusu və nikotinamid piridin törəməsi olub, iki formada PP vitamini adlanaraq tibbdə pellaqra xəstəliyinin müalicəsində istifadə olunur. Nikotinamid ferment sisteminin tərkib hissəsindən biri olub oqranizmdə oksidləşmə-reduksiya prosesini həyata keçirir. Nikotin turşusunun dietilamid kordiamin adı ilə mərkəzi əsəb sisteminin effektiv stimulyatoru kimi istifadə olunur. Nikotin turşusundan alınır:

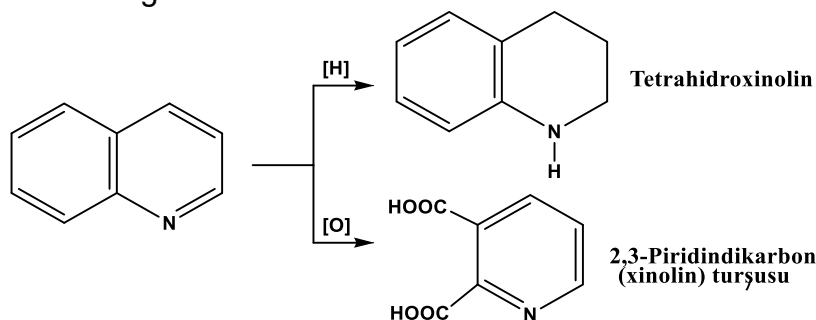


VIII.6.6. Xinolin (2,3-benzpiridin).

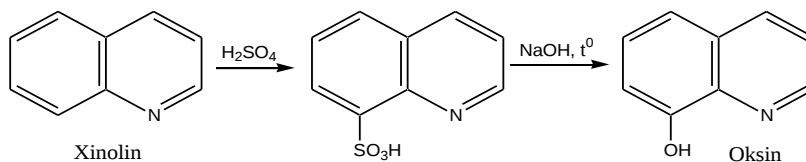
Xinolin kondensləşmiş sistemə aid olub, benzol nüvəsi ilə piridin halqasından ibarətdir.



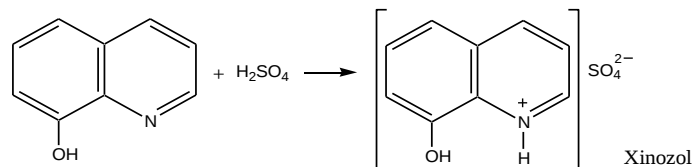
Xinolin xassə etibarilə piridinə oxşayır. Əsasi xassəlidir. Alkilhalogenidlərlə dördlü xinolin duzu əmələ gətirir. Xinolini reduksiya etdikdə tetrahidroxinolin, piridin halqası hidrogenləşir, oksidləşdirdikdə isə benzol halqası parçalanaraq 2,3-piridinkarbon turşusu (xinolin turşusu) əmələ gətirir. Bu reaksiyalar xinolində benzol və piridin halqalarının müxtəlif reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik olmasını göstərir:



Xinolin elektrophil əvəzlənmə reaksiyalarına benzola nisbətən çətin, piridinə nisbətən isə asan daxil olur. Əvəzlənmə reaksiyası ən çox xinolin molekulunda 5 və 8 vəziyyətində gedir. Xinolinin tibbi-bioloji əhəmiyyətinə gəldikdə, onun nüvəsi bəzi alkaloid və dərman maddələrinin tərkibində olur. Xinolini sulfolaşdırdıqda 8-xinolin sulfoturşu alınır ki, onu da qələvi ilə əritdikdə 8-hidroksixinolin (oksin) əmələ gəlir:



Oksinə sulfat turşusu ilə təsir etdikdə 8-hidroksixinolinsulfat alınır ki, ona *xinozol* deyilir:

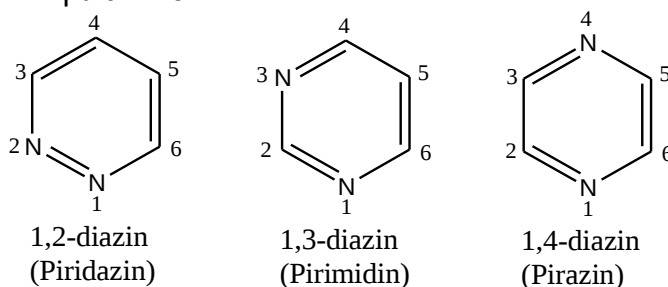


Xinoxol antiseptik xassəli olduğu üçün tibbdə geniş istifadə olunur.

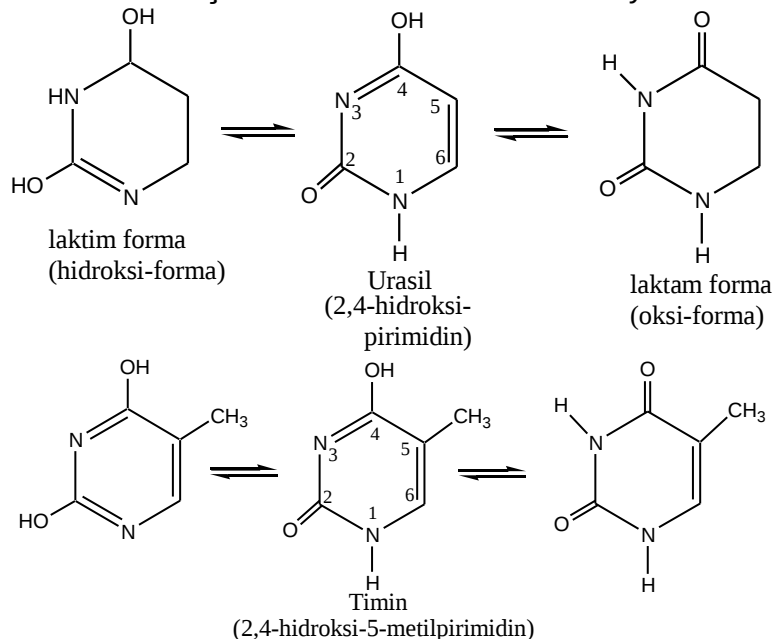
İki heteroatomlu altı və yeddiüzvlü heterotsiklik birləşmələr.

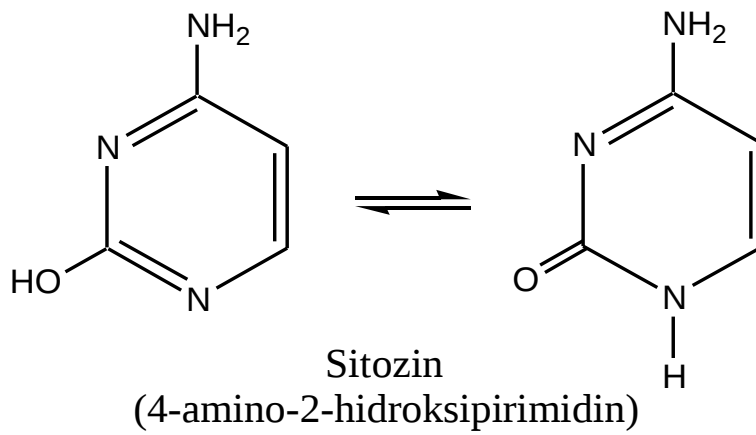
VIII.6.7. Pirimidin və onun törəmələri.

İki heteroatomlu altıüzvlü heterotsiklik birləşmələr qrupuna *piridazin*, *pirimidin* və *pirazin* daxildir. Onlar ümumi olaraq *diazinlər* adlanır.



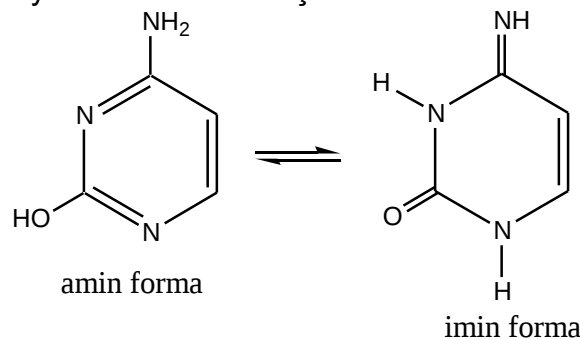
Altıüzvlü heterotsiklik nüvəyə ikinci azot atomu daxil edildikdə onun elektrofil əvəzlənmə reaksiyasının aktivliyini piridinə nisbətən azaldır. Bu zaman diazinlərin əsaslığı da azalır. Qüvvətli turşularla yalnız azot atomlarından biri duz əmələ gətirir və elektrofil əvəzlənmə reaksiyalarına praktiki olaraq girmir. Molekula elektrodonor (OH və NH₂) qruplar daxil edildikdə onların reaksiya qabiliyyəti artır. Bunlardan ən çox əhəmiyyətli olan pirimidinin əmələ gətirdiyi hidroksil və amin törəmələridir. Onlardan nuklein turşularının komponentləri olan urasil, timin və sitozini göstərmək olar. Onlar üçün laktim – laktam tautomerliyi xarakterikdir:



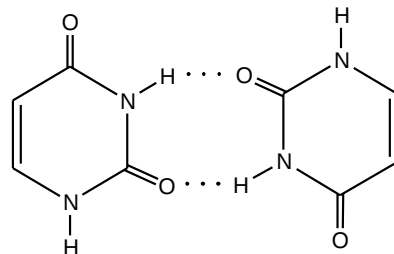


Bu tautomerləşmə tarazlıqlarından laktam forma (oksi- forma) daha çox üstünlük təşkil edir. Laktim formada, yeni hidroksi formada pirimidin nüvəsinin aromatikliyi pozulmur. Çünki molekuldakı amid (NH) qrupunun azotunda olan azot atomunun elektron cütü qoşulmada iştirak edir. Yeni nüvədə qoşulma sistemi qırılmaz.

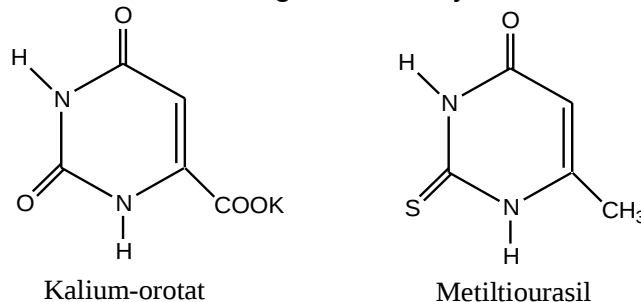
Pirimidin amin törəməsi olan sitozinin başqa bir tautomer forması da mövcuddur. Buna amin-imin tautomerləşmə deyilir. Bu tautomerləşmə zamanı amin forma üstünlük təşkil edir.



Urasil, timin, sitozin yüksək temperaturda əriyən bərk maddələrdir. Suda həll olurlar. Qeyri-polyar üzvi həlledicilərdə həll olurlar. Onlar üçün molekul arası hidrogen rabitəsi xarakterikdir. Bu cür assosiasiya nuklein turşularının molekulyar quruluşunda əhəmiyyətli rol oynayır.



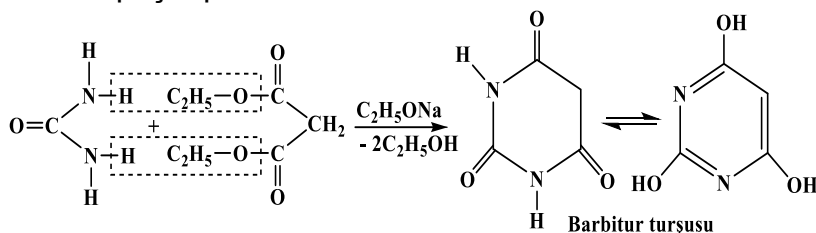
Pirimidin hidrokşi, amin və tio törəmələrinin bir çoxundan dərman maddələri kimi istifadə olunur. Məsələn, urasil-6-karbon turşusunun kalium duzu orot turşusu adı ilə orqanizmdə mübadilə prosesin stimulyatoru rolunu oynayır. Metilurasil qalxanabənzər vəzinin funksiyasının pozulması nəticəsində əmələ gələn xəstəliyin müalicəsində istifadə olunur.



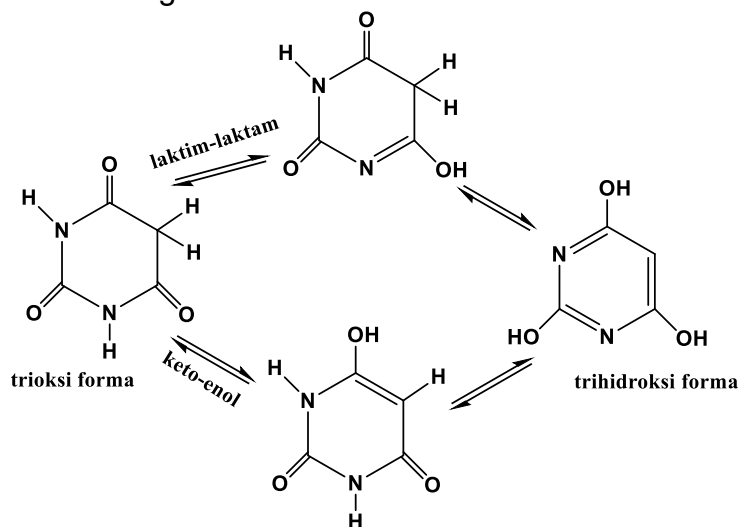
Pirimidin törəmələri bəzi alkaloidlərin və sulfanilamidlərin tərkibində olur. Hidroksil qrupu piridin törəmələrinə turşuluq xassəsi verir. Bunu laktim formalı



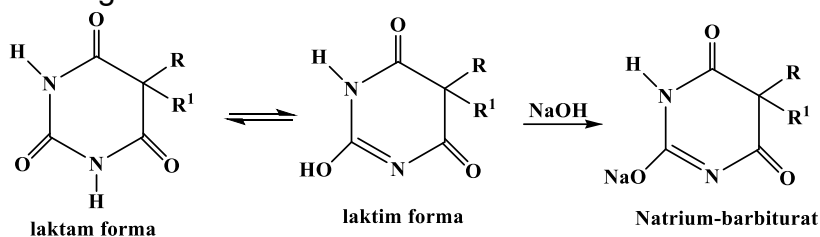
Xüsusilə, 2,4,6-trihidroksipirimidin (barbitur turşusu) sirkə turşusundan çox qüvvətli turşuluğa malikdir. Barbitur turşusu malon turşusunun tsiklik ureidi olub, malon efiri ilə karbamidin natrium-etilatın iştirakı ilə qarşılıqlı təsirindən alınır.



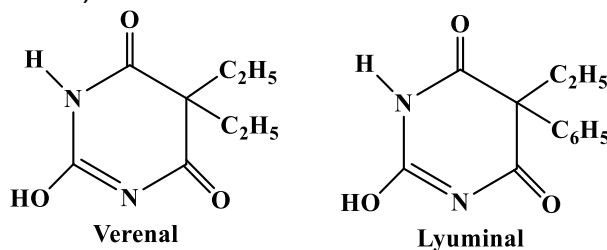
Barbitur turşusu üçün iki cür tautomerləşmə xarakterikdir. Laktim-laktam və keto-enol tautomerləşməsi. Barbitur turşusunun 5,5-diəvəzli törəmələri **barbituratlar** adlanır. Onlar yuxugətirici və qıcolma xəstəliklərinə qarşı dərman maddəsi kimi istifadə olunur. Onlar malon efirindəki metilengrupunun hidrogenlərinin əvəz olunmasından alınır.



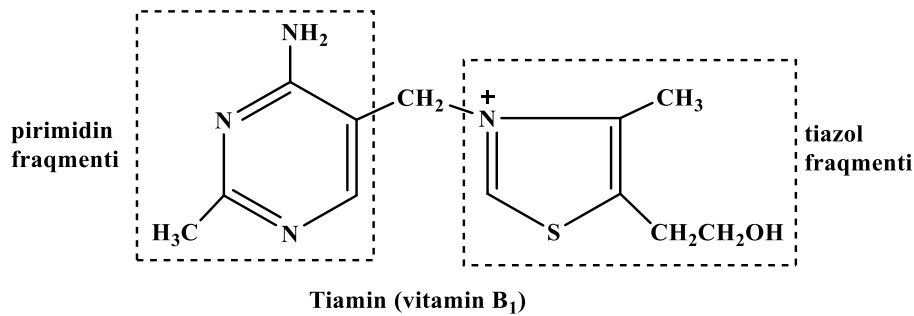
Barbituratlar üçün yalnız laktim-laktam tautomerliyi mümkündür. Onlar asanlıqla NaOH-in bir ekvivalenti ilə duz əmələ gətirirlər:



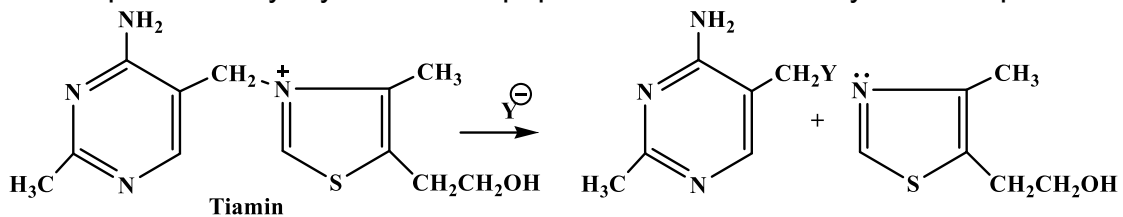
R = R' = C₂H₅ olduqda 5,5-dietil barbital turşusu (verenal), R = C₂H₅, R' = C₆H₅ olduqda, 5-etil-5-fenilbarbital turşusu (lyuminal) adlanır:



Tiamin (vitamin B₁) - ən əhəmiyyətli vitaminlərdən biri olub, tərkibi iki heterotsiklik halqadan ibarətdir. Tiamini təşkil edən pirimidin və tiazol halqaları bir-biri ilə metilen qrupu vasitəsi ilə birləşir:



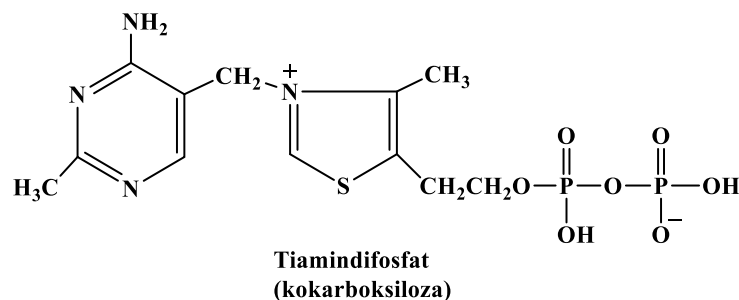
Tiazol halqasında olan azot atomu müsbət yüklü ammonium kationu şəklində göstərilir. Təbii mənbələrdən və sintetik yol ilə alınan vitamin B₁ adətən dördəvəzli ammonium duzunun xloridi, bromidi kimi olur. Bunlara **tiaminxlorid** və ya **tiaminbromidlər** deyilir. Tiamin neytral mühitdə qızdırdıqda və qələvi ilə asan parçalanmaya məruz qalaraq nükleofil əvəzlənmə reaksiyasına daxil olur. Buna səbəb tiazol fraqmentindəki müsbət yüklü azot atomunun elektroakseptor təsiri nəticəsində körpü rolunu oynayan metilen qrupunun nükleofil həmləyə məruz qalmasıdır:



Qida məhsullarında B₁ vitamininin azlığı ağır xəstəliklər törədir. Şərqdə bu xəstəlik **beri-beri** xəstəliyi adlanır.

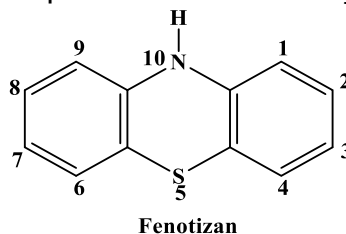
B₁ vitamininə olan tələbat onunla əlaqədardır ki, o kokarboksiloza kofermentinin quruluşuna daxil olub, α -keto turşusunu dekarboksilləşməsini apararaq asetilkoferment-A-nın sintezinə səbəb olur.

Kokarboksiloza tərkib etibarilə tiaminin difosfat (pirofosfat) turşusu ilə əmələ gətirdiyi mürəkkəb tiamindifosfat efridir:

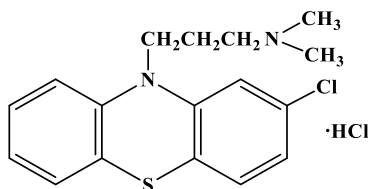


VIII.6.8. Fenotiazin.

Fenotiazin iki müxtəlif heteroatomlu (azot və kükürd) altıüzvlü heterotsiklik birləşmədir. Heterotsikl hər iki tərəfdən benzol halqası ilə əhatə olunmuşdur:



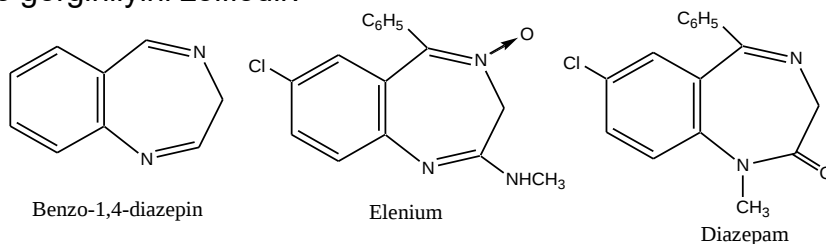
Fenotiazinin 2, 10 diəvəzli törəmələri psixotrop xassəyə malik dərman maddələrinin qrupunu əmələ gətirir. Onlardan biri 2-xlor-10-(3-dimetilaminpropil)-fenotiazinin HCl duzudur ki, o **aminazin** adı ilə sakitləşdirici dərman maddəsi kimi istifadə olunur:



VIII.6.9. Diazepin.

Diazepin – molekulu iki azot atomlu yeddüüzlü heterotsiklik birləşmədir. Diazepinin tam öyrənilmiş və tibbi əhəmiyyətə malik olan törəməsi **benzodiazepindir**. Benzodiazepin (benzo-1,4-diaze-pin) xəstədə qorxu və həyəcan hissini yox edərək sakitləşdirici təsir göstərir. Psixi gərginliyi və qorxu hissini aradan qaldıran maddələr **trankvilizatorlar** adlanır (latınca – sakitləşdirmək deməkdir).

Trankvilizatorlar mərkəzi sinir sistemini sakitləşdirərək yuxugətirici və neyroleptik maddələrin təsirin gücləndirir. Onlar mərkəzi sinir sistemini oyadıcı maddələrin – sticxin, kopazol, fenamin və s. təsirini, əzələ gərginliyini zəiflədir.



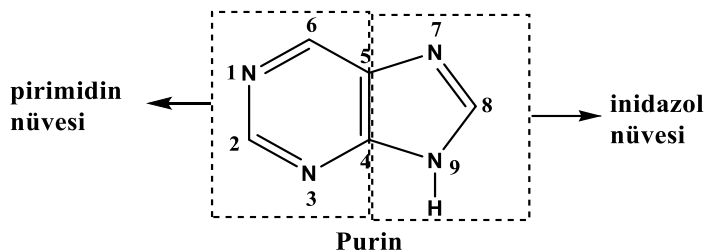
2-Metilamino-4-okso-5-fenil-7-xlorbenzo-1,4-diazepin formakoloji təsirinə görə elenium, 1-metil-2-okso-5-fenil-7-xlorbenzo-1,4-diazepin isə diazepam adı ilə tibbdə istifadə olunur.

VIII.7. Bitsiklik heterotsiklik birləşmələr.

Bitsiklik heterotsiklik birləşmələrdən ən çox yayılanlarından **purin və pteridin** sırası birləşmələrdir.

VIII.7.1. Purin və onun törəmələri.

Purin-pirimidin və imidazol nüvələrinin kondensləşməsindən əmələ gələn bitsiklik heterotsiklik birləşmədir.



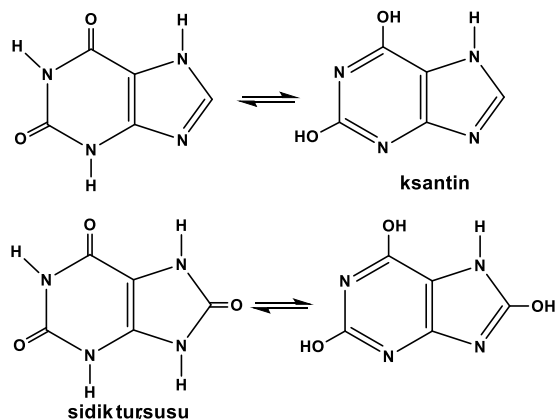
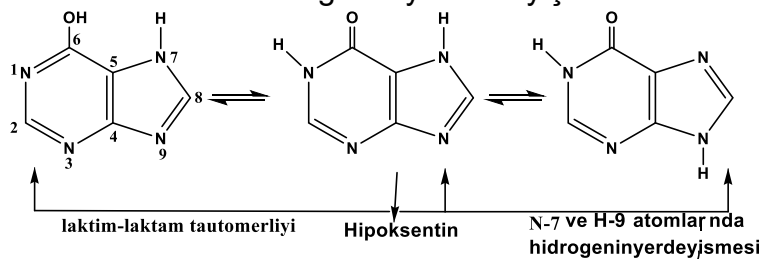
Purin sistemi aromatikdir. Çünki Hückel qaydasını ödəyən π -elektron sistemə malikdir. İkiqat rabitəli 8π elektron və 9- vəziyyətində yerləşən azot atomunun π elektron cütü $4n+2=4\cdot 2+2=10\pi$ elektron sistemi yaradır ki, bu da naftalində olduğu kimidir.

Purin 216°C -də əriyən, suda yaxşı həll olan, amfoter xassəli birləşmədir. Oksidləşdiricilərə qarşı davamlıdır. Qüvvətli turşularla duz əmələ gətirir. NH-da olan hidrogen atomunun hesabına turşu xassəsi göstərərək qələvi metallarda duz əmələ gətirir.

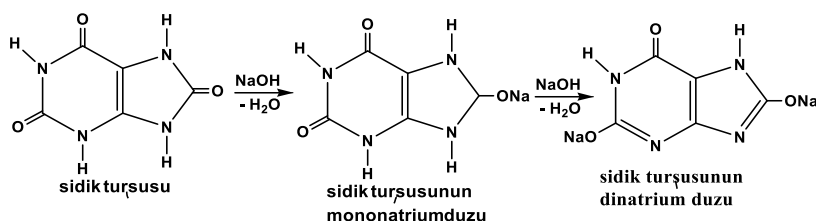
Purinin hidroksi- və aminpurinləri canlıların həyat fəaliyyətində çox aktiv iştirak edirlər. Onlardan 6-hidroksipurin və ya hidroksipurin-hipoksantin, 2,6-dihidroksipurin və ya ksantin və 2,6,8-trihidroksipurin və ya sidik turşusu orqanizmdə nuklein turşusunun metabolizmi zamanı əmələ gəlir:



Hidroksipurinlərdə laktim-laktam tautomeriyası və eyni zamanda imidazol halqasındakı 7 və 9 vəziyyətindəki azot atomları arasında hidrogenin yerini dəyişməsi mümkündür:



Sidik turşusu orqanizmdə purin birləşmələrinin sintezində axırncı məhsuldur. O, gün ərzində 0,5-1 q mirdarında sidik vasitəsilə orqanizmdən ifraz olunur. Sidik turşusu ikiəsaslı turşudur, suda həll olmur. Qələvidə asan həll olaraq duz əmələ gətirir. Onun natrium duzuna uratlar deyilir:



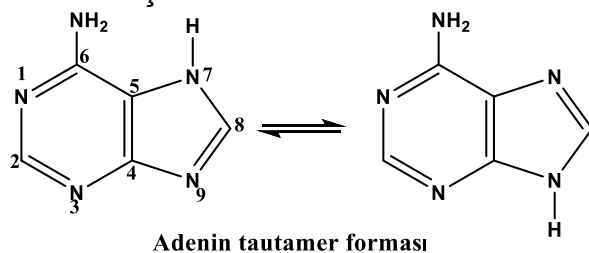
Orqanizmdə maddələr mübadiləsi pozulduqda bu duzlar oynaqalarda duzlaşmaya və böyrəkdə daş əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Sidik turşusunu nitrat turşusu ilə qaynatdıqdan sonra soyuq reaksiya məhsuluna NH₃ əlavə etdikdə bənövşəyi rəngin əmələ gəlməsi purin nüvəsinin birləşmədəki keyfiyyət tərkibini təyin edir.

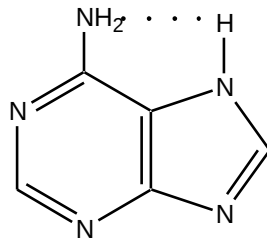
Kimyəvi xassələrinə görə ksantin və hipoksantinlər müəyyən dərəcədə sidik turşusunun analoqudur. Onlar da amfoter xassə göstərərək, turşu və əsaslarla duzlar əmələ gətirirlər. Ksantin N-metil əvəzlənmiş törəmələri alkaloidlərə aiddir.

VIII.7.2. Aminpurinlər.

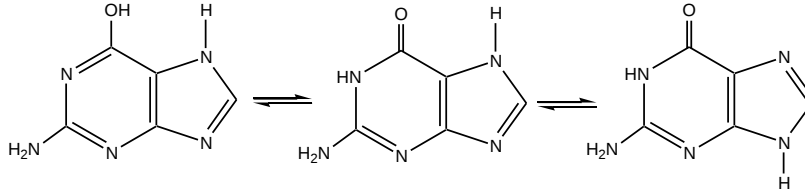
Aminpurinlərdən ən əhəmiyyətli 6-aminpurin (adenin) və ya 2-amin-6-hidroksipurindir (qvanin). Onlar nuklein turşularının mütləq komponentləridir. Adenin eyni zamanda bəzi kofermentlərin tərkibinə daxildir. Məsələn, KoASH. Adenin üçün N-7 və N-9 atomları arasında hidrogenə görə prototrop tautomerləşmə mümkündür:



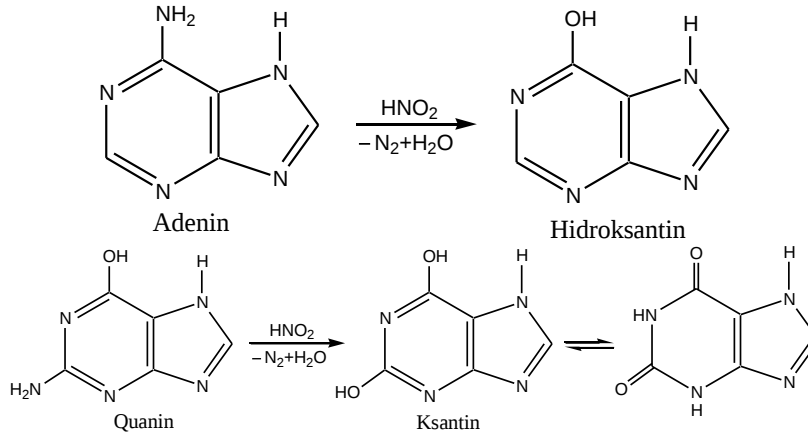
Sulu məhlulunda 7-NH tautomeri 2,5 dəfə çox olur. Bu onunla izah olunur ki, C-6-da olan amin qrupu ilə 7-NH qrupu arasında molekul daxili hidrogen rabitəsi əmələ gəlir:



Quanin üçün də laktim-laktam tautomerliyi mümkündür:



Nitrit turşusu ilə adenin və quaninə təsir etdikdə dezaminləşmə prosesi baş verərək, uyğun hipoksantin və ksantin alınır:

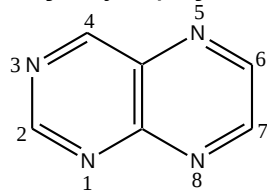


Quanin və adenin pirimidin əsasları ilə bərabər nuklein turşularının düzlüyündə iştirak edərək, orqanizmdə zülal formasında irsi xassəni müəyyən edir.

Quanin balıqların pulcuqlarında daha çox olur. Buna görə də onlar parıltılıdırlar. Həllədicilər vasitəsi ilə pulcuqları xırdalayaraq onlardan süni mirvari muncuqları hazırlanır.

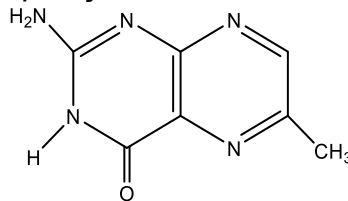
VIII.7.3.Pteridin.

Pteridin pirimidin və pirazinin kondensləşməsindən əmələ gələn bitsiklik heterotsiklik birləşmə olub, aromatik xassəyə malikdir. Oksidləşməyə qarşı davamlıdır, əsasi xassəlidir.



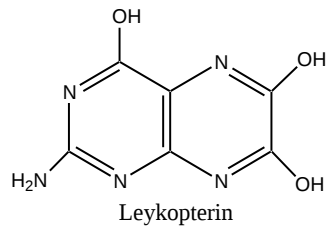
1,3,5,8-Tetraazanaftalin
(pteridin)

Təbiətdə onun hidroksi və amin törəmələri çox geniş yayılıb. Onlardan 2-amin-6-metil-4-oksopiteridin fraqmenti vitaminlərin quruluş tərkibinə daxil olan fol turşusu adlanır:

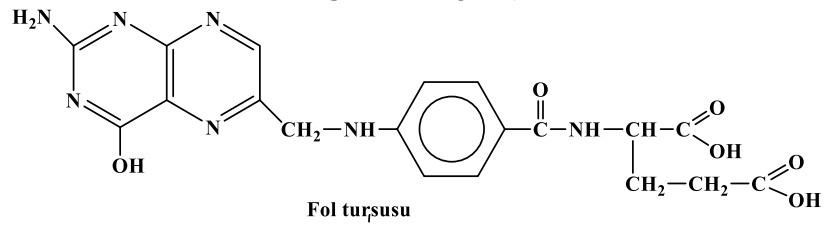
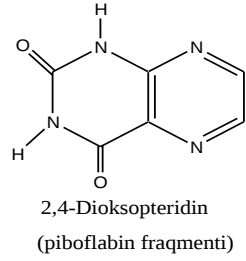


Folium turşusunun fraqmenti

Onlar təbiətdə kəpənlərin qanadlarının boyayıcı maddəsi kimi mövcuddurlar. Buna misal olaraq kələm kəpənəyinin qanadlarını ağ rəngə boyayan leykopterin və sarı rəngə boyayan maddə isə ksantopterin göstərmək olar:



2,4-Dioksopteridin fraqmenti canlı orqanizmlərin boy atma faktoruna təsir edən riboflabinin (B₂ - vitamini) tərkibinə daxildir:



Ədəbiyyat

1. Несмеянов Н.А., Несмеянов А.Н. Начало органической химии. М.: 1974, 743 с.
2. Терней.А. Современная органическая химия. Москва, «Мир», в 2 т-х 1981, 651 .
3. Травень В.Ф. Органическая химия. Москва 2004, 582 с. в 2 т-х.
4. Грандберг И.И. Органическая химия. Москва, «Высшая школа», 1987, 564 с.
5. А.М.Мəһərrəmov, R.A.Qasimov, M.Ə.Allahverdiyev Bioüzvi kimya.
Nəş: Çəşoğlu. 2009, 364 с.
6. А.М.Мəһərrəmov, M.N.Мəһərrəmov Üzvi kimya. Nəş: BDU.2006.
7. А.М.Мəһərrəmov, M.Ə.Allahverdiyev Üzvi kimya. Nəş:Çəşoğlu.2005.
8. R.A.Qasimov Üzvi kimyadan müəhazirə mətinləri .
9. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия. М. Высш.шк. 1981.
10. Ya.A.Uqay. "Ümumi kimya"(tərcümə D.M.Babanlı) Bakı-2003.
11. Шабаров Ю.С. Органическая химия. «Химия» Москва 2002.
12. Степаненко Б.Н. Курс органической химии. М.1976, т.1, 2.
13. Кольман.Я., Рём К. Наглядная биохимия. Москва, Изд. «Мир» 2004, 469 с.
14. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. Москва «Просвещение» 1987, 815 с.
15. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. Москва, Изд. «Медицина» 1991, 472 с.
16. Филипович Ю.Б. Основы биохимии. Москва, Высшая школа 1994, 256 с.
17. Шадарова Э.А., Богданов А.А., Химия нуклеиновых кислот и их компонентов. М.: Химия, 1978, 411 с.
18. Коремков Н.К., Будовский Э.И. и др. Химия нуклеиновых кислот. М.: Химия, 1970, 287 с.
19. Осипова О.В., Шустов А.В. Биоорганическая химия. Москва. 2007, 190 с.
20. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. Под редакций Н.А.Тюкавкиной. Москва 2006, 318 с.
21. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Москва, «Медицина» 1987, 528 с.
22. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии.
Изд."химия" Ленинградское отделение 1968, 1005с.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz-----	3
FƏSİL I.1 Üzvi kimyanın pridmeti	
I.1.1. Üzvi kimyanın yaranması və inkişafı-----	4
I.1.2 Üzvi maddələrin xüsusiyyətləri -----	5
I.1.3.Üzvi birləşmələrin kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi-----	6
I.1.4.Üzvi kimyanın əhəmiyyəti və insan həyatında rolu-----	7
I.1.5.Üzvi birləşmələrin təsnifatı -----	8
I.1.6.Üzvi birləşmələrdə ekelektron effektləri -----	10
I.1.7.Üzvi reaksiyaların təsnifatı -----	15
I.1.8. Üzvi molekulların stereokimyası haqqında qısa məlumat-----	21
I.1.9. R-,S-nomenklatura -----	26
I.1.10. D-, L- nomenklatura -----	31
I.1.11. Diasteromerlər-----	32
I.1.12. Konformasiya analizi -----	35
I.1.13. Tsiklik sistemlərdə konformasiyalar-----	38
FƏSİL.II. KARBOHİDROGENLƏR	
II.1.Doymuş karbohidrogenlər (Alkanlar.Parafinlər)-----	40
II.1.1.Alkanlarda konformasiya -----	44
II.1.2. Fiziki xassələri -----	47
II.1.3.Alınma üsulları -----	47
II.1.4. Kimyəvi xassələri -----	50
II.1.5.Tətbiqi -----	56
II.2. Alkenlər	
II.2.1.Alkenlərin homoloji sırası və etilenin quruluşu -----	56
II.2.2.Alkenlərin nomenklaturası və izomerliyi -----	58
II.2.3.Fiziki xassələri -----	60
II.2.4. Alınma üsulları -----	60
II.2.5. Kimyəvi xassələri -----	62
II.2.6. Tətbiqi -----	68
II.3. Dien karbohidrogenləri	
II.3.1.Butadien-1,3 və 2-metilbutadien-1,3-ün quruluşu -----	69
II.3.2.Nomenklaturası və izomerliyi -----	70
II.3.3.Alınma üsulları -----	71
II.3.4.Fiziki xassələri -----	73
II.3.5.Kimyəvi xassələri -----	73
II.3.6.Təbii kauçuk -----	79

II.4 Alkinlər	
II.4.1.Homoloji sırası, nomenklaturası,quruluşu və izomerliyi -----	80
II.4.2.Alkinlirin alınması -----	83
II.4.3.Fiziki xassələri -----	86
II.4.4. Kimyəvi xassələri -----	86
II.4.5. Asetilenin tətbiqi -----	91
II.5.Tsikloalkanlar (Tsikloparafinlər) -	
II.5.1.Nomenklaturası və izomerliyi -----	92
II.5.2 Alınma üsulları -----	95
II.5.3.Fiziki xassələri -----	96
II.5.4 Kimyəvi xassələri -----	56
II.5.5.Tətbiqi -----	99
II.6.Aromatik karbohidrogenlər	
II.6.1.Izomerliyi və nomenklaturası -----	103
II.6.2.Alınma üsulları -----	103
II.6.3.Fiziki xassələri -----	105
II.6.4.Kimyəvi xassələri -----	105
II.6.5. I və II növ əvəzləyicilər -----	110
II.6.6.Politsiklik aromatik karbohidrogenlər -----	115
II.6.7.Kondensləşmiş arenlər -----	117
II.6.8.Alınma üsulları -----	117
II.7.Halogenli törəmələr	
II.7.1.Nomenklaturası -----	120
II.7.2 Alınma üsulları -----	120
II.7.3.Fiziki xassələri -----	122
II.7.4.Kimyəvi xassələri -----	123
II.7.5.Nukleofil əvəzlənmə -----	123
II.7.6.Eliminləşmə (ayırılma) reaksiyası -----	129
II.7.7."Birləşmə-ayırılma" ilə gedən nukleofil əvəzləmə-----	132
II.7.8."Ayrılma - birləşmə tipli nukleofil əvəzləmə -----	134
FƏSİL-III. SPİRTLƏR VƏ FENOLLAR	
III.1.Doymuş biratomlu spirtlər. hidrosibirləşmələr-----	137
III.1.1.Nomenklaturası və izomerliyi-----	139
III.1.2.Spirtlərin quruluşu-----	141
III.1.3.Spirtlərin alınması-----	141
III.1.4.Spirtlərin fiziki xassələri-----	144
III.1.5.Spirtlərin kimyəvi xassələri-----	144

III.1.6.Tətbiqi-----	151
III.2.Sadə efirlər	
III.2.1.Sadə efirlərin nomenklaturası-----	151
III.2.2.Fiziki xassələri-----	152
III.2.3.Alınması-----	152
III.2.4.Kimyəvi xassələri-----	153
III.3.Çoxatomlu spirtlər (poliollar)-----	153
III.3.1.Nomenklaturası-----	154
III.3.2.Etilenqlikolun alınma üsulları-----	154
III.3.3.Fiziki xassələri-----	156
III.3.4.Kimyəvi xassələri-----	156
III.3.5.Tətbiqi-----	160
III.4. Fenollar	
III.4.1.Nomenklaturası və izomerliyi-----	161
III.4.2.Fenolun elektron quruluşu-----	162
III.4.3.Alınma üsulları-----	163
III.4.4.Fiziki xassələri-----	165
III.4.5.Kimyəvi xassələri-----	165
III.4.6.Tətbiqi-----	170
Fəsil-IV. Karbonilli birləşmələr	
IV.1. Aldehidlər-----	170
IV.1.1.Nomenklaturası və izomerliyi-----	171
IV.1.2.Karbonil qrupunun quruluşu-----	173
IV.1.3.Aldehid və ketonların alınma üsulları-----	174
IV.1.4.Aldehid və ketonların fiziki xassələri-----	178
IV.1.5.Aldehid və ketonların kimyəvi xassələri-----	179
IV.1.6.Aromatik karbonilli birləşmələr-----	191
IV.1.7.Aromatik ketonların alınması-----	192
IV.1.8.Kimyəvi xassələri-----	195
IV.1.9.Aldehid və ketonların tətbiqi-----	195
IV.2. Üzvi karbon turşuları	
IV.2.1.Nomenklatura və izomerliyi-----	197
IV.2.2.Karboksil qrupunun quruluşu-----	200
IV.2.3.Karbon turşularının alınması-----	201
IV.2.4.Fiziki xassələri-----	204
IV.2.5.Kimyəvi xassələri-----	205
IV.2.6.Doymamış turşular-----	208

IV.2.7.Kimyəvi xassələri-----	209
IV.2.8.İkiəsaslı doymuş turşular-----	211
IV.2.9.Alınma üsulları-----	212
IV.2.10.Kimyəvi xassələri-----	212
IV.2.11.İkiəsaslı doymamış turşular-----	215
IV.3.Mürəkkəb efirlər	
IV.3.1.Nomenklaturası-----	218
IV.3.2.Alınma üsulları-----	219
IV.3.3.Fiziki xassələri-----	220
IV.3.4.Kimyəvi xassələri-----	221
IV.4.Yağlar, piylər və sintetik yuyucu vasitələri	
IV.4.1.Yağlar və piylər-----	222
IV.4.2.Yağların alınması-----	223
IV.4.3.Yağların fiziki xassələri-----	223
IV.4.4.Yağların kimyəvi xassələri-----	223
IV.5. Sabun və digər sintetik yuyucu vasitələri-----	224
IV.5.1.Sabunun alınması-----	225
Fəsil V. Karbohidratlar	
V.1. Monosaxaridlər-----	229
V.1.1.Monosaxaridlərin təsnifatı, nomenklaturası, izomerliyi-----	229
V.1.2.Alınması-----	230
V.1.3.Monosaxaridlərin stereoizomerliyi-----	231
V.1.4.Mutoratsiya-----	235
V.1.5.Qlükozanın quruluşu-----	237
V.1.6.Kimyəvi xassələri-----	240
V.1.7.Qlükozidlər-----	248
V.1.8.Fruktoza-----	253
V.1.9.Riboza və dezoksiriboza-----	254
V.2. Qliqosaxaridlər. Biozlar	
V.2.1.Saxaroza-----	256
V.2.2.Fiziki xassələri-----	256
V.2.3.Kimyəvi xassələri-----	256
V.2.4.Maltoza-----	257
V.3. Polisaxaridlər (poliozlar)	
V.3.1.Nişasta-----	260
V.3.2.Sellüloza-----	262
V.3.3.Polisaxaridlərin fermentlərin iştirakı ilə həzmi-----	265

Fəsil VI. Azotlu üzvi birləşmələr

VI.1. Nitrobirləşmələr-----	265
VI.1.1. Alınması-----	267
VI.1.2. Fiziki xassələri-----	267
VI.1.3. Kimyəvi xassələri-----	267
VI.1.4. Tətbiqi-----	268

VI.2. Aminlər

VI.2.1. Təsnifatı-----	268
VI.2.2. Quruluşu və hibridləşmə-----	269
VI.2.3. Adlandırılması-----	270
VI.2.4. İzomerliyi-----	271
VI.2.5. Alınması-----	272
VI.2.6. Fiziki xassələri-----	273
VI.2.7. Kimyəvi xassələri-----	274
VI.2.8. Tətbiqi-----	275

VI.3. Anilin

VI.3.1. Alınması-----	275
VI.3.2. Fiziki xassələri-----	276
VI.3.3. Kimyəvi xassələri-----	276
VI.3.4. Tətbiqi-----	277

Fəsil VII. Aminturşular və zülallar

VII.1. Aminturşular-----	277
VII.1.1. İzomerliyi-----	286
VII.1.2. Aminturşuların sintezi-----	286
VII.1.3. Fiziki xassələri-----	289
VII.1.4. α -Aminturşuların optiki aktivliyi-----	289
VII.1.5. Aminturşuların turşuluq-əsaslıq xassələri-----	292
VII.1.6. Aminturşuların kimyəvi xassələri-----	293
VII.1.7. Tətbiqi-----	297

VII.2. Peptidlər və zülallar

VII.2.1. Zülalların nomenklaturası və izomerliyi-----	301
VII.2.2. Peptid rabitəsi-----	302
VII.2.3. Peptid və zülal sintezi-----	308
VII.2.4. Fiziki xassələri-----	309
VII.2.5. Zülalların tərkibi-----	310
VII.2.6. Əlavə material-----	310
VII.3. Nuklein turşuları və nukleotidlər-----	313

VII.3.1.Nuklein əsasları-----	314
VII.3.2.Nukleozidlər-----	314
VII.3.3.Nukleotidlər-----	315
VII.3.4.Nuklein turşuları-----	316

Fəsil VIII. Bioloji əhəmiyyətli heterotsiklik birləşmələr

VIII.1.Pirrol-----	327
VIII.2.Tetrapirrol birləşmələr-----	329
VIII.3.İndol (Benzpirrol)-----	332
VIII.4. Furan-----	333
VIII.5.Tiofen-----	335

VIII.6.İki və daha çox heteroatomlu beşüzvlü birləşmələr

VIII.6.1.İmidazol-----	338
VIII.6.2.Pirazol-----	339
VIII.6.3.Oksazol və tiazol-----	340
VIII.6.4.Bir heteroatomlu altıüzvlü heterotsiklik birləşmələr-----	341
VIII.6.5.Piridin-----	345
VIII.6.6.Xinolin-----	345
VIII.6.7.Piridin və onun törəmələri-----	345
VIII.6.8.Fenotiazin-----	349
VIII.6.9.Diazepin-----	350

VIII.7. Bitsiklik heterotsiklik birləşmələr

VIII.7.1.Purin və onun törəmələri-----	350
VIII.7.2.Aminpurinlər-----	352
VIII.7.3.Pteridin-----	353