

**A.M.Məhərrəmov, M.Ə.Allahverdiyev,
M.Ə.Axundov**

Rəyçi: k.e.d., prof. İ.Ə.ƏLİYEV

Metalüzvi birləşmələr üzvi praktikumda

(Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti)

Bakı Dövlət Universitetinin Kimya fakültəsinin Elmi Şurasının 14.12.2007-ci il tarixli 2 sayılı iclas protokolu ilə tövsiyə edilmişdir.

A.M.Məhərrəmov, M.Ə.Allahverdiyev, M.Ə.Axundov. Metalüzvi birləşmələr üzvi praktikumda (Ali məktəblər üçün dərs vəsaiti). Bakı: «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008, 88 s.

Metalüzvi birləşmələr fəal reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malik reagentlərdirlər. Ona görə də onlardan üzvi sintezin müxtəlif sahələrində istifadə etməklə yeni üzvi birləşmələrin alınması üçün istifadə edilir.

Kitabda metalüzvi birləşmələri haqqında nəzəri izahat verməklə onların sintezi metodu, metalüzvi birləşmələrin köməyiylə bəzi karbohidrogenlərin, spirtlərin və turşuların alınma üsulları verilibdir.

Kitab ana dilimizdə təhsil alan tələbələr, magistrantlar və digər maraqlanan kimyaçılar üçün nəzərdə tutulmuşdur.

M $\frac{1707000000-05}{M-658(07)-007}$ - 007 - 2008

BAKİ - 2008

© «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008

ÖN SÖZ

Metalüzvi birləşmələr reaksiyaya daha fəal üzvi reagentlər kimi üzvi sintezin müxtəlif sahələrində yeni üzvi maddələrin alınmasında geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Metalüzvi birləşmələrin ilk nümunəsi 1827-ci ildə Çeyze tərəfindən sintez edilmişdir. Sonralar 1849-cu ildə E.Franklend sinküzvi birləşmələri sintez etməyə nail olmuşdur. Quruluş nəzəriyyəsinə əsaslanaraq üçlü spirtin mövcudluğunu əvvəlcədən söyləyən A.M.Butlerov üçün bu maddəni sintez etmək sinküzvi birləşmənin köməyi ilə başa çatmışdır. Bu böyük alimin yetirmələri olan A.M.Zaytsev, E.E.Vaqner, V.E.Tişşenko və başqaları sinküzvi birləşmələrin köməyi ilə ikili spirtlər, ketonlar və digər üzvi birləşmələri sintez etmişdir.

Fransız kimyaçısı Barbe isə 1899-cu ildə üçlü spirti maqneziumüzvi birləşmələrin köməyi ilə almışdır. 1900-cü ildə isə Barbenin tələbəsi V.Qrinyar müəlliminin ideyasını daha da təkmilləşdirərək göstərmişdir ki, maqnezium metalı mütləq efir mühitində bir sıra alkil- və arilhalogenidlərlə qarşılıqlı təsirdə olaraq uyğun maqneziumüzvi halogenid birləşmələrini əmələ gətirir. Onun şərafinə bu birləşməyə Qrinyar reaktivi də deyirlər. Metalüzvi birləşmələrin kimyasını öyrənən alimlərdən P.P.Şoriginin, A.N.Nesmeyanovun, K.A.Koçeskovun və onların əməkdaşlarının adlarını böyük minnətdarlıqla çəkmək lazımdır.

Hazırda demək olar ki, metalüzvi birləşmələr əmələ gətirə bilən bütün metalların metalüzvi birləşmələri sintez edilib və öyrənilmişdir.

Metalüzvi birləşmələrin alınması və bu birləşmələrdən istifadə edərək bəzi üzvi maddələrin sintezi metodikalarını kimyaçıların nəzərinə çatdırmaq üçün «Metalüzvi birləşmələr üzvi praktikumda» kitabının yazılmasına lüzum duyulur. Bu məqsədlə də belə dərs vəsaiti yazılmışdır.

Kitabın birinci hissəsində metalüzvi birləşmələrin alınmasına dair nəzəri izahat verilməklə onların alınmaları metodikası göstərilir.

Kitabda hər sinif üçün nəzəri izahat verməklə metalüzvi birləşmələrin köməyi ilə müxtəlif karbohidrogenlərin, spirtlərin və turşuların sintezi metodikası verilmişdir.

Müəlliflər kitab haqqında öz fikir və təkliflərini verən hər bir kimyaçıya əvvəlcədən öz minnətdarlıqlarını bildirirlər.

GİRİŞ

Metalüzvi birləşmələr digər üzvi birləşmələrin sintezində geniş tətbiq sahəsi tapıbdır, bu isə hər şeydən əvvəl onların yüksək reaksiya fəallığına malik olmasından irəli gəlir. Üzvi birləşmələrdəki alkil və ya aril radikalları metal atomu ilə birləşsə, daha doğrusu, metal atomu birbaşa karbon atomu ilə kimyəvi rabitə yaradıbsa, belə üzvi birləşmələr metalüzvi birləşmələr adlanır. Ümumiyyətlə, metalların alkil və ya aril törəmələri digər metal birləşmələrdən fərqlənirlər. Onlar özünəməxsus xüsusi alınma üsullarına və kimyəvi fəallığa malikdirlər ki, bu da onların daha geniş tətbiq sahəsinə malik olmasına gətirib çıxarır və onlar, belə demək mümkünsə, xüsusi üzvi birləşmələrdirlər. Məsələn, metalüzvi birləşmələrin çoxu uçucu maddələr olmaqla suda həll olurlar, üzvi həlledicilərdə həll olurlar, elektiriki keçirmirlər. Elektromüsbətliyi daha çox olan metalların – məsələn birinci qrup qələvi metalların metalüzvi birləşmələri nəzərə cərpacaq dərəcədə ion birləşmələridirlər. Onlar uçucu olmayıb, bərk maddələrdir, praktik olaraq üzvi həlledicilərdə həll olurlar və elektiriki yaxşı keçirirlər.

Metalüzvi birləşmələri onların xassələrinə görə təsnifata bölmək, yəni təsnifatını vermək bir qədər çətindir. Məsələn bunları homopolyar və ya heteropolyar növlərə bölmək mümkün olmur. Ona görə ki, hər qrupun və hər dövrün əmələ gətirdiyi birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri bir-birindən fərqlidirlər. Bundan başqa elementlərin dövrü sistemindəki birinci qrup elementlərinin karbonla yaratdığı metal-karbon rabitəsinin polyarlığı yuxarıdan aşağı gəldikcə artır. Bunun da sayəsində bu birləşmələrin duzluluq qabiliyyəti artır. Dövrələrə baxdıqda isə görürük ki, bu polyarlıq soldan sağa getdikcə azalır.

Bunlara oxşar qanunauyğunluq metalüzvi hidridlərdə də müşahidə olunur. Belə ki, qələvi metalların üzvi hidridləri duzlardır, qələvi-torpaq metalların hidridləri isə duza oxşarırlar.

Metal-karbon rabitəsinin polyarlığı molekulda iştirak edən metalın onunla əlaqə yaradan karbon atomu arasındakı elektromənfiliyinin fərqi ilə çox asılıdır. Bu fərqin çoxluğundan asılı olaraq göstərilən rabitənin polyarlığı artır ki, bu da həmin molekulun reaksiya fəallığının göstəricisi olur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, Polinqə görə, elektromənfiliyi aşağı olan metalın üzvi

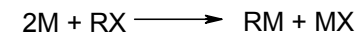
birləşmələrinin reaksiya fəallığı daha yüksək olur. Bu əlaqənin polyarlığı və reaksiya fəallığı uyğun olaraq karbon atomunun da elektromənfiliyindən asılıdır. Karbon atomunun elektromənfiliyi metil və fenil radikallarında nəzərəcarpacaq dərəcədə hiss edilir. Ancaq tərkibindəki karbohidrogen qalığının quruluşunun karbon atomunun elektromənfiliyinə təsiri elə də hiss olunmur. Karbon atomunun elektromənfiliyini artırmaq üçün molekula daxil olacaq karbohidrogen qalığına yüksək elektromənfiliyə malik olan, məsələn, xlor atomunu daxil etməklə karbon atomunun elektromənfiliyi artmış olur ki, bu da metal-karbon əlaqəsinin polyarlığını artırır və nəticədə molekulun reaksiya fəallığı yüksəlir.

Yuxarıda göstərilənləri, yəni metalüzvi birləşmələrin və onların hidridlərinin reaksiya fəallığından irəli gələn müxtəlif sintezləri müəlliflər kitabda verməklə onların sintezi metodikasını kimyaçı tədqiqatçılara çatdırırlar.

I. METALÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN BƏZİ ALINMA ÜSULLARI

Metalüzvi birləşmələr bir çox üsullarla alına bilirlər. Onlardan bəzilərini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

1. Metalların alkil - və ya arilhalogenidlərlə alkilləşməsi və arilləşməsi:



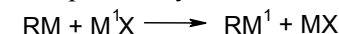
2. Metalüzvi birləşmələrə metalların təsirindən baş verən əvəz etmə reaksiyaları bu halda aydındır ki, təsir edən metal metalüzvi birləşmənin tərkibindəki metal atomundan daha fəal olmalıdır:



3. Metalların karbohidrogenlərə təsirindən molekuldakı hidrogen atomu metalla əvəz oluna bilir. Bu halda molekuldakı hidrogen atomu mütəhərrik, metal atomu isə çox fəal olmalıdır:



4. Metalüzvi birləşmələrinin ən səmərəli alınma üsulu metalüzvi birləşmələrə, sintez edilməsi istənilən metalın duzları ilə təsiri reaksiyasıdır. Bu üsulla istənilən metalüzvi birləşmənin sintezi mümkündür, ancaq burada nəzərə almaq lazımdır ki, bu halda reaksiyanın istiqaməti daha az reaksiyaya qabil metalüzvi birləşmənin alınması istiqamətinə yönəlir:

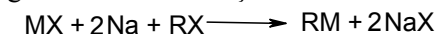


Bu reaksiya üçün başlanğıc reaktiv kimi Qrinyar reaktivindən və ya litiumüzvi birləşmədən istifadə etmək daha yaxşı nəticə verir.

5. Sintez edilməsi istənilən metalüzvi birləşməni uyğun karbohidrogenlərə həmin metalın duzu ilə təsir etməklə də əldə etmək olar:

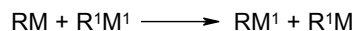


6. Metalüzvi birləşmələrə natrium metalı və alkilhalogenidlərlə təsir etməklə uyğun metalüzvi birləşmə sintez etmək mümkündür:

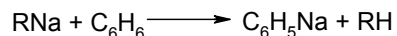


7. Sintez ediləcək metalüzvi birləşməni əmələ gətirə biləcək iki metalüzvi birləşmənin qarşılıqlı təsirindən də metalüzvi birləşmə almaq olar. Bu halda daha çox elektromənfiliyə malik olan üzvi

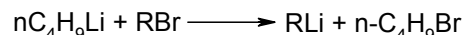
qalıq, daha elektromüsbət metalla birləşir. Bu reaksiyadan əldə edilən iki metalüzvi birləşmədən birinin götürülmüş həlledicidə daha pis həll olması reaksiya məhsullarının bir-birindən ayrılmasını asanlaşdırır:




8. Metalüzvi birləşmənin karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsirindən də, metalüzvi birləşmə sintez etmək olar. Bu halda daha reaksiyaya qabil metalüzvi birləşmədən istifadə etmək lazımdır ki, onun tərkibindəki metal atomu karbohidrogen molekulundakı hidrogen atomunu əvəz edə bilsin:

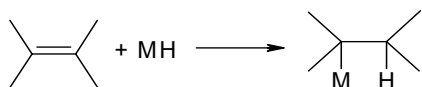


9. Metalüzvi birləşmələrə alkilhalogenidlə təsir etməklə də metalüzvi birləşmə sintez etmək mümkündür. Burada istədiyimiz radikalı metalüzvi birləşməni almaq üçün həmin radikalı halogeniddən istifadə etmək lazımdır:



10. Üzvi və qeyri-üzvi metal hidridlərinin doymamış  əlaqəsinə birləşməsi nəticəsində də metalüzvi birləşmələr alınır. Bu üsulla Siqler əməkdaşları ilə birlikdə alüminiumhidriddən istifadə edərək, sənaye miqyasında alkilalüminiumun törəmələrini sintez etməyə müvəffəq olmuşlar. Bu halda olefin olaraq etilendən istifadə edilir.

Reaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Üzvi sintezdə litiumüzvi birləşmələr

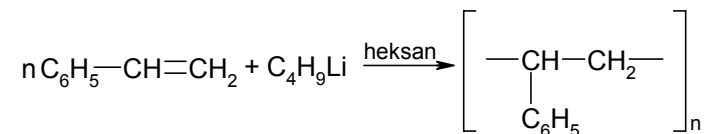
30 il bundan əvvəl üzvi sintez praktikasına litiumüzvi birləşmələr geniş miqyasda daxil olmuşdur. Hazırda onlar intensiv olaraq tədqiq edilir. Unikal xassəyə malik yeni litiumüzvi reagentlər yaradılır. Əsasında yeni sintez üsulları işlənib hazırlanır və reaksiya mexanizmləri öyrənilir.

Litiumüzvi birləşmələr müxtəlif metalüzvi birləşmələrindən və eləcə də Qrinyar reaktivindən öz əlverişliliyinə görə əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Bir qayda olaraq, onlar reaksiyagirmə

qabiliyyətinə görə daha yüksək olub və məhz buna görə də son məhsulların çıxımı da adətən daha yüksək olur. Alınan məhsulları ayırmaq olduqca asandır. Çünki litiumun bütün duzları suda həll olur. Onlar maqneziumüzvi birləşmələrinə nisbətən reduksiya və qoşa birləşmə reaksiyalarına nisbətən az fəaldır. Ən vacib məsələlərdən biri də litiumüzvi birləşmələrin sintezində həlledicinin seçilməsində elə bir çətinlik yaranmır. Bu sinif birləşmələr çox da polyarlaşmış əlaqəyə malik olduqlarına görə, onlar zəif polyar həlledicilərdə, məsələn, efirlərdə yaxşı həll olurlar. Həmçinin onlar karbohidrogen tipli qeyri-polyar həlledicilərdə yaxşı həll olur. Bu cəhətdən əhəmiyyətli dərəcədə çox reaksiyaya qabil natriumüzvi birləşmələrdən fərqlənilir. Bildiyimiz kimi natriumüzvi birləşmələr qeyd edilən həlledicilərdə həll olmur. Maqneziumüzvi birləşmələr isə daha polyar həlledicini tələb edir. Bu deyilənlərdən aydın olur ki, litiumüzvi birləşmələrin karbohidrogenlərdə həll olması onların sənaye miqyasında geniş tətbiqinə yol açır və onlardan praktiki cəhətdən faydalı olan birləşmələrin, o cümlədən dərman maddələrinin sintezində istifadə edilməsində imkan yaradır.

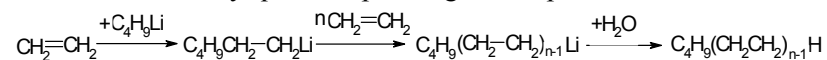
Hazırda litiumüzvi birləşmələrin sintezi zərif üzvi sintezdə müstəqil bir sahə kimi tətbiq olunur və ilbəl onlardan getdikcə geniş istifadə edilir.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, litiumüzvi birləşmələr maqneziumüzvi birləşmələrdən fərqli olaraq, onların sintezində karbohidrogen həlledicisindən istifadə edilməməsi və reaksiya mühitində onun kənar edilməsi problemini həll edir. Ona görə də çox əlverişli üsulla litium çox vacib kimyəvi maddələrin alınmasında həmişə litiumüzvi birləşmələrin istifadəsinə rəvac verir. Hər şeydən əvvəl, buraya polistriolun, polizoprenin və dienlər əsasında alınan ən vacib polimerləri misal göstərmək olar. Ən vacib məsələ ondan ibarətdir ki, bu proseslərdə litiumüzvi birləşmələrin monomerlərə nisbətən asan birləşməsilə əlaqədardır:



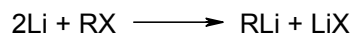
Etilenin polimerləşməsi yalnız 650-1000 atmosfer təzyiq altında aparılır. Tetrametiletandiamin iştirakında prosesi apardıqda

10-70 atmosfer təzyiq altında proses gedir və polietilen alınır:



Litiumüzvi birləşmələr getdikcə sənayenin müxtəlif sahələrində özünə tətbiq sahəsi tapır. Heç şübhəsiz, üzvi sintez sənayesi yeni texnologiyaları mənimsədikcə litiumüzvi birləşmələrin sayı da artacaq. Çünki yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik litiumüzvi birləşmələrin bir intermediat kimi istifadə edilməsinə sintez ilə məşğul olanların çox böyük ehtiyacı vardır.

Litiumüzvi birləşmələr əsasən üzvi halogenidlərə litium metalının təsirindən alınır:



Siqler və Kolonius göstərmişlər ki, qələvi metalların metalüzvi birləşmələri Vürs reaksiyasının birinci mərhələsində tam, sabit olaraq alınır və onları reaksiya məhsulu kimi qarışıqdan ayırmaq olur.

Elə buna görə də litiumüzvi birləşmələr əsasən bu üsulla alınır və istifadəyə verilir. Ancaq belə reaksiyanın başa çatması müəyyən qədər götürülən alkilhalogenidin quruluşundan və həlledicinin təbiətindən də asılıdır.

Bu reaksiyaları apardıqda alkilyodidlərdən istifadə edilməsi arzu edilən litiumüzvi birləşmənin alınmasına pis təsir göstərir, belə ki, bu halda proses əsasən Vürs reaksiyası üzrə gedir. Bu hal üçün metilyodid müstəsna təşkil edir, yəni yalnız ondan göstərilən reaksiyada istifadə etmək olar. Bu baxımdan alifatik sırada alkilxloridlər, aromatiklərdə isə arilbromidlər yaxşı nəticə verir. İstifadə edilən alkil - və ya arilhalogenidlərin təmizliyi və nəmdən tamamilə azad olmaları çox vacib şərtlərdən biridir.

Bu reaksiyaların aparılmasında istifadə ediləcək həlledicilərin də rolu böyükdür və bu məqsəd üçün əsasən quru və təmiz benzoldan, tsikloheksandan, petrolein efirindən istifadə edilir. Sintez ediləcək litiumüzvi birləşmənin alınması zamanı dərhal çevrilməsi nəzərdə tutulubsa, bu halda həlledici kimi efirdən istifadə edilir.

Ümumiyyətlə, belə reaksiyalar üçün həlledicilərin quruluşunun təmin edilməsi üçün onlar uzun müddət ərzində natrium metalı üzərində saxlanılır.

Reaksiya üçün götürüləcək litium isə natrium üçün olan prosesdəki kimi eni 1 sm, qalınlığı 1 mm olan lent şəklində kəsilir. Bu

şəkildə olan lent mütləq efir olan kasaya salınır və efirin alt hissəsində (efirdən çıxarmaq olmaz) xüsusi quru və təmiz qayçı ilə kiçik hissələrə doğranılır və reaksiya mühiti üçün hazırlanmış üçboğazlı kolbadakı mütləq efirin içərisinə salınır.

Litiumüzvi birləşmələrin quruluşu barəsində müasir elmi baxışları nəzərdən keçirək. Digər qələvi metalların metalüzvi törəmələrindən fərqli olaraq, karbon-litium əlaqəsi o zaman ion xarakterli olur ki, litium karbanion hissəsilə birləşmiş olsun, yaranan rezonans effektinə görə stabilləşsin və doymamış əlaqəyə qoşulsun:



Ümumi halda karbon-litium əlaqəsi litiumüzvi birləşmələrdə polyar kovalentdir:



Lakin nəzərdən keçirilən əlaqə ehtimal ki, daha mürəkkəb tipə aiddir. Məsələ ondadır ki, litiumüzvi birləşmə heç də monomer halda deyil və doymamış koordinasiya halındadır. Çünki R-Li formulu onun quruluşunu bütövlükdə əks etdirmir. Həqiqətdə ^1H , ^{13}C və ^7Li NMR-in verdiyi məlumatlara görə, litiumüzvi birləşmələr oliqomer və polimer halda olur. Litiumüzvi birləşmələrdə assosiasiya dərəcəsi alkil radikalının təbiətindən, həlledicidən və həmçinin temperatur və məhlulun qatılığından asılıdır. Məsələn, metillitium karbohidrogen həlledicilərdə tetramer halındadır. Çoxlu sayda fəzası çətin olmayan litiumüzvi birləşmələrə aid olan butillitium, oktillitium da polyar olmayan benzol və tsikloheksan kimi həlledicilərdə heksamər formada olur. Eyni zamanda izopropillitium və üçlübutillitium kimi fəzası çətin litiumüzvi birləşmələri tetramer halındadır (bax: cədvəl).

Litiumüzvi		Assosiasiya
------------	--	-------------

birleşmələr	Həllədicilər	dərəcəsi
CH ₃ Li	efir	tetramer
C ₄ H ₉ Li	karbohidrogenlər efir tetrahidrofuran	heksamər tetramer dimer
C ₄ H ₉ Li·TMEDA	karbohidrogenlər	monomer
üçlü- C ₄ H ₉ Li	karbohidrogenlər tetrahidrofuran	tetramer dimer
C ₆ H ₅ Li	efir	dimer
C ₆ H ₅ CH ₂ Li	benzol tetrahidrofuran	dimer monomer
C ₁₀ H ₇ Li	efir	dimer

Xüsusilə qeyd etmək yerinə düşərdi ki, alkallitium birləşmələrinin assosiasiya dərəcəsi məhlullarda və hətta həllədicinin geniş qatılıq dərəcəsi intervalında da sabit qalır. Aparılan tədqiqatlardan da məlum olmuşdur ki, həllədicini durulaşdırdıqda belə assosiasiya dərəcəsi dəyişmir. Beləliklə, litiumüzvi birləşmələrin oliqomerləri olduqca davamlıdırlar.

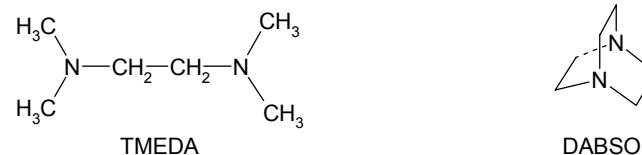
Metillitium və etillitiumun rentgenostruktur analizi göstərmişdir ki, onlar hətta bərk halda tetramer vəziyyətindədir. Kütlə spektri vasitəsilə üçlübutillitium, etillitium və trimetilsillitiumun molekulyar kütləsi tədqiq edilmiş və müəyyənləşdirilmişdir, hətta qaz fazasında tetramer və heksamər hissəciyin mövcudluğu sübut edilmişdir.



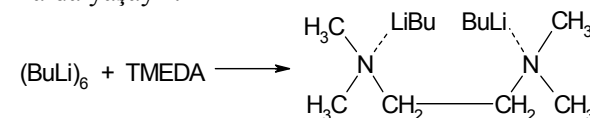
Şəkil 1. Fenillitium dimerinin etil alogenun gurluşu.

Litiumüzvi birləşmələrin dissosiasiya dərəcəsi az da olsa həllədicinin təbiətindən asılıdır. Bir qayda olaraq, efir tipli həllədicilər dissosiasiya dərəcəsinə aşağı salır. Məsələn, butillitium benzolda heksamər, efiirdə tetramer, tetrahidrofuranda isə dimer halında olur.

Bu onunla izah edilir ki, litiumüzvi birləşmələr donor xarakterli birləşmələrin molekulları ilə koordinasiya əlaqəsinə girir. Ona görə də donor xarakterli üçlü aminlər effektiv surətdə dissosiasiya dərəcəsinə aşağı salır. Bu məqsədlə tetrametildiaminetan (TMEDA) və 1,4-diazobitsiklo[2,2,2]oktandan (DABSO) istifadə edilir:



Bu bidentant liqandlar litiumüzvi birləşmələrdə litium metalının atomları ilə koordinasiya əlaqəsinə girir və assosiatları depolimerləşdirir. Məsələn, butillitium heksanda TMEDA iştirakı ilə monomer halda yaşayır:



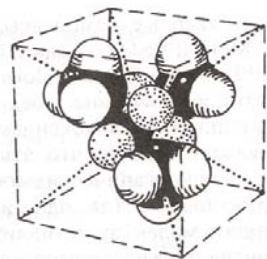
Müəyyən stexiometrik quruluşa malik MeLi və Et₂O-nin 1:1 tərkibli; BuLi və DABSO 4:1 tərkibli; BuLi və TMEDA 1:1 tərkibli və PhLi və DABSO-nun 1:4 tərkibli kompleksləri bərk halda ayrılmış və xassələri öyrənilmişdir.

Litiumüzvi birləşmələr efir və aminlərdən başqa halogenid və alkoksidlərlə kompleks əmələ gətirir. Bu hal olduqca mühüm təcrübi əhəmiyyət kəsb edir. Çünki qeyd etdiyimiz birləşmələr litiumüzvi birləşmələrin məhlullarında olur və onların reaksiyaya girmə qabiliyyətinə təsir göstərir. Məsələn, bir və ya iki molekulyar litiumbromid metillitium tetramerində bir molekulyar əvəz edir. Fenillitium ilə litium-bromid 1:1 nisbətində kompleks əmələ gətirir və onun dimerində bir molekulyar əvəz edir.

Litiumüzvi birləşmələrin assosiat və kompleks əmələ gətirməsi qabiliyyəti litium-karbon əlaqəsinin xarakterilə şərtləşir. Bu kovalent əlaqə bir atom metalla sadə σ-əlaqəsi və iki atom metalla üçmərkəzli iki elektron əlaqəsi yaradır. Çox ehtimal ki, monomer birləşmələrlə σ-əlaqə, dimerlərlə isə üçmərkəzli əlaqə yaranır. Məsələn, fenillitium dimerində iki üçmərkəzli əlaqə monomeri saxlayır (bax: Şəkil 2):

Çox ehtimal ki, dördmərkəzli əlaqə tetramerlərdə reallaşır. Rentgenostruktur tədqiqatlar göstərmişdir ki, litium atomu tetraedrin

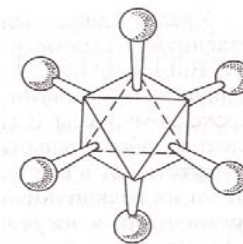
təpələrində, alkil qrupları isə tetraedrin təpələrinin mərkəzində yerləşir. Bunu metillitiumun quruluşu misalında görmək olar (bax: Şəkil 3). Hər bir litium atomu dördmərkəzli iki elektron əlaqəsilə eyni zamanda üç metil qrupu ilə, həm də hər bir metil qrupu üç atom litium ilə birləşir:



Şəkil 2. Metillitiumun fəza quruluşunun tetramer modeli.

Tsikloheksillitiumun benzol ilə 6:2 nisbətində olduğu kristallik kompleksini rentgenostruktur analizlə müəyyən etdikdə məlum olmuşdur ki, heksamerdə monomeri dördmərkəzli əlaqə saxlayır. Bur birləşmə tərkibində metal atomlarından təşkil olunmuş əyri oktaedrdən və nüvədən ibarətdir. Butillitiumun heksamerinin fərz edilən quruluşu şəkil 4-də verilmişdir.

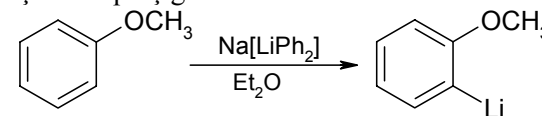
Litiumüzvi birləşmələrin həlledicidə assosiasiya dərəcəsi hərdən onların reaksiyaya girmə qabiliyyətinə həlledici təsir göstərir. Bir qayda olaraq, assosiasiya dərəcəsi nə qədər az olsa, litiumüzvi birləşmələrin reaksiya qabiliyyəti daha yüksək olur. Bu üsullardan biri efir tipli donorlardan istifadə edildikdə əldə olunur. Efir nəinki assosiasiya dərəcəsini azaldır, hətta litium kationunun solvatlaşmasına effektiv təsir göstərir və karbanion xarakterindəki birləşməsinin çoxalmasına kömək edir.



Şəkil 3. n-Butillitiumun ehtimal edilən heksamer quruluşu.

Assosiatların dağılmasında ən effektiv təsir edən güclü xelat xassəsi daşıyan əsas TMEDA və DABSO əsasi xarakterdə olan birləşmələrini xüsusi qeyd etmək lazımdır. Ədəbiyyatda həlledicinin və ya xelatlaşdırıcı əsasların iştirakı ilə litiumüzvi birləşmələrin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin dəyişməsinə dair çoxlu faktlar vardır. Məsələn, butillitium PhCH₂CN birləşməsindəki doymamış əlaqəyə birləşir. Lakin efir məhlulunda nitrilin α-vəziyyətində yerləşən hidrogeni əvəz edir və başqa sözlə, metallaşdırır. Benzol kompleksdə olmayan butillitiuma qarşı təsirsiz olur. Lakin BuLi·DABSO kompleksini metallaşdırır.

Assosiatların qırılması yolu ilə litiumüzvi birləşmələrin reaksiyaya girmə qabiliyyətinin artırılması heç də yeganə yol deyil. Bunun alternativ yolu litiumüzvi birləşmələr ilə kalium- və ya natriumüzvi birləşmələr qarışığının istifadə edilməsidir:



Litiumüzvi birləşmələrini misüzvi birləşmələr ilə əvəz etdikdə, reaksiyanın seçiciliyinin artmasına baxmayaraq onun reaksiyaya girmə qabiliyyəti azalır.

Litiumüzvi birləşmələr metalləşdirici agentlərin təsiri ilə metalləşmə reaksiyasına daxil olur. Məsələn, 2,6-dimetioksitoluolun sintezini nəzərdən keçirək.

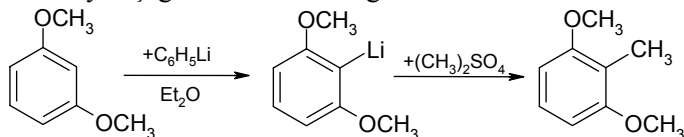
2,6-Dimetioksitoluolun sintezi

Lazım olan reaktivlər:

1. Fenillitium0,12 mol;

2. 1,3-Dimetoksibenzol.....13,8 q;
3. Arqon (qaz balonundan).....16,4 qş

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Ehtiyatlı olmaq lazımdır. Çünki dimetilsulfat güclü zəhərliyədir.

Onunla işləyəndə ehtiyatlı olmaq lazımdır. Hətta reaksiya üçün istifadə olunan qabları belə sorucu şkafda yumaq lazımdır.

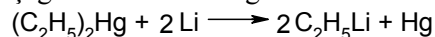
Reaksiya şəkil 4-də göstərilmiş qurğuda arqon axımında aparılır. 0,12 mol fenillitium olan 1,3 M məhlulun üzərinə 13,8 q (0,1 mol) 1,3-dimetoksibenzol əlavə edilir və 60 saat ərzində otaq temperaturunda saxlanılır. Qeyd edilən vaxt keçəndən sonra rəngsiz kristallar halında 1,3-dimetoksibenzolun litium törəməsi çökür. Reaksiya qarışığı intensiv surətdə qarışdırılır və üzərinə 16,4 q (0,1 mol) dimetilsulfat əlavə edilir. Reaksiyanın tam başa çatması üçün reaksiya kolbası əkssoyuducu ilə birləşdirilir və reaksiya qarışığı bir saat müddətində qaynadılır. Sonra reaksiya qarışığı soyudulur, üzərinə xırdalanmış buz tökülür və efirə ekstraksiya edilir. Ekstrakt közərdilmiş natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda qovulur. Qalıq vakuumda distillə edilir. 110⁰ C (20 mm)–də qaynayan fraksiya toplanılır. 14 q dimetoksi-2-metilbenzol alındı. Distillat soyuqda kristallaşdırılır. Reaksiya məhsulu soyuq pentan ilə yuyulur və pentanda yenidən kristallaşdırılır. Kristallaşmadan sonra 8,8 q rəngsiz kristallar alındı. Çıxım 58% təşkil edir. Ərimə temperaturu 39-40⁰C-dir. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya edildi. Elyuent kimi xloroform istifadə edildi. R=0,8.

Dilitiumüzvi birləşmələrdən istifadə edərək, Vittiq üsulu ilə zəncirin sonunda doymamış əlaqə olan olefinləri sintez etmək olar.

Litiumüzvi birləşmələr

Etilitiumun sintezi

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Benzol (tam quru və təmiz) - 60 ml;

2. Dietilcivə - 10 q;
3. Litium metalı - 5 q;
4. Azot qazı;
5. Böyük şüşə ampula.

Azot mühitində 60 ml benzolda və ya liqroində həll edilmiş 10 q dietil civənin üzərinə çox xırda doğranılmış 5 q litium metalı əlavə edilir. Sonra qarışıq olan qabın ağzı çox ehtiyatla əridilərək bağlanır və 65⁰C-ə qədər qızdırılır. 3 gün müddətində tez-tez çalxalanmaqla reaksiya başa çatır. Sonra reaksiya qarışığı 70⁰ C-ə qədər qızdırılır və hava daxil olmamaq şərti ilə süzülür. Soyutduqdan sonra filtratda etil-litiumun iri kristalları alınır. Tam çöküntü almaq üçün məhlul buzla soyudulur və reaksiya məhsulu azot mühitində süzülür və soyuq liqroinlə yuyularaq azot üfürücüsü vasitəsilə qurudulur.

Benzillitiumun sintezi

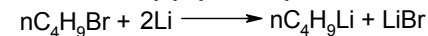


Benzillitium analoji olaraq etillitiumun sintezi üsulu ilə sintez edilir. Bu halda benzilmaqneziumxloridə metal litiumla təsir edilir. Reaksiya üçün lazım olan reaktivlərin miqdarı reaksiya tənliyindən istifadə etməklə hesablanır.

Butillitiumun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid borulu əkssoyuducu, termometr və damcı qığı ilə təchiz edilmiş 500 ml-lik üçboğazlı reaksiya kolbası.
2. Aşağıdərəcəli termometr;
3. Mütləq efir -300 ml;
4. Litium metalı - 8,6 q;
5. n-Butilbromid - 68,5 q;
6. Aseton-quru buz qarışığı;
7. Azot (oksigenə tam azad edilmiş) qazı;
8. İçərisi azotla doldurulmuş damcı qığı;
9. Şüşə pambıqla doldurulmuş şüşə boru



Aşağıdərəcəli termometr, qarışdırıcı və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş həcmi 500 ml olan üçboğazlı reaksiya kolbasına 200 ml mütləq efir tökülür. Sonra reaksiya kolbası oksigendən tam azad edilmiş azot qazı ilə doldurulur. Kolbaya azot mühitində 8,6 q (1,25 q/atom) xırda doğranılmış litium əlavə edilir. Kolbadakı qarışıq qarışdırıcı ilə qarışdırıla-qarışdırıla üzərinə damcı qıfındakı 100 ml mütləq efirdə həll edilmiş 68,5 q (0,5 mol) n-butilbromiddən 30 damla əlavə edilir. Reaksiya qarışığı asetona – quru buz qarışığı vasitəsilə -10°C -ə qədər soyudulur.

Reaksiya qarışığının azacıq bulanması reaksiyanın başladığını göstərir. Reaksiya qarışığının temperaturu -10°C saxlamaq şərtilə damcı qıfından n-butilbromid 30 dəqiqə müddətində damlalarla reaksiya mühitinə əlavə edilir.

Reaksiya qarışığının temperaturu $0^{\circ}-10^{\circ}\text{C}$ -ə qədər qaldırmaqla 1-2 saat müddətində qarışdırılır. Sonra reaksiya məhsulu dekantasiya edilməklə şüşə pambıq doldurulmuş şüşə borudan azotla dolu olan damcı qıfına süzülür. Məhsulun təcrübi çıxımı nəzəri çıxımın 70-90 %-ni təşkil edir.

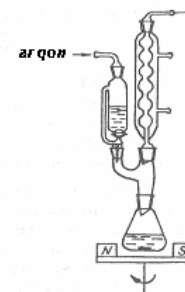
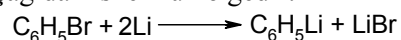
Bu üsulla sintez edilmiş butillitiumun efirdəki məhlulunu çox saxlamaq məqsəduyğun deyil, çünki ondan yeni sintezlər üçün vaxtında istifadə etmək lazımdır.

Fenillitiumun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid ilə doldurulmuş borulu əkssoyuducu, damcı qıfı ilə təchiz edilmiş ikilitirlik reaksiya kolbası;
2. Mütləq efir - 1,5 litr;
3. Litium metalı - 24,9 q;
4. Brombenzol - 314 q;
5. Azot qazı (təmizlənmiş) ;
6. Şüşə pambıqla doldurulmuş şüşə boru;
7. Azot qazı ilə doldurulmuş damcı qıfı;
8. Buz hamamı.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Şəkil 4. Fenillitiumun alınması üçün qurğu.

Əkssoyuducu, qarışdırıcı və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş iki-litrlik reaksiya kolbasına 500 ml mütləq efir töküüb, kolbanı azot qazı ilə doldurmaq lazımdır. Sonra buraya 24,9 q xırda doğranmış litium metalı əlavə edilir. 314 q quru, təzə qovulmuş brombenzol 1 litr mütləq efirdə həll edilərək reaksiya qarışığı yaxşı qarışdırılmaqla məhluldan 40 damla reaksiya mühitinə əlavə edilir. Reaksiya kütləsində bulanma əmələ gələrsə, bu reaksiyanın başlanmasını göstərir. Bu hal müşahidə edildikdən sonra qalan brombenzol məhlulu reaksiya mühitinə damlalarla əlavə edilir. Reaksiya qarışığı qaynamağa başladığında, kolba buzlu su ilə elə soyudulmalıdır ki, qaynama dayanmasın. Reaksiyanın sonunda buz hamamı kənar edilir və qarışdırılma reaksiya qarışığının qaynaması dayanana qədər aparılır. Reaksiyanın aparılma müddəti 2 saat olur. Sonra reaksiya qarışığı azot qazı mühiti yaradılmış damcı qıfına şüşə pambıqlı borudan süzülür.

Alkillitiumun sintezi

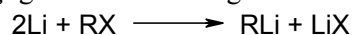
Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid ilə doldurulmuş borulu əkssoyuducu və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş üçbucaqlı reaksiya kolbası;
2. Quru və təmizlənmiş $t_{\text{qay.}} = 28-38^{\circ}\text{C}$ olan petrolein efiri - 100 ml;
3. Litium metalı - 0,7 q;
4. Azot qazı – təmiz və quru;

5. Uyğun alkilhallogenid - 0,05 mol;

6. Azot qazı ilə doldurulmuş bölgülü qab.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



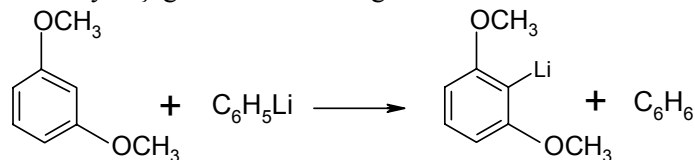
Sintez petrolein efirində aparılır. Əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı və damcı qığı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı reaksiya kolbasına 50 ml quru petrolein efiri (28–38° C-də qaynayan və doymamış birləşməsi olmayan) yerləşdirilir və kolba azot qazı ilə doldurulur. Məhlul qaynayanadək qızdırılır və sürətlə qarışdırılır. Kolbaya 0,7 q (0,1 q/atom) litium metalı xırdalanıb əlavə edilir. Bir saat müddətində reaksiya qarışığı intensiv qarışdırılmaqla 50 ml petrolein efirində həll edilmiş 0,05 mol alkilhallogenid damlalarla reaksiya mühitinə əlavə edilir. Qızdırılma və sürətli qarışdırılma reaksiya başa çatanaqədər davam etdirilir. Litiumüzvi birləşmənin sintezi 0,5–1 saat vaxta qədər başa çatır. Sonra reaksiya məhsulu azot mühitində bölgülənmiş qaba keçirilir və reaktivdən istifadə ediləcək qədər götürülür. Məhsul nəzəri çıxımın 50-85 %-i qədər olur.

2,6-Dimetiloksifenillitiumun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Rezorsinin dimetil efiri -13,8 q;
2. Fenillitium - 0,1 mol;
3. Mütləq efir - 100 ml;
4. Ağzı bağlı kimyəvi stəkan.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



13,8 q (0,1 mol) rezorsinin dimetil efiri və 0,1 mol fenillitium qarışığı 100 ml mütləq efirdə həll edilib, otaq temperaturunda 60 saat müddətində sakit buraxılır. Bu müddət keçdikdən sonra 2,6-dimetoksifenillitiumun şəffaf, iri kristalları mühitdən ayrılır.

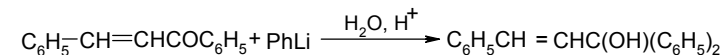
Litiumüzvi birləşmələrdən, o cümlədən fenillitiumdan istifadə edərək bəzi aromatik spirtləri aşağıdakı üsulla sintez edilir.

1,1,3-Trifenilpropen-2-1-olun (difenilstirilmətanol) sintezi

Reaksiya üçün aşağıdakı reaktivlər götürülmüşdür:

Fenillitium	0,12 mol;
Benzalasetofenon	20,8 q;
Quru efir	40 ml;
Arqon (balondan).	

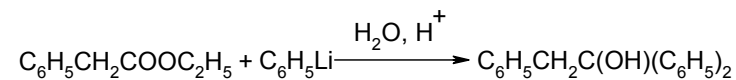
Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Şəkil 4-də göstərilmiş qurğuda arqon qazının mühitində təcrübə aparılır. 40 ml quru efirdə olan 0,12 mol fenillitium üzərinə 20,8 q (0,1 mol) benzalasetofenon damcı-damcı əlavə edilir. Reaksiya 5 saat müddətində otaq temperaturunda saxlanılır. Sonra reaksiya qarışığı durulaşdırılmış sirkə turşusu ilə parçalanır. Reaksiya məhsulu eifrlə ekstraksiya edilir. Ekstrakt əvvəlcə natrium bikarbonat ilə zəif qələvi reaksiyası verənə qədər yuyulur. Sonra isə su ilə yuyulur, ayırıcı qıf ilə ayrılır və quru natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir isə su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda buxarlandırılır. Bərkimiş qalıq dekanda və yaxud petrolein efirində yenidən kristallaşdırılır. 25,5 q məhsul alınır. Çıxım 89 % təşkil edir. Ərimə temperaturu 108-111° C olur. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya heksan-xloroform eluentində 1:3 nisbətində aparıldı. $R_f=0,5$.

1,1,2-Trifeniletanol-1-in sintezi

Sintezin sxemi:



Reaksiya üçün aşağıdakı reaktivlər götürülmüşdür.

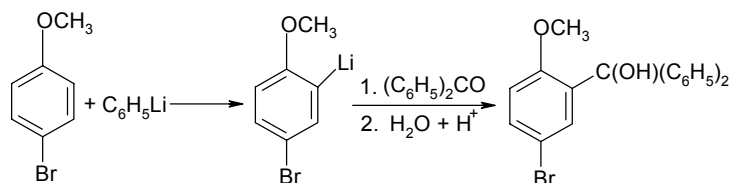
Fenillitium	0,12 mol
Etilfenilasetat	8,4 q
Quru efir	30 ml
Arqon (balondan)	

Şəkildə göstərilmiş qurğuda arqon qazının axarında təcrübə aparılır. 0,12 mol fenillitiumun efirdəki məhluluna 30 ml quru efirdə həll olmuş 8,4 q (0,05 mol) etilfenilasetat damcı-damcı əlavə edilir. Reak-

siyanın tam getməsinə təmin etmək məqsədilə reaksiya bir saat müddətində su hamamında qaynadılır. Reaksiya qarışığı buz hamamı ilə soyudulur və ehtiyatla su ilə parçalanır. Reaksiya məhsulu efir ilə ekstraksiya edilir. Birləşdirilmiş efir ekstaktı natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda qovrulduqdan sonra, qalıq 10 mm civə sütununda vakuumda distillə edilir. 0,5 q (6%) ilkin etilfenilasetat (qaynama temperaturu 135-140⁰ C) və 9,6 q (70%) 1,1,2-trifeniletanol alınır. Qaynama temperaturu 222⁰ C-dir. 1,1,2-Trifeniletanol qaldıqda bərkidir. O heksanda və yaxud petroleyin efirdə yenidən kristallaşdırılır. Ərimə temperaturu 87-88⁰ C. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya elüent kimi xloroformdan istifadə edildi. R_f=0,5.

Difenil (5-brom-2-metoksifenil) metanolun sintezi

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaksiya üçün aşağıdakı reaktivlər götürülmüşdür:

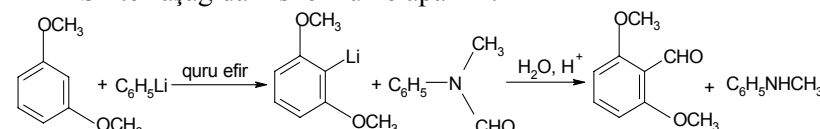
Fenillitium	0,06mol;
4-bromanizol	93q;
Quru efir	7,3q;
Arqon qazı (balondan).	

Şəkil 4-də göstərilmiş qurğuda arqon qazının axarında təcrübə aparılır. 0,06 mol tərkibində olan efir məhlulunun üzərinə 9,3 q (0,05 mol) 4-bromanizol damcı-damcı əlavə edilir. 4-Bromanizolu əlavə edilən zaman reaksiya qarışığının temperaturu azacıq qalxır. Reaksiya qarışığı bir gün otaq temperaturunda saxlanılır. Qeyd edilən vaxt keçəndən sonra reaksiya qarışığının üzərinə damla-damla 30 ml quru efirdə həll olmuş 7,3 q (0,04 mol) benzofenon əlavə edilir. Reaksiyanın başa çatması üçün reaksiya qarışığı bir saat qızdırılır, sonra soyudulur və ehtiyatla su ilə parçalanır. Reaksiya məhsulu efirle ekstraksiya edilir. Efir hissəsi su ilə neytral reaksiya verənə qədər yuyulur və közərdilmiş natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su nasosuna qoşulmuş qurğuda qovulur. Qalığı su ilə soyutduqda bərk kütlə

alınır. Bərk kütlə etil spirtində yenidən kristallaşdırılır. 11,1 q rəngsiz kristallar alındı. Çıxım 75% təşkil edir. Ərimə temperaturu 127-128⁰ C. 150⁰ C (5 mm) civə sütununda sublimasiya etdikdə, daha təmiz birləşmə alınır. Nazik təbəqəli xromatoqrafiya etdikdə R_f=0,6 olur. Elüent kimi xloroform: petroleyin efirinin 2:1 nisbətindəki qarışığından istifadə olunmuşdur.

2,6-Dimetoksibenzaldehid

Sintez aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



Reaksiya üçün aşağıdakı reaktivlər götürülmüşdür:

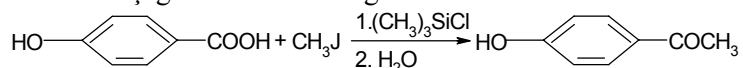
Fenillitium	0,12mol;
1,3-Dimeksibenzol	13,8q (0,1 mol);
N-metilformanilid	10,8q (0,08 mol);
Quru efir	40 ml;
Azot (qaz balonundan).	

Şəkilə göstərilmiş qurğudan istifadə edilərək azot mühitində (axarında) təcrübə aparılır. Reaksiya kolbasına 13,8 q (0,1 mol) 1,3-dimeksibenzolun 0,12 mol fenillitiumun 1,3 M efirdəki məhlulu yerləşdirilir. Reaksiya qarışığı 60 saat otaq temperaturunda saxlanılır. Bu zaman 1,3-dimetoksibenzolun litium törəməsi rəngsiz kristallar şəklində ayrılır. Reaksiya qarışığının üzərinə 10,8 q (0,08 mol) N-metilformanilidin 40 ml quru efirdəki məhlulu əlavə edilir. Bu zaman öz-özünə qızmanın hesabına reaksiya qarışığı qaynamağa başlayır. 30 dəqiqə keçdikdə sonra, reaksiya qarışığının qaynaması dayanır. Reaksiya qarışığının üzərinə artıqlaması ilə sulfat turşusunun məhlulu əlavə edilir. Efir təbəqəsi ayrılır və natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda qovulur. Yerdə qalan hissə 13 mm civə sütununda 150⁰ C-yə çatmayana qədər distillə edilir. Qalıq tsiklohesanda (azacıq su əlavə etməklə) yenidən kristallaşdırılır. 7,3 q 2,6-dimetoksibenzaldehid rəngsiz iynəyəbənzər kristallar halında alındı. Çıxım 55% təşkil edir. Ərimə temperaturu 98-99⁰ C-dir. Əlavə təmizləmək üçün 2 mm civə sütununda 100⁰ C-də sublimasiya etmək lazımdır. Xloroform-etilasetatın 5:1 nisbətindəki qarışığından elüent kimi istifadə edildi. R_f=0,05.

Litiumüzvi birləşmələrinin köməyilə aromatik ketonları da sintez etmək olar.

4-Oksiasetofenon

Sintez aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Sintezi yerinə yetirmək üçün aşağıdakı reaktivlərdən istifadə olunur:

Metillitium	0,2mol;
4-Oksibenzoy turşusu	5,5q (0,04 mol);
Trimetilsililxlorid	10ml (0,08mol);
Quru tetrahidrofuran	20 ml;
Azot (balondan).	

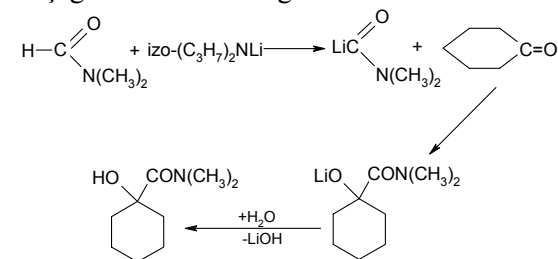
5,5 q (0,04 mol) 4-oksibenzoy turşusu 20 ml quru tetrahidrofuranı həll edilir və reaksiya kolbasına yerləşdirilir. Reaksiya qarışığına azot qazı buraxılır və onun temperaturu buz hamamı vasitəsilə 0° C-yə qədər soyudulur. Bir dəqiqə az olaraq reaksiya qarışığı üzərinə 0,2 mol metillitium olan efirin 1,1 M olan məhlulu əlavə edilir. 2 saat müddətində 0° C temperaturda reaksiya qarışığı qarışdırılır. Qarışdırmanı dayandırmadan reaksiya qarışığı üzərinə 10 ml (0,08 mol) yeni qovulmuş trimetilsililxlorid tez əlavə edilir. Buz hamamı götürülür və reaksiya qarışığının temperaturu otaq temperaturuna gətirilir. Sonra reaksiya qarışığı üzərinə xlorid turşusunun 1n məhlulu əlavə edilir və 0,5 saat qarışdırılır. Ayrılmış üzvi hissə ayrıcı qif ilə sudan ayrılır. Su hissəsi efirə ekstraksiya olunur. Ekstrant üzvi hissə ilə birləşdirilir, 40 ml su ilə yuyulur və quru natrium-sulfat üzərində qurudulur. Efir su nasosuna birləşdirilmiş qurğu ilə qovulur. Qaz-maye xromatoqrafiyası ilə müəyyən edilir ki, alınan məhsul ilə bərabər 5 % 1-metil-1-(4-oksifenil) etanol alınır. Alınmış 4-oksiasetofenon dietil efirində yenidən kristallaşdırılır. 4,6 q 4-oksiasetofenon alındı. Çıxım 85 % təşkil edir. Ərimə temperaturu 108,5-109,5° C-dir. Nazik təbəqəli xromatoqrafiyanın köməyilə 4-oksiasetofenonun təmizliyi yoxlanılmışdır. Elüent kimi xloroform və etilasetatın 1:1 nisbətindəki qarışığından istifadə edilmişdir. R_f=0,5-dir.

Litiumüzvi birləşmələrin köməyilə turşuların amidlərini də almağa müvəffəq olunur. Məsələn, 1-oksitsikloheksan turşusunun N,N-

dimetilamidinin alınmasına baxaq.

1-Oksitsikloheksan karbon turşusunun N,N, dietilamidinin sintezi

Sintez aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Sintezi yerinə yetirmək üçün aşağıdakı reaktivlərdən istifadə edilmişdir:

Butillitium	0,25 mol;
Dizopropilamin	20,4q (0,2mol);
N,N-Dimetilformamid	14,6q (0,2mol);
Tsikloheksanon	19,6q (0,2 mol);
Quru efir	80ml;
Quru tetrahidrofuran	20ml;
Azot (balondan).	

Aşağı temperatur ölçən termometr, damcı qıfı və düzləndirici boru ilə təchiz olunmuş 250 ml həcmində olan dördboğazlı kolbaya tərkibində 0,25 mol butillitium olan efir yerləşdirilir və -35° C temperatürə qədər soyudulur. Reaksiya qarışığına azot qazı buraxılaraq, sürətlə qarışdırılır və 20,4 q (0,2 mol) izopropilamin elə verilir ki, mühitin temperaturu -30° C temperaturda sabit qalsın. Reaksiya ekzotermiki olduğuna görə xaricdən reaksiya qarışığını vaxtaşırı soyutmaq lazımdır. İzopropilamini reaksiya mühitinə tam verdikdən sonra 10 dəqiqə müddətində qarışdırılma davam etdirilir və alınan məhsulda litiumdizopropilamidin miqdarı təxminən 0,2 mola çatır. Alınmış məhlulu azot axınında -70° C-yə qədər soyudulur.

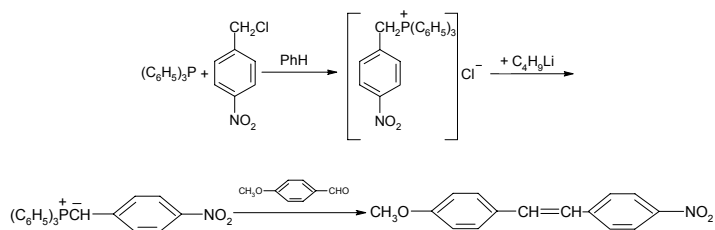
Ayrı kolbada 14,6 q (0,2 mol) dimetilformamidin, 9,6 q (0,2 mol) tsikloheksanon 100 ml quru efir ilə tetrahidrofuranın 4:1 nisbətində qarışığında həll edilir və -78° C-yə qədər soyudulur. Sonra soyudulmuş məhlul dördboğazlı reaksiya kolbasında hazırlanmış litiumizopropilamidin üzərinə verilir və -78° C temperaturunda 6 saat müddətində saxlanılır. Qeyd edilən vaxt keçdikdən sonra reaksiya

qarşığının temperaturu tədricən otaq temperaturuna gətirilir və ammonium-xloridin sulu məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Əmələ gələn üzvi hissə sudan ayırıcı qıfın köməyiylə ayrılır. Su efirlə ekstaksiya edilir. Efir üzvi hissə ilə birləşdirilir, natrium-xloridin doymuş məhlulu ilə yuyulur və natrium-sulfat üzərində qurudulur. Yağvari qalıqdan tsikloheksanonun artıq hissəsi su nasosuna birləşdirilmiş qurğunun köməyiylə distillə olunur. Qalıqda olan rəngsiz kristallar tsikloheksanda yenidən kristallaşdırılır. 15,8 q 1-oksitsikloheksan turşusunun N,N-dimetilamidi iynəvari kristallar şəklində alındı. Ərimə temperaturu 105⁰ C.

Litiumüzvi birləşmələrinin köməyiylə doymamış birləşmələri də almaq mümkün olur. Məsələn, trans-4-nitro-4'-metoksistilbenin sintezini nəzərdən keçirək.

Trans-4-nitro-4'-metoksistilben

Trans-4-nitro-4'-metoksistilbenin sintezi aşağıdakı sxem üzrə həyata keçirilir:



Reaksiya üçün aşağıdakı reaktivlər götürülür:

Butillitium	0,026 mol;
Trifenilfosfin	10,5q (0,04 mol);
4-Nitrobenzilxlorid	6,8q (0,04 mol);
4-Metoksibenzaldehyd (anis aldehyd)	3,2q (0,024mol);
Quru benzol	40 ml;
Azot (balondan).	

Reaksiyanın sxemindən görüldüyü kimi əvvəlcə 4-nitrobenzil-trifenilfosfinxlorid alınır. Üçboğazlı kolbaya 10,5 q (0,04 mol) trifenilfosfinin 20 ml quru benzoldakı məhlulu yerləşdirilir. Reaksiya qarışığının üzərinə 6,8 q (0,04 mol) 4-nitrobenzilxlorid damcı-damcı əlavə edilir və 3 saat müddətində qaynadılır. Reaksiya qarışığı soyudulduqda kristallar çökür. Çöküntü süzməklə ayrılır və onu

soyuq benzol ilə yuyulur. 6,3 q fosfonium duzu alınır. Filtatı su nasosuna qoşulmuş qurğuda benzoldan azad etdikdə əlavə olaraq 4,8 q fosfonium duzu alınır. Cəmi 11,1 q 4-nitrobenzil-trifenilfosfoniumxlorid alınır. Çıxım 68 % təşkil edir. Fosfinin duzunu CCl₄ və petroleyn efinin qarışığında yenidən kristallaşdıqda ərimə temperaturu 275-278⁰ C oldu.

4-Nitrobenzil-trifenilfosfoniumxloridin butillitium iştraki ilə trans-4-nitro-4'-metoksistilbenə çevrilməsi:

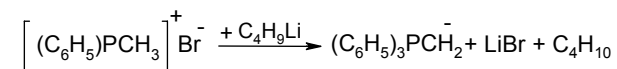
0,026 mol butillitium heksandakı 1,3 M məhlulu üzərinə azot mühtində 8,6 q (0,02 mol) 4-nitrobenzil-trifenilfosfoniumxloridi 60 ml benzoldakı suspenziyası əlavə edilir və 2 saat müddətində qarşdırılır. İlidin əmələ gəlməsini fosfonium duzunun itməsi və məhlulun qırmızı-narıncı rəngə boyanması ilə müəyyən edilir. 4-Metoksibenzoy aldehydi (anis aldehydi) əlavə edilir və 4 saat müddətində otaq temperaturunda qarşdırılır. Qeyd edilən vaxt keçdikdən sonra reaksiya qarışığı petroleyn efir ilə durulaşdırılır. Bu halda qara rəngli çöküntü çökür. Ayrılmış çöküntü süzülür və etanolda yenidən kristallaşdırılır. 4,5 q trans-4-nitro-4'-metoksistilbenin sarı rəngli kristalları alınır. Çıxım 89 % təşkil edir. Ərimə temperaturu 131-132,5⁰ C-dir.

Trifenilfosfinmetilidenin sintezi.

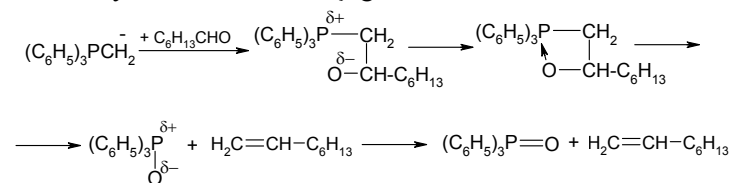
Lazım olan reaktivlər:

1. Butillitium..... 0,7 q (0,1 mol);
2. Trimetilfenilfosfoniumbromid..... 35,7 q (0,1 mol);
3. Mütləq dietil efiri..... 200 ml;

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi ehtimal edilir:



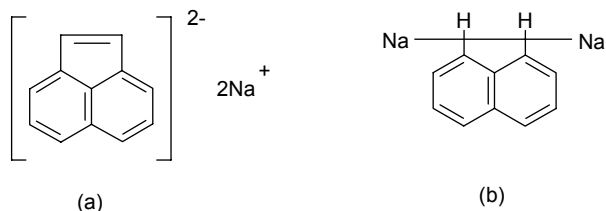
Termometrə, mexaniki qarışdırıcı və damcı qığı ilə təhciz olunmuş 0,5 litrlik üçboğazlı kolbaya 150 ml mütləq dietil efiri və 40 ml 7 q (0,1 mol) butillitiumun 1n məhlulu yerləşdirilir və sürətlə qarışdırılır. Üzərinə 35,7 q (0,1 mol) xırdalanmış trifenimetilfosfoniumbromid əlavə edilir və üç saat müddətində qarışdırılır. Kolbanın dibində azacıq miqdarda trifenimetilfosfoniumbromid qalır. Əmələ gələn trifenilfosfinmetiliden efirdə həll olaraq məhlula keçir və onun rəngini sarı-narıncı rəngə çevirir.

Okten-1-in sintezi

Bundan əvvəl alınmış trifenilfosfinmetiliden məhlulu üzərinə 11,4 q (0,1 mol) enant aldehidini damcı-damcı əlavə etdikdə ağ çöküntü alınır. Reaksiya qarışığı 3 saat müddətində 65⁰ C-də qarışdırılır. Trifeniloksid çökdürülür və süzülür. Çöküntü bir neçə dəfə efiylə yuyulur. Efir məhlulu bir neçə dəfə distillə edilmiş su ilə yuyulur və közərdilmiş natrium-sulfat üzərində qurudulur. Qalıq Viqre kolonkasında distillə edilir. 6,5 q okten-1 alındı. Çıxım 67 % təşkil edir. Qaynama temperaturu 121-122⁰ C-dir. $n_D^{20}=1,4093$.

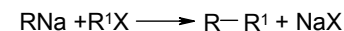
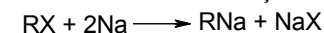
Natriumüzvi birləşmələrin sintezi

Qələvi metallar iki növdə üzvi törəmələr əmələ gətirir. Birinci halda metal atomundan bir elektron qoparaq substrata keçir və bunun nəticəsində karbon-metal əlaqəsi yaranır. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, hər iki halda birləşmələrin əmələ gəlməsi bir elektron ötürməsilə iki mərhələdə baş verir ki, elə buna görə də bu birləşmələr bir-birindən fərqlənmirlər. Bu halı izah etmək üçün aşağıdakı (a) və (b) formuluna nəzər salaq. (a) formulunda iki atom natriumdan iki elektronun atsenaftənə keçməsindən alınan (b) formulu asenaftenin dinatrium törəməsinin alternativ görünüşüdür:

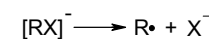
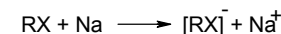


Dövrü sistemin birinci qrup metallarının metalüzvi birləşmələri

yüksək əsaslılığa və nukleofilliyə malikdirlər. Metalüzvi birləşmələrin alkilhalogenidlərlə alkilləşməsi qeyri-simmetrik karbohidrogenlərin sintezi üçün əsas alınma üsulu kimi göstərilə belə, bu reaksiya sintez üçün təsadüfi hallarda yararlı olur. Bu tipli reaksiyalar hələ çox qədimdən məlumdur. Belə reaksiyaları aparmaq üçün əvvəlcə alkilhalogenidlərə natrium metalı ilə təsir edilir ki, bu halda aralıq məhsul olan natriumüzvi birləşmə alınır:

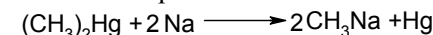


Müasir tədqiqatlar göstərir ki, reaksiya nukleofil əvəzolunma S_N2 əvəzolma mexanizmi ilə deyil, radikalların əmələ gəlməsi ilə gedir:



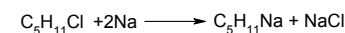
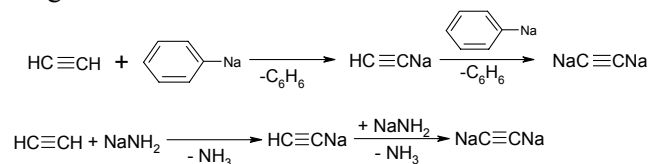
Natriumüzvi birləşmələrin çox yüksək fəallığa malik olduğu üçün natrium metalının təsiri ilə gedən kondensləşmə reaksiyasının dəqiq tədqiqi çox çətin olur.

Natriumüzvi birləşmələri digər metalüzvi birləşmələrə natrium metalı ilə təsir etməklə almaq olur:



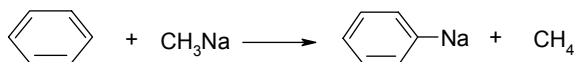
Asetilen molekulundakı hidrogen atomları turşu xassəsi daşdığından ona fenilnatriumla və ya natriumamidlə təsir etdikdə hidrogen natrium metalı ilə əvəz olunaraq natrium-asetilenid alınır.

Götürülən natrium metalının miqdarından asılı olaraq atesilendəki ikinci hidrogen atomu da natrium metalı ilə əvəz oluna bilər:



Metallaşma reaksiyası ilə, yəni hidrogen atomunun metallə əvəz olunması reaksiyasını əsas tutaraq aromatik karbohidrogenlərə

qələvi metalların alkil törəmələri ilə təsir etməklə uyğun arilnatriumüzvi birləşmələr sintez edilir:

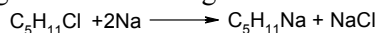


n-Amilnatriumun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid ilə doldurulmuş borulu əks-soyuducu və damcı qığı ilə təchiz edilmiş 500 ml-lik reaksiya kolbası;
2. Təmiz və quru pentan - 300 ml;
3. Natrium tozu - 23 q;
4. Həllədiçi kimi dekan - 100 ml;
5. Azot qazı;
6. Amilxlorid (yeni qovulmuş və tam quru) - 53 q.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Sürətli qarışdırıcı ilə təchiz edilmiş 500 ml-lik reaksiya kolbasına 300 ml yeni qovulmuş və tam quru pentanda 23 q (1 q/atom) natrium tozu həll edilib, azot qazı mühitində (0-(-10° C) temperaturda) reaksiya kolbasına tökülür. Natrium tozu əridilmiş natrium metalının yüksək sürətlə fırlanan (10.000 dövr/dəq) dəzgahda bir dəqiqə müddətində alınır. Alınan natrium tozu olefinlərdən tamamilə təmizlənmiş dekan 110-130° C-də azot mühitində toplanılır. Sonra tamamilə gecikmədən suspenziya şəklində olan məhluldan həllədiçi olaraq götürülən dekan süzülür və yerdə natrium tozu qalır. Bu toz bir neçə dəfə quru pentanda azot mühitində yuyulur və təmizlənir.

53 q (0,5 mol) təzə qovulmuş və tam quru amilxlorid bir saat müddətində reaksiya qarışığı yaxşı qarışdırılmaqla damlalarla reaksiya mühitinə əlavə edilir. Alınmış normal amilnatriumun təcrübi çıxımı nəzəri çıxımın 80 %-ni təşkil edir.

Etilnatriumüzvi birləşməsinin sintezi

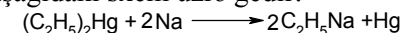
Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Təmiz, quru liqroin - 40 ml;
2. Natrium tozu - 10 q;
3. Dietilcivə - 2 q;
4. Azot qazı (quru və təmiz);

5. Reaksiya kolbası;

6. Buz- NH₄Cl-qarışığı olan hamam.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaksiya kolbasındakı qaynama temperaturu 100-150° C olan 40 ml liqroinin üzərinə xırdalanmış natrium o qədər əlavə edilir ki, liqroin təbəqəsindən yuxarı qalxmasın, üst təbəqə liqroin olaraq qalsın. Sonra reaksiya kolbasındakı hava oksigendən tam təmizlənmiş azot qazı ilə sıxışdırılıb çıxarılır və reaksiya qarışığına 2 q dietilcivə əlavə edilir. Reaksiya dietilcivə əlavə edildikdən sonra dərhal başlayır. 1-2 saatdan sonra reaksiya mühitindəki natriumun üzərində boz-yaşıl şəffaf çöküntü əmələ gəlir. Reaksiya kolbası xaricdən buz ammonium-xlorid qarışığı vasitəsilə 10 dəqiqə müddətində soyudulur və çalxalanır. Bu halda reaksiya məhsulu metaldan ayrılır. Alınmış suspenziya halında olan məhsul azot mühitində quru liqroinin üzərinə tökülür. Alınmış etilnatrium bir neçə dəfə tam azot mühitində liqroinlə yuyulur və azot qazı üfürücüsü ilə qurudulur.

Fenilnatriumun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Kalsium-xlorid borulu əkssoyuducu, damcı qığı və termometrlərlə təchiz edilmiş reaksiya kolbası;
2. Xırdalanmış natrium metalı - 54 q;
3. Tam quru və təmiz toluol - 375 q;
4. Xlorbenzol - 112,6 q;
5. Buz-ammonium-xlorid duzu qarışığı yerləşdirilmiş qab;
6. Allil spirti - 4 ml.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Üçboğazlı reaksiya kolbasına təmiz azot qazı mühitində 54 q (2,35 q/atom) xırdalanmış natrium metalı qırıntıları 300 ml tam qurudulmuş toluolda suspenziya halına salınır. Bu məhlul üzərinə 25-30° C-də yavaş çalxalamaqla 112,6 q (1 mol) xlorbenzolun 100 ml təmiz quru toluoldakı məhlulundan 10-15 ml əlavə edilir. Adətən reaksiya 1-5 dəqiqə müddətində başlayır və bu halda reaksiyanın temperaturu tez bir zamanda yüksəlir. Reaksiyanın temperaturu soyuducu

qarışıqla (buz-ammonium-xlorid duzu qarışığı ilə) daima -20°C -də saxlanılmaqla xlorbenzolun qalan hissəsi yavaş-yavaş damlalarla əlavə edilir. Reaksiya xlorbenzolun mühitə verilən ilk damlalarından başlamalıdır. Əgər reaksiya başlayıbsa, reaksiya qarışığının temperaturu 40°C -dən yuxarı qalxmamalıdır. Reaksiya xlorbenzolun verilməsindən 20 dəqiqə keçənə qədər başlamazsa, reaksiya qarışığına 2-4 ml amil spirti əlavə edilir. Bu əlavədən sonra reaksiya o dəqiqə başladığından reaksiya qarışığının temperaturu yüksəlir. Ona görə də reaksiya kolbası xaricdən soyuducu qarışıqla soyudulmalıdır. Sonra qalan xlorbenzolun toluoldakı məhlulu damlalarla əlavə edilir.

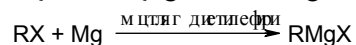
Soyudulma xlorbenzolun toluoldakı məhlulunun əlavəsilə aparılmalıdır ki, 25-30 dəqiqə müddətində gözlənilən fenilnatrium alınsın. Fenilnatriumun təcrübə çıxımı nəzəri çıxımın 94-98 %-ni təşkil edir.

Maqneziumüzvi birləşmələr

Alkil- və arilmaqneziumüzvi birləşmələrini sintez etmək üçün uyğun alkil- və ya arilhalogenidlərə mütləq efir mühitində maqnezium metalı ilə təsir etmək lazımdır. Bu reaksiya 1900-cü ildə fransız kimyaçısı V.Qrinyar tərəfindən aparılmış və tədqiq edilmişdir.

Alınmış birləşmə isə V.Qrinyarın şərəfinə olaraq Qrinyar reaktiv adlanır və bu ixtiraya görə 1912-ci ildə ona Nobel mükafatı verilmişdir.

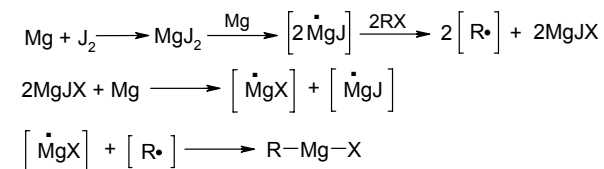
Reaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:



x = alkil, alkenil, aril; X = halogen

Bəzi hallarda həlledici kimi tetrahidrofurandan və ya başqa sadə efirlərdən (anizol, dietil və dibutil efiri), eləcə də N,N-dimetilanilindən də istifadə edilir. Bu birləşmələrdən reaksiya kütləsinin temperaturunu yüksəltmək vacib olan halda istifadə edilir. Belə həlledicilərin hamısı nukleofil xassəyə malikdirlər. Reaksiyanı həmçinin benzol və ya tsikloheksan mühitində də aparmaq olar. Onu yüksək temperatur və təzyiqdə həlledicisiz də həyata keçirmək mümkündür.

Bəzən hallogenli törəmələrdə karbon-halogen əlaqəsinin möhkəm olması səbəbindən çətin gedən reaksiyalarda maqnezium metalını aktivləşdirmək məqsədilə reaksiya qarışığı üzərinə az miqdarda yod kristalları əlavə edilir. Bu zaman yod molekulu maqnezium atomuna aşağıdakı kimi təsir edərək onun reaksiyaya-girmə qabiliyyətini artırır:



Bu halda yodun maqneziumla qarşılıqlı təsirdən monoyodid (MgJ) alınması təsəvvür olunur. Bu da (MgJ) öz növbəsində alkilhalogenid molekulundakı karbon-halogen əlaqəsinin homolizinin təşəbbüsçüsü olur. Sonra alınmış MgJX maqneziumla

qarşılıqlı təsirdə olaraq monoyodid ($\overset{\cdot}{\text{MgJ}}$), $\overset{\cdot}{\text{MgX}}$ - isə $\text{R}\cdot$ radikalı ilə maqneziumüzvi birləşmə əmələ gətirir.

Sintez edilmiş maqneziumüzvi birləşmələr havanın oksigeninə və nəmliyə çox həris birləşmələrdir. Bu xassəsinə görə maqneziumüzvi birləşmələr tam mütləqləşdirilmiş həlledicidə və ağız lehimlənmiş ampulada saxlanılır və məhluldan ayrılmadan onu tez reaksiya mühitinə daxil edirlər.

Alkilhalogenidlərin maqnezium ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası onların tərkibindəki halogenini təbiətindən və radikalın quruluşundan asılıdır.

Eyni quruluşa malik olan alkilxloridlər, -bromidlər, -yodidlər maqneziumla qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxilolma qabiliyyətinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Bu halı karbon-halogen əlaqəsinin (C-X) enerjisinin müxtəlifliyi ilə izah etmək olar.

Bu enerji k.coul/mol -la aşağıda verilir:

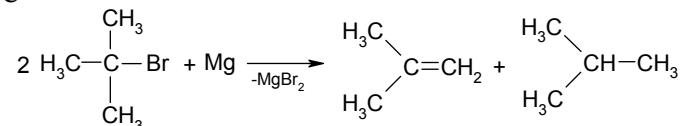
C—F	450	C—Br	225
C—Cl	275	C—J	190

Daha reaksiya qabil alkilyodid və alkilbromidlərdir. Alkilxloridlərdə isə reaksiya zəif gedir. Digər tərəfdən alınan

maqneziyumxlorid, maqneziumbromid və maqneziumpyodiddən fərqli olaraq efiəndə pis həll olur. Maqneziyumüzvi birləşmələrin flüorlu törəməsi məlum deyil.

Karbon-flüor əlaqəsinin enerjisi yüksək olduğundan görünür ki, ümumiyyətlə, alkilflüoridlər maqneziyumla qarşılıqlı təsirdə ola bilmir.

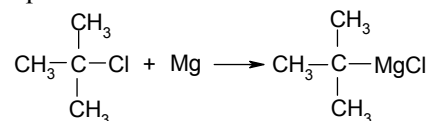
Birli alkilhalogenidlərdən maqneziyumüzvi birləşmələr yüksək çıxımlı alınır. Məsələn, alkilhalogenid kimi n-propilbromiddən istifadə edilsə, n-propilmaqneziumbromid 92 % çıxımla alınır. Alkilhalogenid kimi izopropilbromid götürülsə, reaksiya məhsulu olaraq alınan izopropilmaqneziumbromidin çıxımı 83 %-ə enir. Əgər üçlübutilbromidə maqneziyum metalı ilə təsir edilərsə, bu halda əsas məhsul kimi maqneziyumüzvi birləşmə deyil, izobutilen və izobutan qarışığı alınır:



Maqneziyumüzvi birləşmə əvəzinə alken və alkan qarışığının alınmasına meyllilik üçlüalkilhalogenidlərin tərkibindəki halogen atomunun təbiətindən asılı olaraq aşağıdakı sıra ilə dəyişir:



Üçlübutilmaqneziyum üzvi birləşməsini almaq üçün ancaq uyğun xloridə maqneziyum metalı ilə təsir etmək lazımdır:



Lakin birli- və ikili alkilhalogenidlərdə maqneziyumüzvi birləşmənin əmələ gəlməsi yuxarıdakı sıradan fərqli olaraq onun əksinə dəyişir:



Məsələn, izopropilbromidlə maqneziyumun qarşılıqlı təsirdən alınan izopropilmaqneziumbromidin çıxımı 83 % təşkil etdiyi halda, izopropilyodidlə alınmış izopropilmaqneziumpyodidin çıxımı 60 % olur.

Alkenilhalogenidlərin maqneziyum metalı ilə qarşılıqlı təsiri reaksiyası onların quruluşundan asılı olaraq müxtəlif istiqamətlərdə

gədə bilər. Alkilhalogenidlərdən fərqli olaraq, vinilhalogenidlər maqneziyumla çətinliklə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bunu karbonhalogen əlaqəsinin möhkəmliyi ilə izah etmək olar. Bu isə halogen atomunun təsirdən əmələ gələn +M (mezomer) effekti və vinil qrupunun yaratdığı - J (induksiya) effektivlə izah olunur. Məsələn, vinilyodiddə karbon-yod əlaqəsinin enerjisi 278 k.coul/mol olduğu halda etilyodiddə bu enerji 190 k.coul/mol-dür ki, bu da vinilyodiddən 88 k.coul/mol azdır.

Vinilhalogenidlərin dipol momenti uyğun sayda karbon atomuna malik olan etilhalogenidlərin dipol momentindən azdır. Məsələn, vinilyodidin dipol momenti 1,36 D olduğu halda, etilyodidin dipol momenti 1,93 D-dir.

Maqneziyumüzvi birləşmələr əsasi xassəli birləşmələr kimi turşular, su, spirtlər, tiollar, turşu amidləri, ikili- və birliaminlərlə, asetilen və onun homoloqları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarına daxil olurlar və uyğun üzvi birləşmələr əmələ gətirirlər.

Maqneziyumüzvi birləşmələr nukleofil reagentlər kimi alkilhalogenidlərlə, metal halogenidlərlə, digər metalların alkilhalogenidləri və sairə birləşmələrlə qarşılıqlı çevrilmələrə daxil olaraq uyğun reaksiya məhsullarına çevrilirlər.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, Qrinyar reaktivi elə metalların halogenidlərlə qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil olur ki, oradan alınan metalüzvi birləşmədəki karbon-metal əlaqəsinin ionlaşması karbon-maqneziyum əlaqəsinin ionlaşmasından az olsun.

Bəzi karbon-metal əlaqələrinin ionlaşma dərəcəsinə faizlə aşağıdakı kimi göstərmək olar.

Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, maqneziyumüzvi birləşmələr kalium, natrium, litium və kalsium halogenidlərlə qarşılıqlı təsirdə ola bilmirlər:

C—Cs	55	C—Mg	35	C—Al	22
C—Rb	51			C—Zn	18
C—K	51			C—Cd	15
C—Na	47			C—Sn	12
C—Li	43			C—Pb	12
C—Ca	43			C—Hg	9

Maqneziumüzvi birləşmələrin sintezi.

Qrinyar reaktivinin sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Maqnezium qırıntıları - 0,33 q/atom;
2. Alkilhalogenid (tam quru) - 0,3 mol;
3. Mütləq efir - 250 ml;
4. Mexaniki qarışdırıcı, quru kalsium-xloridlə doldurulmuş boru ilə yuxarı ucu bağlanmış əks soyuducu və damcı qığı ilə təchiz edilmiş 250 ml-lik üçboğazlı reaksiya kolbası.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



R = алкил арилвя башга радикалар; X = halogen

Reaksiya mexaniki qarışdırıcı, damcı qığı və əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş həcmi 250 ml olan üçboğazlı reaksiya kolbasında aparılır. Cihaz yığılarkən onun bütün hissələrinin tamamilə təmiz və quru olmasına diqqət yetirmək lazımdır. Cihazın kip yığılması və əkssoyuducunun yuxarı hissəsinə təzə əridilərək qurudulmuş kalsium-xlorid borusunun (kalsium-xlorid boruya elə yığılmalıdır ki, oradan qurumuş hava mühitə keçə bilsin) qoyulması da əsas şərtlərdəndir.

Cihaz yığıldıqdan sonra reaksiya kolbasına 100-120 ml təzə qovulmuş mütləq efir yerləşdirilir. [Mütləq efirin alınması. Mütləq efir aşağıdakı qayda ilə hazırlanır. Satışda olan efir kalsium-xloridin doymuş məhlulu ilə yuyulur və közərdilmiş kalsium-xloridlə (1 litr efirə 120 q-a qədər kalsium-xlorid) bir nesə gün ərzində qurudulur, sonra qarışıq süzəgcdən quru şüşə qaba süzülür və üzərinə nazik

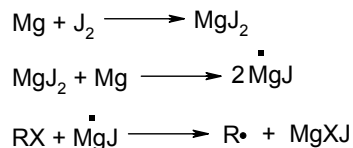
kəsilmiş metallik natrium əlavə edilir. Şüşə qabın ağızı kalsium-xlorid borusu keçirilmiş mantar tıxacla möhkəm bağlanır. Təzə natrium qırıntıları əlavə etdikdə hidrogen qabarcıqlarının çıxmaması efirin quru olmasını göstərir. Bu qayda ilə qurudulmuş efiri bilavasitə Qrinyar reaksiyası üçün tətbiq etmək olar. Lazım gələndə hallarda efiri metallik natrium üzərindən qovmaq olur. Bu zaman mütləq spirtin alınmasında göstəriləndiyi kimi, havada olan nəmin efirə keçməməsi üçün ehtiyat tədbirləri görmək lazımdır (qəbuledici hava ilə kalsium-xlorid borusu vasitəsilə əlaqələndirilməlidir). Sonra xırda doğranmış quru maqnezium qırıntıları (0,33 q/atom) farfor qabda az miqdarda mütləq efirlə (bu halda bütün qaz lampaları söndürməlidir) yuyulub, həmin efir təbəqəsindən pinsetlə tez (maqnezium qırıntılarında oksid təbəqəsi əmələ gəlməməsinə görə) reaksiya kolbasındakı efirin üzərinə əlavə edilir.

Reaksiyanı aparmağa başlamazdan əvvəl yaxınlığa soyuq su hamamı qoyulmalıdır ki, reaksiya çox sürətlə gedərsə, reaksiya kolbası xaricindən soyudulsun. Əgər reaksiya şiddətlə gedərsə, temperaturun artmasından efir buxarları kənara çıxar və yanğın baş verən partlayışa səbəb ola bilər.

Reaksiya üçün götürüləcək alkilhalogenid yenidən təmiz qovulur və tam qurudulur.

Götürülmüş alkilhalogenid (0,3 mol) damcı qığına yerləşdirilir və qıfın ağızı bağlanılır ki, havanın nəmi oraya keçməsin.

Qarışdırıcı işə salınaraq, qıfdakı alkilhalogenidin dördü bir hissəsi reaksiya qarışığına əlavə edilir. Alkilhalogenid kimi metilyodid və etilbromid götürülərsə, onlardan altıda bir hissə əlavə edilir. Əgər reaksiya başlamazsa, reaksiya kolbası isti su hamamında efir qaynayana qədər qızdırılır və ya oraya bir yod kristalı daxil edilir. Yod kristalının mühitə daxil edilməsi onun özünü fəallaşdırıcı kimi aparmasından irəli gəlir. Yodun katalitik təsiri aşağıdakı kimi izah edilir: yod maqnezium metalı ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq birvalentli radikal olan MgJ-u əmələ gətirir, bu da öz növbəsində elektron ötürücüsü rolunu oynaraq prosesin başlanmasına şərait yaradır:

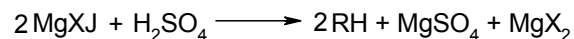


Bəzi hallarda yod əvəzinə bromdan da istifadə etmək olar. Reaksiyanın başlanması efinin bulanması və ya yodun rənginin itməsilə müşahidə edilir və efir öz-özünə qaynamağa başlayır. Reaksiyanın normal getməsi soyuducunun aşağı ucundan efir damcılarının tək-tək damlalarla düşməsi ilə təyin edilir. Qızdırmaqla 30-40 dəq. müddətində reaksiya başlamazsa, reaksiya qarışığına əkssoyuducudan 1 ml. quru etilbromid əlavə edilir.

Bu hal müşahidə edildikdən sonra damcı qıfındakı alkilhalogenid reaksiya mühitinə elə sürətlə verilir ki, efinin sakit qaynaması dayanmasın. Alkilhalogenid verilib qurtarıqdan sonra reaksiya qarışığı bir saat müddətində efinin yavaş qaynaması şərtlə isti su hamamında qızdırılır. Reaksiya mühitində efir sürətlə qaynayırsa, reaksiya kolbası soyuq su hamamında yerləşdirilir, soyutmaq üçün bu kifayət etməsə, onda soyuq su ilə isladılmış dəsmalla kolbanı bürümək lazımdır.

Qrinyar reaktivinin qatılığının təyini

Yuxarıda göstərilən üsulla sintez edilmiş Qrinyar reaktivindən 0,1 ml dəqiqliklə ölçü silindrilə 20 ml ölçülüb, içərisində 50 ml distillə suyu olan 100 ml-lik yastıdib kolbaya tökülür. Ölçü silindiri əvvəlcədən hazırlanmış 0,25 n. 20 ml sulfat turşusunun bir neçə ml ilə yaxalanıb, yastıdibli kolbaya əlavə edilir. Bundan sonra ölçü silindiri yenidən distillə suyu ilə yaxalanır və yenə də yastıdib kolbaya əlavə edilir. Sonra 0,25 n. sulfat turşusunun qalanı da yastıdib kolbaya əlavə edilir və qarışıq reaksiyanın başa çatmasına qədər qızdırılır. Sonra məhlul soyudulub metiloranjin iştirakı ilə tərkibdə artıq qalan sulfat turşusunu natrium hidrokسيد məhlulu ilə titrlənir. Hesablama aşağıdakı reaksiya tənliyi ilə hesablanır:



Bu halda alınmış nəticə gözlənilmədiyindən bir az yuxarı olur. Ancaq o da təcrübə işlərdə qəbul ediləcək səhvlər dərəcəsidir.

Maqneziumüzvi birləşmələrin ən təmiz (hallogenlərdən tamamilə təmizlənmiş) alınma üsulu efir mühitindəki Qrinyar reaktivini məhluluna dioksanın əlavə edilməsidir. Bu halda MgX_2 və alkilmaqneziumhallogenidin bir hissəsi çöküntü şəklində məhluldan ayrılır, R_2Mg isə həll olmuş şəklində məhlulda qalır:



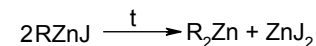
Alınmış qarışığın tez bir zamanda süzülməsi nəticəsində alkilmaqneziumüzvi birləşməsinin çıxımı 6%-dən - (bu hal etilməqneziumyodiddən istifadə etdikdə olur) -84%-ə qədər qalxır. Məhlulun çöküntü ilə çalxalanmasından və ya 3 gün müddətində dioksanın az-az əlavə edilməsindən məhlulun çıxımını bir qədər artırmaq olar.

Sinküzvi birləşmələr

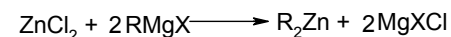
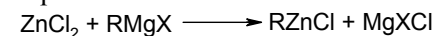
Sinküzvi birləşmələr 1849-cu ildə E. Franklend tərəfindən etilyodidə sinklə təsir etməklə alınmışdır ki, bu da metalüzvi birləşmələrin ilk sintezi hesab edilir. Bu reaksiyanı aparmaq üçün sink əvəzinə sink-mis qarışığından istifadə edilir. Bu qarışıq isə sink qırıntılarının mis tozu ilə qızdırılmasından əldə edilir:



Sintez edilmiş alkilsinkhallogenid kristal şəklindədir, onu qarışıqdan ayırmadan qızdırmaqla dialkilsink törəməsinə keçirmək olur:



Sinküzvi birləşmələrin diaril və dialkil törəmələrini susuz sinkxloridin maqneziumüzvi birləşmənin eferidəki məhlulu üzərinə tökməklə də almaq mümkündür:

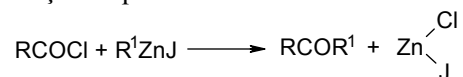


Dialkilsinküzvi birləşməsi uyğun dialkilsivəüzvi birləşməsinə sink metalı ilə təsir etməklə əldə edilə bilər:

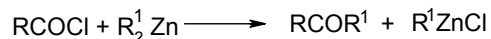


Sinküzvi birləşmələr uyğun maqneziumüzvi birləşmələrə nisbətən az reaksiya fəallığına malikdirlər. Məhz buna görə də onlardan sintezlərdə az istifadə edilir. Bununla belə onların da öz istifadə sahələri mövcuddur. Belə ki, bəzi hallarda reaksiyanı aşağı sürətlə aparılması lazım gəlir, bu halda maqneziumüzvi birləşmədən deyil, sinküzvi birləşmədən istifadə etmək gərəkdir.

Məsələn, karbon turşularının xloranhidridlərindən uyğun keton almaq üçün maqneziumüzvi birləşmədən istifadə etdikdə, birinci mərhələdə alınmış, az müddətə uyğun üçlü spirtə çevrilir. Bu halda sinküzvi birləşmədən istifadə etdikdə, istənilən ketonu əldə etməklə istənilən məqsədə çatmaq olur:



Reaksiyanı dialkilsinküzvi birləşməsilə də aparmaq olar:



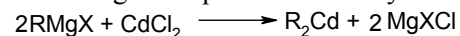
Dialkilsinküzvi birləşmələr rəngsiz, dayanıqlı mayedirlər. Əgər havanın oksigeni mühitə daxil olmazsa, onda onu uzun müddət dəyişilmədən saxlamaq olar.

Arilsinküzvi birləşmələr isə bərk kristallik maddələrdir.

Kadmiyumüzvi birləşmələr

Kadmiyumüzvi birləşmələrin alkil törəmələrini yaxşı çıxımla və təmiz halda əldə etmək mümkündür. Bu metalüzvi törəmələr termiki cəhətdən ikinci qrup metalların üzvi birləşmələrindən daha az sabitdirlər. Onlar hətta otaq temperaturunda parçalanırlar. İşığın təsirindən isə bu parçalanma daha tez baş verir. Yalnız dimetilkadmiyumüzvi birləşməsi digərlərindən fərqli olaraq xeyli müddətə parçalanmadan sabit qala bilir.

Kadmiyumüzvi birləşmələrin dialkil törəmələrini almaq üçün Qrinyar reaktivinə və ya litiumüzvi birləşməyə susuz kadmiyum-xloridlə təsir etmək lazımdır. Bu halda ikinci qrup metallarda gedən reaksiyaya uyğun reaksiya baş verir. Çox güman ki, burada da, aralıq məhsul olaraq, əvvəlcə RCdX alınır, sonra isə dialkilkadmiyuma keçir. Ancaq bu halı tam dəqiqləşdirib, alkilkadmiyumhalogenidi təmiz halda alıb, onu analizə uğratmaq mümkün olmayıbdır:



Dimetilkadmiyumun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Metilbromid -28,5 q;
2. Maqnezium yonqarı -7,2 q;
3. Mütləq efir -100 ml;
4. Kadmiyum-xlorid -29,5 q;
5. Qrinyar reaktivinin alınması üçün göstərilən qurğu.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



İşin yerinə yetirilməsi:

Adi qayda ilə (Qrinyar reaktivinin alınması üsulu ilə) 28,5 q metilbromiddən və 7,2 q maqnezium yonqarından mütləq efir mühitində 0,3 mol metilmaqneziumbromid sintez edilir. Sintez edilmiş Qrinyar reaktivini olan kolba buz olan qabda soyudulur və üzərinə yavaş-yavaş 29,5 q narın əzilmiş, susuz kadmiyum-xlorid əlavə edilir. Kadmiyum-xloridin tam əlavəsindən sonra reaksiya kolbası buz olan qabdan çıxarılır və reaksiya qarışığı otaq temperaturunda daha 30 dəqiqə mexaniki qarışdırıcı ilə qarışdırılır.

Sintez edilmiş kadmiyumüzvi birləşmənin alınmış miqdarı hesablanılmaqla həmin reaksiya qarışığından ayrılmadan elə oradaca arzu olunan reaksiyaya uğradılır. Kadmiyumüzvi birləşmənin qarışıqdan ayrılmasının səbəbi isə onun tez parçalanmaya məruz qalması ilə əlaqədardır.

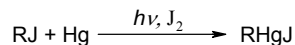
Civəüzvi birləşmələr

Civəüzvi birləşmələr kənd təsərrüfatında bitkilərin mühafizəsində fungisidlər kimi, tibbdə isə terapeutik məqsədlər üçün geniş tətbiq sahəsinə malikdirlər. Göstərilən xassələrinə əsaslanaraq müxtəlif civəüzvi birləşmələrin sintezi və tətbiqi kimyaçıları maraqlandırmış, onlar bu sahədə geniş tədqiqat işləri apararaq, müxtəlif tərkibli və quruluşlu civəüzvi birləşmələrin sintezinə nail olmuşlar.

Civəüzvi birləşmələr çox zəhərlidirlər, məhz bu xassələrinə görə onlar, hətta civənin özünü arxa planda qoyurlar. Alkilyə üzvi birləşmələr bu baxımdan daha uçucu olmaqla daha da qorxuludurlar. Elə buna görə də onlarla xüsusi qaydalara əməl etməklə davranmaq lazımdır.

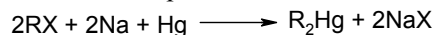
Bu xassələrilə yanaşı onlar havanın oksigeninə və suya qarşı davamlı birləşmələrdir. Bu da onların digər metalüzvi birləşmələrə nisbətən reaksiyaya daha az fəal olmaqlarından irəli gəlir.

Civənin alkilyodid törəmələrini alkilyodidə günəşin şüası və yod iştirakında civə ilə təsir etməklə sintez etmək olar:

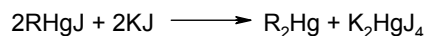


Göstərilən proses çox zəif başa çatır.

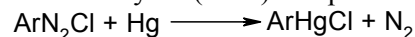
Civəüzvi birləşmələrin ümumi alınma üsulu kimi alkil- və arilhalogenidlərə natrium amalqaması ilə təsir etməklə sintez edilir:



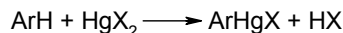
Dialkilcivəüzvi birləşməsini alkilcivəhalogenidə kalium-yodidən təsirindən sintez etmək mümkün olur:



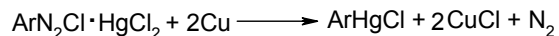
Arildiozoniumxloridin civə metalı ilə parçalanmasından uyğun arilcivə xlorid alınır. Reaksiya 0-(-5⁰ C)-də aparılır:



Arilcivəhalogenidi aromatik karbohidrogenlərə civə 2-halogenidlərin təsiri ilə sintez etmək olar:

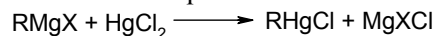


Nesmiyanov göstərmişdir ki, civə 2-xlorid və diozonium ikiqat duzunu toz şəklində misin iştirakı ilə aseton mühitində uyğun arilcivəhalogenidə parçalamaq mümkün olur. Reaksiya aşağı temperaturda aparılır:



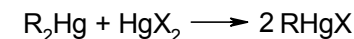
Bu reaksiya üçün mis tozu bir qədər artıqlaması ilə götürülsə və reaksiyadan çıxan azotun qurtarmasından sonra reaksiya mühitinə ammonyak məhlulu əlavə edilərsə, reaksiyanın birinci mərhələsində yenə də *ArHgCl*, ikinci mərhələdə isə yüksək çıxımla *Ar₂Hg* alınır.

Sadə alkil- və diarilcivəüzvi birləşmələrini Qrinyar reaktivinə civə 2-xloridən təsirindən almaq olar:

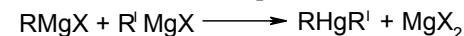


Göstərilən reaksiya üçün digər fəal metalüzvi birləşmələrdən də istifadə etmək olar. Bu reaksiyanın birinci mərhələsi ikinci mərhələyə nisbətən tez başa çatır ki, bu da sintez edilməsi nəzərdə tutulmayan alkilcivəhalogenidin alınmasına daha yönəmlidir.

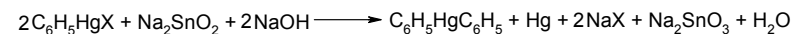
Deyilənləri nəzərə alınmaqla əldə edilməsi nəzərdə tutulan dialkilcivəüzvi birləşmələri daha sadə və münasib üsulla aşağıdakı kimi sintez etmək olar:



Sintez edilmiş alkilcivəhalogenidə uyğun alkil- və ya aril-maqneziumhalogenidlə təsir etməklə istənilən dialkil-, diaril- və alkil-arilcivəüzvi birləşməsini almaq olar:



Arilcivəhalogenidin natriumstannit vasitəsilə reduksiyasından civənin diaril törəmələrini sintez etmək olar.



Uyğun reaksiyanı arilcivənin digər duzları ilə də aparılır. Reduksiyaedici kimi maqneziumdan, hidrazinhidratdan və piridin mühitində olan misdən istifadə edilir.

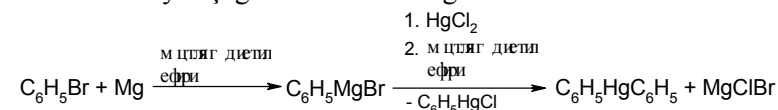
Bəzi civəüzvi birləşmələrin sintezi

Dimetilcivənin sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Brombenzol -50 q;
2. Maqnezium qırıntıları -10 q;
3. HgCl₂ -26 q;
4. CH₃COOH;
5. Na₂ SO₄;
6. Şüşə pambıq;
7. Sokslet-ekstraksiya aparatı;
8. Su hamamı.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Qrinyar reaktivinin alınma üsulu ilə (işin yerinə yetirilməsinə baxmaq lazımdır!) 50 q brombenzol, 10q maqnezium qırıntılarının

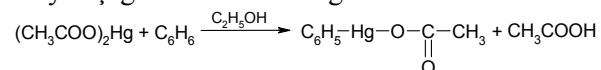
200 ml mütləq dietil efirindəki qarışıqından uyğun miqdarda arilmaqneziumbromid sintez edilir. Mühitdə qalan maqnezium (maqnezium qırıntılarını bir qədər artıqlaması ilə götürmək lazımdır ki, götürülən brombenzolun reaksiyaya sərfi tam təmin edilsin) şüşə pambıq vasitəsilə süzülür və yenidən reaksiya kolbasına tökülür. Sonra kolba Sokslet ekstraksiya aparatına birləşdirilir. Ekstraksiya aparatının (gilzasına) vakuum ekskatorunda qurudulur və narın əzilmiş 26 q civə 2-xlorid kristalları yerləşdirilir. Reaksiya kolbası su hamamına yerləşdirilir və efirin qaynaması təmin edilir, civə 2-xloridin tamamilə reaksiyaya daxil olub, qurtarmasına qədər bu proses davam etdirilir. Bu prosesdən bir saat sonra reaksiya qarışığı soyudulur və üzərinə buzlu su və duru sirkə turşusu əlavə edilir. Bu halda kristalların çökməsi baş verərsə, reaksiya qarışığına benzol əlavə etməklə məhlul şəklində ayrılır və quru natrium-sulfat üzərində qurudulur. Qurudulmuş reaksiya qarışığının həlledicisi su hamamında distillə edilir. Kolbada qalan reaksiya məhsulu əsasən difenilcivədən və bir az da olsa, fenilcivəxloriddən ibarət olur. Bu reaksiya məhsullarının birini digərindən ayırmaq üçün qalıq efirdə həll edilir. Bu halda fenilcivəxlorid efirdə pis həll olduğundan difenilcivə efirdə həll olaraq ondan ayrılır. Alınmış reaksiya məhsulunun efiri su hamamında distillə edildikdən sonra difenilcivə spirtə yenidən kristallaşdırılır. Çıxım 25 q olur ki, bu da nəzəri çıxımın 75 %-ni təşkil edir. Ərimə temperaturu 125⁰ C –dir. Reaksiyadan əldə edilən fenilcivəxloridin çıxımı isə 6 q olur.

Fenilcivə asetatın sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Hg(CH₃COO)₂ 15 q;
2. Benzol 80 ml;
3. Spirt 100 ml;
4. Buzlu sirkə turşusu 10 ml;
5. Əks soyuducu ilə təchiz edilmiş reaksiya kolbası.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



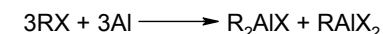
Əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş reaksiya kolbasına 15 q civə 2-xlorid, 80 ml benzol və 20 ml spirt yerləşdirilərək, su hamamında 5 saat müddətində qızdırılır. Qeyd edilən müddət keçəndən sonra mühitə

yenidən 20 ml spirt əlavə edilir. Alınmış sarı çöküntü bir neçə millilitr buzlu sirkə turşusunda həll edilir və 5 saat müddətinə sakit buraxılır. Bu müddət keçdikdən sonra reaksiya məhsulu süzülür və filtratdakı həlledici qalıqları buxarlandırılır. Yerdə qalan qalıq, yəni fenilcivəasetat spirtə kristallaşdırılır.

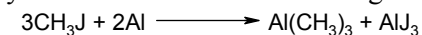
Sintez edilmiş təmiz məhsulun çıxımı 12,6 q olur ki, bu da nəzəri çıxımın 80 %-ni təşkil edir. Ərimə temperaturu 149⁰ C-dir.

Alüminiumüzvi birləşmələr

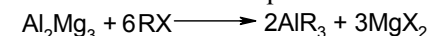
Alüminiumüzvi birləşmələri sintez etmək üçün ən sadə və əlverişli üsul alkilhalogenidlərə alüminium metalı ilə təsir etməkdən ibarətdir:



Reaksiyadan göründüyü kimi, bu halda alüminiumun mono- və dihalogenli üzvi birləşməsini əldə etmək mümkün olur. Alınan birləşmələr alkilxloridlərdən istifadə etdikdə daha dayanıqlı olurlar. Reaksiya üçün alkilbromid və ya alkilyodiddən istifadə etdikdə isə reaksiya məhsulu azaçıq qızdırıldıqda asanlıqla R₃Al və AlX₃-ə keçir. Bu üsüldən istifadə edərək trialkilalüminiumüzvi birləşməsini təmiz almaq üçün alkilyodiddən istifadə etmək lazım gəlir:



Bu birləşmələri alüminium-maqnezium ərintisinə alkilhalogenidlərin təsirindən də almaq olur:



Ümumiyyətlə, trialkil- və triarilalüminiumüzvi birləşmələri birbaşa civə-üzvi birləşmələrə alüminium metalının təsirindən almaq daha səmərəlidir. Bu üsul bir də ona görə səmərəlidir ki, burada həlledicidən istifadə edilmir. Ancaq bu üsulla alkil- və arilalüminiumun özlərinin və törəmələrinin sintezi baha başa gəlir. Ona görə də belə birləşmələrin çoxlu miqdarda sintezi o qədər də yararlı olmur.

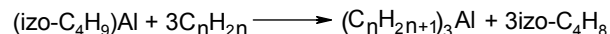
Trialkilalüminiumüzvi birləşməsini sintez etmək üçün triizobutilalüminiuma olefinlərlə təsir etmək lazımdır. Bu zaman əvəzetmə reaksiyası baş verir, uyğun trialkilalüminiumüzvi birləşmə və sərbəst olefin karbohidrogeni alınır.

Trialkilalüminiumüzvi birləşməsinin sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Triizobutilalüminium -1 mol;
2. Olefin - 1 mol;
3. Benzol, toluol və ya heksan - 100 ml;
4. Reaksiya kolbası;
5. Kalsium-xlorid quruducu borusu ilə təchiz edilmiş əkssoyuducu.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



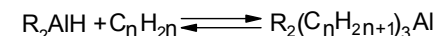
Reaksiya kolbasına hesablanmış miqdarda triizobutilalüminium yerləşdirilir və üzərinə ekvivalent miqdarda olefin əlavə edilir. Həllədiçi kimi benzoldan, toluoldan və ya heptandan istifadə etmək olur. Bu isə reaksiyanı sabit temperaturda aparmağa imkan verir.

Reaksiya qızdırılmaqla aparılır. Bu halda əmələ gələn izobutilen mühitdən qaz şəklində ayrılır. Reaksiyanın tam və tez başa çatması üçün mühitin temperaturu $100^{\circ}C$ -dən yuxarı olmalıdır. Ancaq bu növ reaksiyanı apararkən nəzərə almaq lazımdır ki, reaksiya üçün $RCH=CH_2$ quruluşlu, α -olefinlərdən istifadə etdikdə, mühitin temperaturu $110^{\circ}C$ -dən yuxarı qalxarsa, α -olefinin katalitik dimərləşməsi də baş verər və istənilən nəticəni almaq mümkün olmaz.

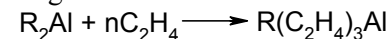
Göstərilən reaksiyanı aşağı temperaturda qaynayan olefinlərlə aparmaq üçün isə reaksiya yaxşı olar ki, iki mərhələdə aparılsın. Birinci mərhələdə reaksiyanın $100^{\circ}C$ -də aparıla bilən hissəsi, yəni triizobutilalüminiumun izobutilenə və diizobutilalüminiumhidridə parçalanması prosesi başa çatdırılır. İkinci mərhələdə isə sintez edilmiş diizobutilalüminiumhidridə $70-80^{\circ}C$ -də nəzərdə tutulan olefinə təsir edilir.

Reaksiyanın iki mərhələdə aparılması, yəni izobutilenin $100-150^{\circ}C$ -də ayrılması və yeni olefinin daha aşağı temperaturda molekula birləşməsi, başlanğıc molekuldan izobutilenin tamamilə ayrılması və oraya yeni alkil qrupunun daxil olması ilə nəticələnir.

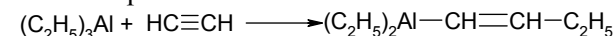
Bu reaksiyanı başqa cür də aparmaq olar. Reaksiya mühitinə verilən olefinin sürəti, reaksiyadan ayrılan izobutilenin ayrılma sürətindən az olmalıdır ki, mühitdə diizobutilalüminiumhidrid əmələ gəlmiş olsun, o da öz növbəsində olefinlə qarşılıqlı təsirdə olsun. Reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimi olur:



Analoji reaksiya etilenə trialkilalüminiumun təsirindən sonuncunun olefinin ikiqat rəbitəsinə birləşməsindən uyğun trialkilalüminium əmələ gətirir:



Doymamış əlaqəyə malik alüminiumüzvi birləşməni isə trialkilalüminiumla asetilenin qarşılıqlı təsirindən sintez etmək olur. Reaksiya $40-60^{\circ}C$ temperatur 1 mol trietilalüminiuma 1 mol asetilenin təsiri ilə aparılır:

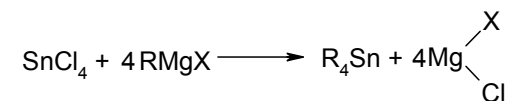


Burada reaksiya trialkilalüminium molekulunun üçqat rəbitədəki bir π -rəbitəsinə birləşməsi ilə başa çataraq ikiqat əlaqəyə malik yeni alüminiumüzvi birləşmənin alınması ilə nəticələnir ki, bu da üzvi sintez üçün əlverişli başlanğıc reagent hesab edilə bilər.

Qalayüzvi birləşmələr

Qalayüzvi birləşmələrində karbon-qalay əlaqəsi öz polyarlığı ilə germanium-karbon əlaqəsindən daha fəaldır. Bu xassəsinə görə də qalayüzvi birləşmələr əvəzolma və parçalanma reaksiyalarına daha da çox meyl göstərirlər. Onların kompleks yaratma fəallığı da bu xassələrindən irəli gəlir.

Qalayüzvi birləşmələrin laboratoriyada ümumi alınma üsulu kimi adətən qalay 4-xloridə alkilmaqneziumhalogenidin təsiri ilə aparılan reaksiya qəbul edilir. Analoji reaksiya metodu ariləvəzli törəmələr üçün də əlverişlidir:



Tetraetilqalayın sintezi

Reaksiya üçün lazım olan reaktivlər və qablar:

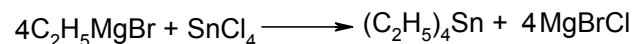
- | | |
|--------------------------|---------|
| 1. Maqnezium qırıntıları | 24,5 q; |
| 2. Etilbromid | 136 q; |
| 3. Mütləq efir | 500 ml; |
| 4. Qalay 4-xlorid | 45 q; |

5. 5 %-li xlorid turşusu 40 ml;

6. Kalsium-xlorid borusu ilə təchiz edilmiş əkssoyuduculu reaksiya kolbası;

7. Su hamamı və su vakuum nasosu.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



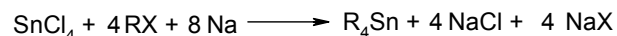
Mütləq efir mühitində 24,5 q maqnezium qırıntılarına 136 q etilbromidin təsirindən etilmaqneziumbromid, (Qrinyar reaktivinin alınma metodikasına baxmaq lazımdır!) sintez edilir.

Sintez edilmiş tam təmiz və quru etilmaqneziumbromidin (elə efir məhlulunda reaksiya qarışığında soyudulmaqla) üzərinə yavaş-yavaş damlalarla 45 q qalay 4-xloridin əlavə edilir.

Qalay 4-xloridin tamamilə əlavə edildikdən sonra reaksiya kolbası quru kalsium-xlorid borusu ilə təchiz edilmiş əkssoyuducuya birləşdirilərək bir saat müddətində qaynadılır. Qeyd edilən müddət başa çatdıqdan sonra reaksiya mühitindəki efir su hamamından istifadə etməklə qovulur. Sonra reaksiya kolbasındakı qarışıq 30 dəqiqə müddətində qaynayan su hamamında qızdırılır. Göstərilən müddət başa çatdıqdan sonra reaksiya kolbası soyudulur. Sonra reaksiya məhsulu mühitdən qovulmuş efiərdə həll edilir və üzərinə iki təbəqə alınana qədər su və 5 %-li xlorid turşusu tökməklə parçalanır. Kolbadakı reaksiya qarışığının efir təbəqəsi ayırıcı qıf vasitəsilə ayrılır, qurudulur və efir su hamamında qovulur. Qalan qalıq isə su nasosuna birləşdirilmiş qurğudan istifadə etməklə distillə edilir.

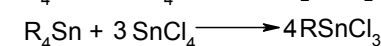
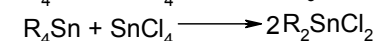
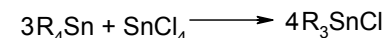
Sintez edilmiş tetraetilqalayın təcrübi çıxım nəzəri çıxımın 75 %-ni təşkil edir. Qaynama temperaturu $78^{\circ}C$ (13 mm).

Tetraalkil- və tetraarilqalayüzvi birləşmələrini qalay 4-xloridə natrium metalının iştirakı ilə uyğun alkil- və ya arilhalogenidin təsirindən sintez etmək olur:

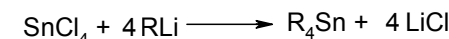


R = alkil, aril

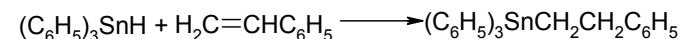
Göstərilən üsullarla sintez edilmiş tetraalkilqalayüzvi birləşməsindən asanlıqla uyğun mono-, di-, trialkilqalayhalogenidlər sintez etmək mümkündür:



Qalayüzvi birləşmələrin sintezi üçün maqneziumüzvi birləşmələrlə yanaşı litiumüzvi birləşmələrindən də geniş miqyasda istifadə edilir:



Trifenilqalayhidridə birləşmə reaksiyasına çox fəal olan π əlaqəsi saxlayan üzvi birləşmələrin təsirindən π -əlaqəsinə birləşmə nəticəsində yeni uyğun qalayüzvi birləşmələr sintez etmək mümkündür:



Qalayüzvihidridlər göstərilən reaksiyaya uyğun olaraq asetilenin törəmələrinə, birləşmə reaksiyalarına da qabildirlər. Bu halda da götürülən başlanğıc reagentlərdən asılı olaraq arzu olunan uyğun birləşmələri almaq olur. Bu reaksiya $80-100^{\circ}C$ -də aparılır. Reaksiyanın aparılması müddəti çox az vaxt tələb edir və reaksiya məhsulunun çıxımı isə yüksək olur.

Qurğuşunüzvi birləşmələr

Qurğuşunüzvi birləşmələr dördüncü qrupun digər metalüzvi birləşmələrinə nisbətən qeyri-sabit birləşmələrdirlər. Belə ki, onlar işığın və temperaturun təsirindən asanlıqla parçalanırlar. Bu növ birləşmələr turşuların və oksidləşdiricilərin təsirindən asanlıqla parçalanırlar.

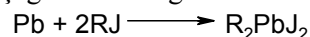
Qurğuşunüzvi birləşmələr laboratoriya şəraitində qurğuşun 2-xloridə maqnezium- və ya litiumüzvi birləşmələrinin qarşılıqlı təsirindən alınır:



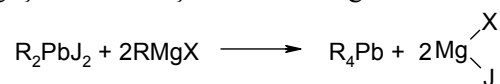
Göstərilən reaksiya nəticəsində tetraalkil- və ya tetraarilqurğuşunüzvi birləşmə ilə yanaşı qurğuşunun R_6Pb_2 tərkibli birləşməsi də əmələ gəlir. Bu reaksiya üçün götürülmüş qurğuşun 2-xloridin reduksiyası nəticəsində sərbəst qurğuşun alınır ki, onu da reaksiyadan kənarlaşdırmaq lazım gəlir. Bu xoşagəlməz halı aradan

qaldırmaq üçün dördvalentli qurğuşun duzlarından, məsələn, tetraasetat qurğuşundan istifadə etmək lazım gəlir.

Ancaq bəzi halda ikivalentli qurğuşun duzlarındakı qurğuşunu tetraalkil- və ya tetraariləvəzli törəməyə tamamilə keçirmək olur. Bunun üçün reaksiya mühitinə alkilyodid əlavə etmək lazımdır. Bu halda alkil radikalı tetraalkilqurğuşunun tərkibindəki radikal olmalıdır. Reaksiya aşağıdakı kimi gedir:



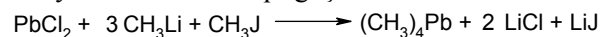
Reaksiyadan alınmış dialkilqurğuşundiyodid isə öz növbəsində Qrinyar reaktivlə qarşılıqlı təsirdə olaraq uyğun tetraalkilqurğuşunüzvi birləşməsinə əmələ gətirir:



Qeyd etmək lazımdır ki, Qrinyar reaktivindəki alkil qrupu dialkilqurğuşundiyodiddəki alkil radikalı ilə eyni olmalıdır. Göstərilən üsulla tetrametilqurğuşunu aşağıdakı metodika ilə sintez etmək mümkündür.

Tetrametilqurğuşunun sintezi

Reaksiya kolbasına 100 ml mütləq efir tökülüb, üzərinə hesablanmış miqdarda qurğuşun 2-xlorid əlavə edilir və su hamamında qızdırılır. Bu halda qaynayan suspenziya əmələ gəlir ki, onun üzərinə lazımı miqdarda metilyodid əlavə etməklə damlalarla metillitiumun mütləq efirdəki məhlulu verilir. Nəticədə aşağıdakı reaksiya tənliyi üzrə tetrametilqurğuşun alınır:

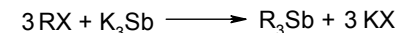


Bu reaksiya üçün Qrinyar reaktivindən də istifadə etmək yaxşı nəticə verir.

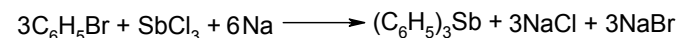
Stibium- və bismütüzvi birləşmələr

Bu sinif üzvi birləşmələr sayca çoxluq təşkil edirlər və onlar kimyaçılar tərəfindən sintez edilib və ətraflı öyrəniliblər.

Alkilyodidlərlə kalium-stibium ərintisinin qarşılıqlı təsirdən trialkilbismütüzvi birləşməsinə sintez etmək olur. Bu birləşmələrin sintezi üçün qeyd olunan üsul ən əlverişli üsullardan biri sayılır:



Triarilstibiumüzvi birləşməsinə isə arilbromidlərə artıqlaması ilə götürülmüş natriumun iştirakında stibium 3-xloridin təsirdən sintez etmək olur. Bu halda həlledici kimi benzoldan və ya ksiloldan istifadə etmək lazımdır:

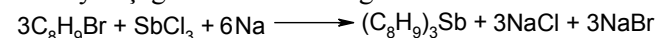


Tri- m- ksililstibinin sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|---|-----------|
| 1. 1-Brom-3,5-dimetilbenzol | - 56 q; |
| 2. Stibium 3-xlorid | - 23 q; |
| 3. Natrium metalı | - 50 q; |
| 4. Təmiz və quru benzol | - 150 ml; |
| 5. Mütləq spirt | - 50 ml; |
| 6. Quru kalsium-xlorid borusu ilə təchiz edilmiş əkssoyuducuya birləşdirilmiş reaksiya kolbası. | |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



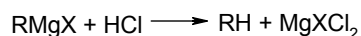
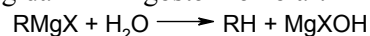
Əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş reaksiya kolbasına 150 ml təmiz və quru benzol tökülür və üzərinə 56 q bromksilol, 23 q stibium 3-xlorid, 50 q nazik lent şəklində kəsilmiş natrium metalı əlavə edilir. Reaksiya başlayanadək reaksiya qarışığı olan kolba qızdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra reaksiya qarışığı bir gecə sakit saxlanılır. Ertəsi gün reaksiya məhsulu süzülür, süzgəcdə qalan hissə qaynar benzolda ekstraksiya edilərək filtratdakı benzola qarışdırılır. Benzol qovulduqdan sonra reaksiya məhsulu yağvari kütlə halında alınır. Yağvari kütlə mütləq etil spirtində həll edilir. Bir neçə dəqiqədən sonra reaksiya məhsulu olan tri-(m.-ksilil)stibin uzun iynəvari kristal şəklində çökməyə başlayır. Reaksiya məhsulunun çıxımı nəzəri çıxımın 57 %-ni təşkil edir.

Bismütüzvi birləşmələri də stibiumüzvi birləşmələrin xassəsinə yaxındır. Onlar stibiumüzvi birləşmələrin alınma üsullarına uyğun olaraq sintez edirlər.

II.METALÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN KÖMƏYİ İLƏ BƏZİ BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ

Karbohidrogenlərin sintezi

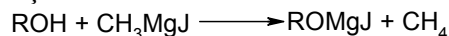
Qrinyar reaktivi mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan birləşmələrlə asanlıqla qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil ola bilir ki, bunun da nəticəsində uyğun karbohidrogenlər alınır. Belə birləşmələrə misal olaraq suyu, spirtləri, fenolları, aminləri, turşuları, amidləri, merkaptanları, asitiləni, monoalkilasetiləni, heterotsiklik birləşmələr olan pirrol və indolu göstərmək olar. Onların qarşılıqlı təsir reaksiyasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Bu reaksiyalardan adi üsulla, yəni maqneziumun uyğun alkilhalogenidlərə təsirindən çətin alınan və ya heç alınma bilməyən maqneziumüzvi birləşmələrin sintezində müvəffəqiyyətlə istifadə edilir. Buna misal olaraq asetilen molekulu ilə etilmaqneziumbromidin qarşılıqlı təsir reaksiyasını göstərmək olar:



Ümumiyyətlə, maqneziumüzvi birləşmələrlə mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan birləşmələr arasındakı qarşılıqlı təsir reaksiyasından bəzi funksional qrupların təyin edilməsində istifadə edilir ki, bu da üzvi sintezdə əldə edilmiş yeni birləşmələrin analizində müvəffəqiyyətlə istifadə edilir. L.A.Çuqayev 1902-cü ildə hidrosil qrupunun və digər mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan funksional qrupların təyini üçün metilmaqneziumyodiddən istifadə etməyi təklif etmişdir:



Bu üsulla arxalanaraq F.V.Serevitinov üzvi birləşmələrin tərkibindəki fəal hidrogen atomunun miqdarı təyini metodikasını işləmişdir. Bu üsul reaksiya yadan ayrılan metan qazının həcmnin ölçülməsi və onun tərkibində hidrogen atomunun nə qədər olmasına əsaslanır.

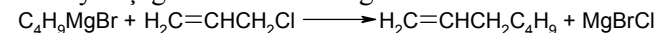
Bu üsul kimya aləmində Çuqayev-Serevitinov üsulu kimi geniş tətbiq sahəsi tapmışdır.

Hepten-1-in sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Qrinyar reaktivinin alınmasında olan qablar və reaktivlərə baxmaq və o metodika ilə 0,3 mol butilmaqneziumbromidi sintez etmək lazımdır;
2. Allilxlorid 23 q;
3. Quru efir 100 ml;
4. Ammoniumxlorid-buz qarışığı (12q+150 q).

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



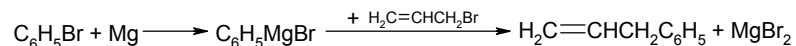
Reaksiya kolbasındakı 0,3 mol butilmaqneziumbromidi (Qrinyar reaktivinin sintezinə baxmaq lazımdır.) buz hamamında soyutmaqla üzərinə damcı qıfından damlalarla 23q allilxlorid əlavə edilir. Reaksiya qarışığı 2 saat müddətində su hamamında qızdırılır, sonra 12 q ammonium-xloridin 150 q buzla qarışığı üzərinə tökülür. Bu halda alınmış efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi 2 dəfə 50 ml efirle ekstraksiya edilərək efir təbəqəsilə birləşdirilir və quru kalsium-xlorid üzərində qurudulur və süzülür. Alınmış məhsul uzun defleqmatorda təchiz edilmiş kolbada (su hamamında) dəqiqədə 12 damladan artıq olmamaq şərtilə çox ehtiyatla efir distillə edilir. Qalan reaksiya məhsulu yumrudibli kolbada uzun defleqmatorda distillə edilir və hepten-1 alınır. Qaynama temperaturu $93-97^\circ\text{C}$; n_D^{20} 1,3995. Çıxım 12 q olur ki, bu da nəzəri çıxımın 40 %-ni təşkil edir.

Allilbenzolun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Maqnezium qırıntıları 6 q;
2. Brombenzol 29,5 q (19,8 ml);
3. Allilbromid 30 q (21,6 ml);
4. Mütləq efir 100 ml;
5. Yod kristalı 1-2 xırda kristall;
6. Ekstraksiya üçün efir 40 ml;
7. Damcı qıfı, əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı, quru kalsium-xloridlə doldurulmuş nəmdən qoruyucu şüşə boru ilə təchiz edilmiş 250 ml-lik üçboğazlı reaksiya kolbası.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Mexaniki qarışdırıcı, əkssoyuducu, damcı qıfı və kalsium-xloridlə doldurulmuş şüşə boru ilə birləşmiş reaksiya kolbasına 6 q maqnezium qırıntıları və bir xırda yod kristalı yerləşdirilir. Bundan sonra reaksiya kolbasına maqnezium qırıntılarını örtəcək qədər təxminən 8-10 ml mütləq efir tökülür.

Damcı qıfına 29,5 q brombenzolun 30 ml mütləq efirdəki məhlulu yerləşdirilir. Mexaniki qarışdırıcı işə salınır və damcı qıfından brombenzolun mütləq efirdəki məhlulundan təxminən 5-8 ml reaksiya kolbasına birdəfəlik əlavə edilir və kolba su hamamında 40-55⁰ C-yə qədər qızdırılır.

Reaksiya qarışığındakı yodun rənginin itməsi və ağ bulanıq rəngə keçməsi reaksiyanın başlanmasını göstərən amildir. Bu hal müşahidə edildikdə su hamamı reaksiya kolbasından kənarlaşdırılır və əkssoyuducunun yuxarı hissəsindən reaksiya qarışığının üzərinə 40 ml mütləq efir əlavə edildikdən sonra damcı qıfında qalan brombenzol məhlulu damlalarla reaksiya qarışığının üzərinə əlavə edilir. Bu zaman damlaların sürəti elə tənzimlənəməlidir ki, reaksiya qarışığı daima zəif qaynasın.

Brombenzol əlavə edilib, qurtardıqdan sonra reaksiya kolbası su hamamında 30 dəqiqə müddətində 25-30⁰ C-də qızdırılır. Bu hal reaksiya mühitindəki maqneziumun tamamilə reaksiyaya daxil olmasına qədər davam etdirilir. Sonra su hamamı reaksiya kolbasından uzaqlaşdırılır və buz olan qabla əvəz edilir. Soyudulmuş reaksiya kolbasına damcı qıfından yavaş damlalarla 30 q allilbromidin 20 ml mütləq efirdəki məhlulu əlavə edilir. Sonra reaksiya qarışığı bir saat müddətində 25-28⁰ C-də qızdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra buzla soyudulur və iki təbəqə alınana qədər 5 %-li hidrogen-xlorid turşusu ilə parçalanır. Əmələ gəlmiş efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə iki dəfə 20 ml efirlə ekstraksiya edilərək əvvəldə ayrılan efir təbəqəsinin üzərinə əlavə edilir. Sonra efir təbəqəsi su ilə yuyulur və sudan ayrılır, qurudulmuş kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Efir təbəqəsi su hamamında qovulur. Sonra isə yerdə qalan qalıq distillə edilir, 157-159⁰ C-də qaynayan fraksiya toplanılır. Bu allilbenzoldur. Çıxım 16-18 q olur. n_D^{20} 1,5143.

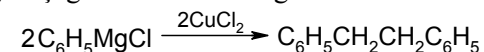
1,2 – Difeniletanın sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--------------------------------------|---------|
| 1. Maqnezium | 2,5 q; |
| 2. Mis 2- xlorid (tam quru və təmiz) | 2,8 q; |
| 3. Benzilxlorid | 25,3 q; |
| 4. Mütləq efir | 75 ml; |
| 5. 10 %-li sulfat turşusu | 100 ml; |
| 6. Etil efiri | 100 ml; |
| 7. Quru $CaCl_2$; | |

8. Əkssoyuducu (quru kalsium-xlorid doldurulmuş şüşə boru ilə təchiz edilmiş) damcı qıfı və mexaniki qarışdırıcı ilə təchiz edilmiş 250 ml-lik yumrudibli kolba.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Əkssoyuducu və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş 250 ml-lik yumrudibli kolbaya 2,5q xırda doğranmış maqnezium və 2,8 q susuz quru mis 2-xlorid (mis 2-xlorid farfor qabda yavaş-yavaş qızdırmaqla qurudulur. Tünd palıdı rəng alması ilə təyin edilir) yerləşdirilir. Damcı qıfına 25,3 q benzilxloridin 75 ml mütləq efirdəki məhlulu tökülür və reaksiya mühitinə damlalarla əlavə edilir. Benzilxlorid tam əlavə edilib qurtardıqdan sonra reaksiya qarışığı 2 saat müddətində su hamamında qızdırılır və soyuduqdan sonra 100 ml 10%-li sulfat turşusu məhlulu damcı qıfından reaksiya mühitinə verilir. Efir təbəqəsi ayrılır, aşağı təbəqə iki dəfə 50 ml efirlə ekstraksiya edilib, efir təbəqəsinə qatılır və susuz kalsium-xlorid üzərində qurudulur. Efir təbəqəsi isti su hamamında distillə edildikdən sonra qalan reaksiya məhsulu Klayzen kolbasında atmosfer təzyiqində (termometr reaksiya məhsulunun içərisinə daxil olmalıdır) 200⁰ C-ə qədər qızdırılır. Soyudulduqda sintez edilmiş difeniletan kristallaşır. Yenidən alınmış məhsul əridilir və aşağı təzyiq altında distillə edilir.

Qaynama temperaturu 140-150⁰ C (15 mm)-dir.

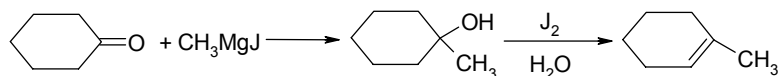
Çıxım 20 q olur ki, bu da nəzəri çıxımın 60 %-i qədərdir. Ərimə tempraturu 51⁰ C-dir.

1-Metilsikloheksen-1- in sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--|----------|
| 1. Metilmaqneziumyodid | 0,3 mol; |
| (Metilmaqneziumyodidi Qrinyar reaktivinin sintezi metodikası ilə alırlar. Bunun üçün isə reaktivlər reaksiya tənliyi üzrə hesablanılır.) | |
| 2. Tsikloheksanon | 32 q; |
| 3. Mütləq efir | 25 ml; |
| 4. NH_4Cl + buz (50q + 150 q) qarışığı; | |
| 5. Etil efiri | 90 ml; |
| 6. Quru K_2CO_3 , $MgSO_4$; | |
| 7. Kiçik yod kristalları; | |
| 8. 2 n. $Na_2S_2O_3$ - məhlulu | 50 ml . |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



0,3 mol metilmaqneziumyodid (Qrinyar reaktivinin sintezinə baxmaq və reaksiya üçün lazım olan reaktivləri reaksiya tənliyi üzrə hesablamaq lazımdır.)

1- Metilsikloheksen-1-i almaq üçün 45 q metilmaqneziumyodidin (buzlu su ilə soyutmaqla) üzərinə 32 q tsikloheksanonun 25 ml mütləq efirdəki məhlulu damcı qıfından əlavə edilir. Bu qarışıq 1,5 saat müddətində su hamamında qızdırılır və sonra yastıdib kolbada hazırlanmış 150 q xırdalanmış buz və 50 q ammonium-xlorid üzərinə tökülür. Bu halda 2 təbəqə alınır: efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə 3 dəfə 30 ml efirlə ekstraksiya edilir və efir təbəqəsinə qatılır. Efir təbəqəsi 75 ml su ilə yuyulur və quru kalium-karbonat üzərində qurudulur, süzülür və su hamamında efir distillə edilir. Qalıq əks soyuducu ilə təchiz edilmiş yumrudibli kolbaya yerləşdirilib içərisinə bir neçə kiçik yod kristalları salınır və bir saat müddətində azbestli tor üzərində qaynadılır. Sonra qarışıq quru maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Süzüləndən sonra içərisinə bir neçə yod kristalları salınır və uzun defleqmatorda təchiz edilmiş kolbadan distillə edilir. Distillat 50 ml 2n. natrium-tiosulfat məhlulu ilə yuyulduqdan sonra 2 dəfə 110 ml su ilə yenidən yuyulur, süzülür və yenidən quru maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Süzülmüş məhsul uzun defleqmatordakı kolbada 108-110⁰ C-də distillə

edilir. Çıxım 20 q olur ki, bu da nəzəri çıxımın 60 %-ni təşkil edir. n_D^{20} 1,4510.

a. α -Metilstirolun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

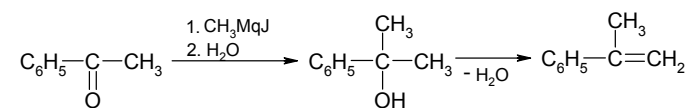
Reaksiyadan alınan dimetilfenilkarbinolun alınması üçün:

- | | |
|--|----------|
| 1. Qrinyar reaktivinin sintezinə baxmaq və bu üsulla 0,3 mol metilmaqneziumyodidi sintez etmək lazımdır. | |
| 2. Asetofenon | -36 q; |
| 3. Buz + NH_4Cl + 2n. HCl (200 q _ 10 q+50 ml) qarışığı; | |
| 4. Mütləq efir | -50 ml; |
| 5. Efir-ekstraksiya üçün | -100 ml; |
| 6. 2 n $Na_2S_2O_3$ | -50 ml; |
| 7. K_2CO_3 | -5-8 q |

α -Metilstirolun sintezi

- | | |
|-------------------------|---------|
| 1. Dimetilfenilkarbinol | 25 q; |
| 2. Sirkə anhidridi | 50 q; |
| 3. Efir | 100 ml; |
| 4. $MgSO_4$ | 5 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:

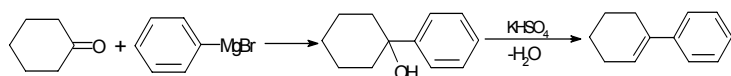


Həcmi 150 ml olan əks soyuducu ilə təchiz edilmiş yumrudib kolbaya 25 q dimetilfenilkarbinol və 50 ml sirkə anhidridi yerləşdirir və bir saat müddətində qaynadılır. Sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra 300- 400 ml su üzərinə tökülür. Ayrılmış iki təbəqədən üzvi təbəqə ayrılır, su təbəqəsi 2 dəfə 50 ml efirlə ekstraksiya edilir. Ekstrakt üzvi təbəqəyə qatılır, neytral reaksiya verənə qədər su ilə yuyulur, quru maqnezium-sulfat ilə qurudulur, süzülür və aşağı təzyiq altında distillə edilir. Qaynama temperaturu 60⁰ C (14 mm)-dir. Çıxım 12 q olur ki, bu da nəzəri çıxımın 55 %-i qədərdir. n_D^{20} 1,5350.

1-Fenilsikloheksen-1- in sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Fenilmaqneziumbromid (Qrinyar reaktivinin sintezinə baxmaq lazımdır.) –0,3 mol;
2. Brombenzol 45 q;
3. Tsikloheksanon 29,5;
4. Mütləq efir 100 ml;
5. Efir 100 ml;
6. Buz + NH_4Cl -idin doymuş məhlulu (100 q +200 ml);
7. 1,5 litrlik konusvari kolba;
8. Quru $MgSO_4$ 10 q;
9. Benzol 100 ml;
10. $NaHSO_4$ 50 q.

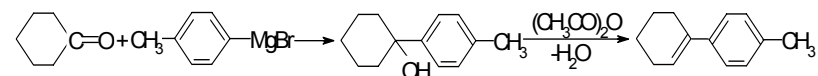


0,3 mol fenilmaqneziumbromidi hazırlamaq üçün yuxarıda göstərilən üsulla (Qrinyar reaktivinin sintezinə baxmaq lazımdır) 45 q brombenzol buzlu su ilə soyudulmaqla və qarışdırılmaqla üzərinə damcı qıfından 29,5 q tsikloheksanonun 50 ml mütləq efirdəki məhlulu əlavə edilir. Sonra reaksiya məhsulu 1,5 litr həcmi olan konusvari kolbada əvvəlcədən hazırlanmış 100 q xırdalanmış buz və 200 ml doymuş ammonium-xlorid məhlulu qarışığı üzərinə qarışdırılmaqla yavaş-yavaş əlavə edilir. Alınmış iki təbəqədən efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə 2 dəfə 40 ml efirlə ekstraksiya edilərək, efir təbəqəsinə qatılır, neytral reaksiya (lakmusa görə) alınana qədər su ilə yuyulur və quru maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Süzüldükdən sonra efir su hamamında distillə edilir. Qalan qalıq 100 ml benzolda həll edilir, üzərinə 50 q natrium-hidrosulfat əlavə edilərək, yumrudibli kolbada əks soyuducuya birləşdirilərək, 2 saat müddətində qaynadılır. Bu halda əmələ gəlmiş aşağı su təbəqəsi ayrılır, yerdə qalan benzol təbəqəsi quru maqnezium-sulfat üzərində qurudulur, süzülür və benzol su nasosuna birləşmiş qurğuda qovulur. Yerdə qalan 1-feniltsikloheksen-1 aşağı təzyiq altında vakuumda distillə edilir. 28 q 1-feniltsikloheksen-1 alındı. Bu da nəzəri çıxımın 60 %-ni təşkil edir. Qaynama temperaturu $120-123^{\circ}C$ (10 mm)-dir, n_D^{20} 1,5690.

1-(n-Tolil)-tsikloheksen-1-in sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

1. Maqneziumüzvi birləşmə -0,1 mol;
2. Sirkə anhidridi -35 ml;
3. Əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş yumrudibli reaksiya kolbası.



Reaksiya 1-feniltsikloheksen-1-in sintezi kimi aparılır. Fərq ondadır ki, bu sintezdə 0,1 mol maqneziumüzvi birləşmədən istifadə edilir və spirtin dehidratasiyası yod iştirakı ilə qızdırmaqla deyil, ekvivalent miqdarda (təxminən 35 ml) sirkə anhidridi iştirakında əkssoyuducu ilə təchiz olunmuş yumrudibli kolbada 1,5 saat müddətində qaynatmaqla aparılır. Sonra reaksiya qarışığından sirkə turşusu və sirkə anhidridi distillə edildikdən sonra, sintez edilmiş karbohidrogen aşağı təzyiq altında distillə edilir. Qaynama temperaturu $142^{\circ}C$ (20 mm)-dir; n_D^{20} - 1,5580. 10 q 1-(n-tolil-tsikloheksen-1) alınır. Bu da nəzəri çıxımın 60 %-ni təşkil edir.

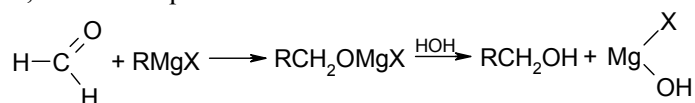
III. SPİRTLƏRİN SİNTEZİ

Spiərləri maqneziumüzvi birləşmələrin tərkibində elektron bu-
ludunun oksigen atomuna tərəf dartılmış karbonil qrupu (C=O) sax-
layan alhedridlərlə, ketonlarla və mürəkkəb efirlərlə qarşılıqlı
təsirindən sintez etmək mümkündür. Bu üsulla birli, ikili və üçlü
spirtlərin alınması mümkündür.

Birli spirtlərin maqneziumüzvi birləşmələrin oksigenlə qar-
şılıqlı təsirindən alınmış qarışıq alkoqolyat birləşməsinin durulaş-
dırılmış turşu ilə parçalanmasından almaq olar. Ancaq bu üsulla
təmiz spirtin əldə edilməsi çox çətin olur. Reaksiyadan gözlənilən
spirtin əvəzinə reaksiya məhsulları qarışığı alınır. Bəzən isə molekulu-
n tərkibindəki halogen atomunu hidrosil qrupu ilə əvəz etməklə
əldə edirlər. Buna əsasən aromatik halogenli törəmələrdən istifadə
etdikdə mümkün olur.

Birli spirtləri maqneziumüzvi birləşmələrin formaldehidlə qar-
şılıqlı təsirindən də əldə etmək mümkündür. Bu halda alınan birli
spirt maqneziumüzvi birləşmələrin tərkibindəki karbon atomundan
sayca bir karbon atomu çox tərkibə malik olur.

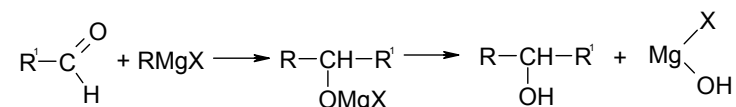
Bu proses üçün götürülən formaldehid susuz və təmiz ol-
malıdır. Bunu isə quru paraformun pirrolizindən əldə etmək müm-
kündür, bu zaman qaz halında təmiz formaldehid alınır:



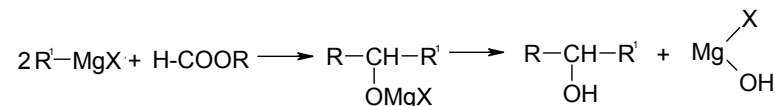
Bu reaksiyanı aparmaq üçün, yuxarıda göstərilən çətinliklərdən
azad olmaq məqsədilə reaksiyanı bir başa paraformun özü ilə
aparmaq daha məqsədəuyğundur. Belə halda daha yüksək çıxımla
birli spirt əldə edilir.

Bundan başqa birli spirtləri almaq üçün maqneziumüzvi birləşmələrə
etilenoksidin qarşılıqlı təsirlə nail olunur. Bu halda əldə edilən birli
spirtin tərkibində maqneziumüzvi birləşmədə olan karbon atomundan
iki karbon atomu çox olur.

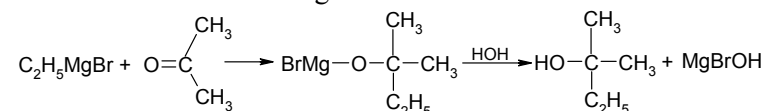
İkili spirtlər isə formaldehiddən başqa, yerdə qalan aldehidlərin
maqneziumüzvi birləşmələrlə qarşılıqlı reaksiyasından alınır:



Maqneziumüzvi birləşmə ilə uyğun reaksiyanı qarışıq
turşusunun efirləri ilə də aparmaq olar. Bu halda da ikili spirt alınır:

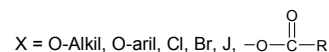
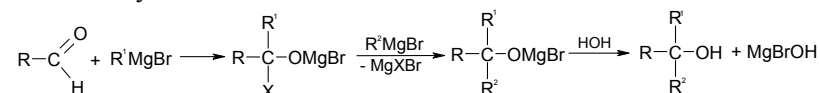


Üçlü spirtləri sintez etmək üçün maqneziumüzvi birləşmələrə
ketonlarla təsir etmək lazım gəlir:

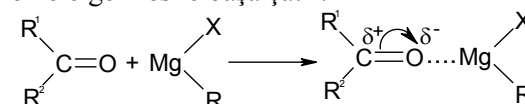


Bu reaksiyanın aparılması üçün alifatik, alkilaromatik və aro-
matik ketonlardan istifadə edilir.

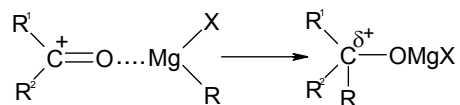
Üçlü spirtləri sintez etmək üçün bəzən maqneziumüzvi
birləşmələrin efirlərlə, anhidridlərlə və xloranhidridlərlə qarşılıqlı
təsir reaksiyalarından da istifadə edilir:



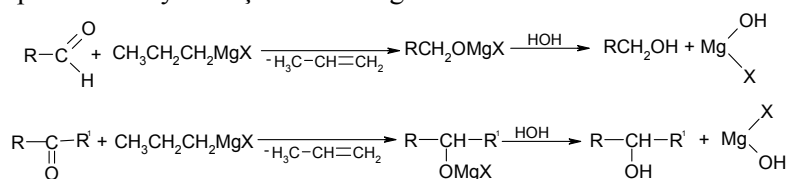
Qrinyar reaktivi karbonilli birləşmələrlə reaksiyaya daxil
olduqda bu prosesin aşağıda göstərilən iki mərhələdə getməsi
təsəvvür edilir. Prosesin birinci mərhələsində maqneziumun karbonil
qurupunun oksigen atomuna koordinasiyası nəticəsində aralıq
kompleksin əmələ gəlməsi ilə başa çatır:



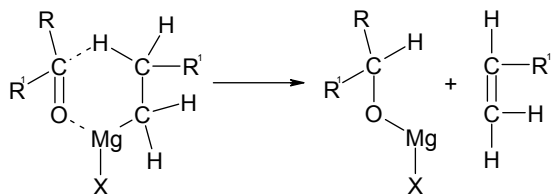
İkinci mərhələdə isə alifatik və ya aromatik radikalın
maqneziumdan karbonil qrupunun karbon atomuna yerdəyişməsi baş
verir:



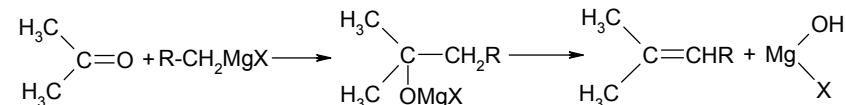
Maqneziumüzvi birləşmələr karbonilli birləşmələrlə qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil olarkən bir sıra əlavə reaksiyaların getməsi də müşahidə olunur. Belə ki, bu halda aldehid və ketonun reduksiyaetmə halları baş verir ki, onunda nəticəsində uyğun olaraq birli, ikili spirtlər və doymamış karbohidrogenlər alınır:



Maqneziumüzvi birləşməsinin reduksiyaedicilik qabiliyyəti molekuldakı maqnezium atomuna nəzərən β - vəziyyətdə olan hidrogen atomunun sayından və təbiətindən asılı olaraq aşağıdakı sıra ilə getdikcə azalır: üçlü > ikili > birli. Karbonil qurupuna nəzərən α - vəziyyətdə şaxələnmə də reduksiya olunmanı artıran amillərdəndir. Son zamanlar maqneziumüzvi birləşmə ilə karbonilli birləşmələr arasında gedən reaksiya üçün yeni mexanizm təklif edilir. Bu mexanizmə əsasən bir molekul maqneziumüzvi birləşməsinin bir molekul karbonilli birləşmə ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı aralıq məhsul kimi altüzlü kompleksin əmələ gəlməsi ehtimal edilir:



Aldehid və ketonların maqneziumüzvi birləşmələrlə qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı baş verən digər aralıq reaksiya olaraq, reaksiyadan alınmış spirtlərin dehidratasiyasını göstərmək olar ki, bu da maqneziumhalogenalkilin və ya maqneziumhalogenarilin təsirindən baş verən prosesdir:

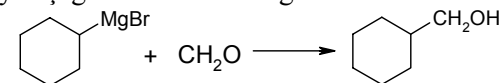


Tsikloheksilkarbinolun sintezi

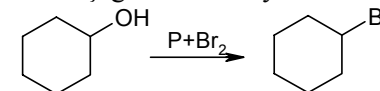
Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--|---------|
| 1. Bromtsikloheksan | 55 q; |
| 2. Maqnezium qırıntıları | 8 q; |
| 3. Quru və xırdalanmış paraform | 10 q; |
| 4. 2 n. H ₂ SO ₄ | 150 ml; |
| 5. Efir | 150 ml; |
| 6. K ₂ CO ₃ - quru | 10 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaksiya üçün götürülən tsikloheksilmaqneziumbromidin sintezi üçün başlanğıc maddə olan tsikloheksilbromid bromtsikloheksanoldan aşağıdakı reaksiya ilə sintez edilir:



Tsikloheksilmaqneziumbromidi sintez etmək üçün yuxarıda göstərilən (Qinyar reaktivinin sintezi) cihazdan istifadə edilir. Bunun üçün 55 q bromtsikloheksan və 8 q maqnezium qırıntıları götürülür.

Yuxarıdakı üsulla maqneziumüzvi birləşmə aldıqdan sonra, cihazdakı damcı qıfı 20-30 ml-lik kolba ilə əvəz edilir. Bu kiçik kolbaya 10 q yaxşı qurudulmuş və xırdalanmış paraform (paraformu sorucu şkafda xırdalamaq lazımdır) yerləşdirilir, kolba rezin və şüşə çubuqdan istifadə etməklə kip bağlanılır. Sonra reaksiya qarışığı qarışdırılmaqla paraform kiçik hissələrlə oraya əlavə edilir. Paraformun verilməsi qurtardıqdan sonra spirali bağlı qızdırıcı üzəri-nə 6 saat müddətində qızdırılır. Bu müddət qurtardıqdan sonra reaksiya mühitinə 150 ml 2 n. H₂SO₄ yavaş-yavaş verilir. Bu halda alınmış bərk kütlə həll olur. Yağvari təbəqə sudan ayrılır. Su təbəqəsi isə iki dəfə 75 ml efirlə ekstraksiya edilir. Ayrılmış efir ekstraktı üzvi hissə ilə birləşdirilir və quru K₂CO₃ üzərində qurudulur.

Sonra efir təbəqəsi su hamamında distillə edilir. Qalan reaksiya məhsulu vakuumda distillə edilərək 88-93⁰ C (18 mm) –dəki fraksiya toplanılır. Çıxım 23 q olur. $n_D^{20} = 1,4670$.

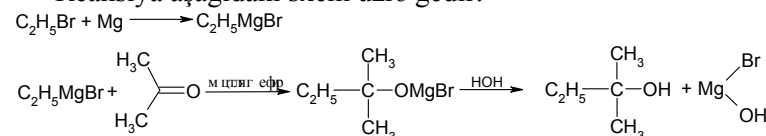
Dimetiletilkarbinolun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| 1. Maqnezium qırıntıları | 12 q; |
| 2. Etilbromid | 56 q (38 ml); |
| 3. Aseton | 29 q (36,7 ml); |
| 4. Mütləq efir | 180 ml; |
| 5. Ekstraksiya üçün efir | 75 ml; |
| 6. 5%-li soda məhlulu | 50 ml. |

500 ml-lik üçboğazlı reaksiya kolbası, damcı qıfı, əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı, quru kalsium-xlorid doldurulmuş şüşə boru.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Mexaniki qarışdırıcı və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş reaksiya kolbasına 12 q maqnezium qırıntıları yerləşdirilir və üzərinə 100 ml mütləq efir əlavə edilir. 56 q etilbromidin 50 ml mütləq efirdəki məhlulu isə damcı qıfına tökülür. Bu qarışıq reaksiya kolbasına damlalarla elə sürətlə əlavə edilir ki, reaksiya mühitindəki efir daima qaynasın.

Etilbromidin reaksiya kolbasına tam əlavəsindən sonra reaksiya kütləsi daha 15-20 dəqiqə mexaniki qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Sonra reaksiya kolbası buz olan qaba yerləşdirilərək soyudulur. Damcı qıfından 29 q asetonun 30 ml mütləq efirdəki məhlulu damlalarla reaksiya mühitinə əlavə edilir. Bundan sonra buz qabı reaksiya kolbasından uzaqlaşdırılır. Reaksiya qarışığının temperaturu otaq temperaturuna çatdırılır və 20 dəqiqə müddətində mühitdəki efir qaynamaq şərtilə su hamamında qızdırılır. Göstərilən vaxt bitdikdən sonra reaksiya kolbası yenidən otaq temperaturuna qədər soyudulur və reaksiya kütləsi amonium-xloridin doymuş məhlulu ilə parçalanır. Bundan sonra əmələ gəlmiş kütlə ayırıcı qıfda efir təbəqəsindən ayrılır, quru qaba tökülür, su təbəqəsi isə hər dəfə 25 ml efir götürməklə üç dəfə ekstraksiya edilir. Ekstrakt efir təbəqəsilə birləşdirilir. Əvvəlcə 5 %-li soda məhlulu ilə, sonra isə su ilə yuyulur, ayrılır və qurudulmuş natrium-sulfat üzərində qurudulur. Qurudulmuş məhsulun efiri su hamamında qovulduqdan sonra, yerdə

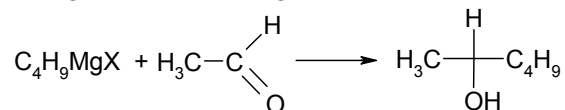
qalan kütlə defleqmatordan istifadə etməklə distillə edilir. 100-105⁰ C-də qaynayan fraksiya toplanılır. İkinci dəfə qovduqda dimetilkarbinolun qaynama temperaturu 102.⁰ C olur. Çıxım 20-25 q olur.

Metilbutilkarbinolun (heksanol-2) sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|-------------------------|-----------|
| 1. Butilmaqneziumbromid | -0,3 mol; |
| 2. Asetaldehid | -15 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



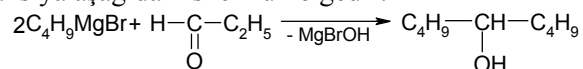
Yuxarıda göstərilən üsulla (Qrinyar reaktivinin sintezi) 0,3 mol butilmaqneziumbromid və 15 q (-15⁰ C-ə qədər soyudulmuş) asetaldehid (qaynama temperaturu 21⁰ C, buxarları zəhərlidir, ehtiyatlı olmaq lazımdır) əlavə edilir. Alınmış reaksiya məhsulu yuxarıdakı üsulla ayrılır, təmizlənir, qurudulur və distillə edilir. 20 q heksanol-2 alınır. Bu işə nəzəri çıxımın 60 %-i qəddərdir. Qaynama temperaturu 140⁰ C (750 mm), n_D^{20} 1,4185.

Dibutylkarbinolun (nonanol-5) sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|-----------------------------------|----------|
| 1. Butilmaqneziumbromid | 0,3 mol; |
| 2. Etilformiat | 11,1 q; |
| 3. Buz-duz qarışığı; | |
| 4. Efir | 100 ml; |
| 5. K ₂ CO ₃ | 10 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



0,3 mol butilmaqneziumbromidin (Qrinyar reaktivinin sintezinə bax!) efirdəki məhluluna fosfor 5-oksidi üzərində qurudulmuş təmiz 11,1 q etilformiat damlaları əlavə edilir. Bu müddətdə reaksiya kolbası buz-duz qarışığı ilə soyudulur. Etilformiat əlavə edilib qurtarıqdan sonra reaksiya kolbası su hamamında 15

dəqiqə müddətində qızdırılır və sonra kimyəvi stəkandakı buz üzərinə tökülür. Efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə 2 dəfə 15 ml efirlə ekstarksiya edilir. Efir təbəqəsi ekstrakt ilə birləşdirilir və kaliumkarbonat üzərində qurudulur. Klayzen kolbasından efir təbəqəsi isti su hamamında qovulur, yerdə qalan reaksiya məhsulu aşağı təzyiqdə vakuumda distillə edilir. Qaynama temperaturu 64-67⁰ C (11 mm)-dir. n_D^{20} 1,4325.

18 q nonanol-5 alınır. Bu işə nəzəri çıxımın 83 %-ni təşkil edir.

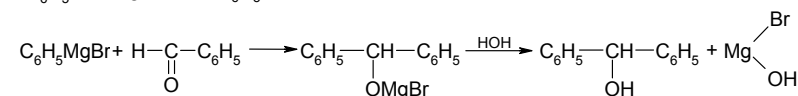
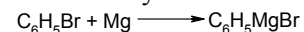
Benzhidrolun (Difenil karbinol) sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--------------------------|-------------------|
| 1. Maqnezium qırıntıları | 3,6 q; |
| 2. Brombenzol | 23,5 q (15,7 ml); |
| 3. Benzoy aldehidi | 11,9 q (10,5 ml); |
| 4. Mütləq efir | 80 ml; |
| 5. Ekstraksiya üçün efir | 40 ml. |

250 ml-lik üçboğazlı reaksiya kolbası, damcı qığı, əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid doldurulmuş şüşə boru.

Reaksiyanın sxemi aşağıdakı kimidir:



Əlavə reaksiya:



Difenilkarbinolu almaq üçün birinci mərhələdə fenilmaqnezium bromidi sintez etmək lazım gəlir.

Bu məqsədlə mexaniki qarışdırıcı, əkssoyuducu və damcı qığı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı reaksiya kolbasına 3,6 q maqnezium qırıntıları və bir kiçik yod kristalı yerləşdirilir və üzərinə 10 ml mütləq efir əlavə edilir, bu halda maqnezium efirlə tam örtülür.

Damcı qığına 23,5 q brombenzolun 30 ml mütləq efirdəki məhlulu tökülür. Mexaniki qarışdırıcı işə salınır və damcı qığından birbaşa 5-6 ml brombenzolun efirdəki məhlulu reaksiya kolbasına əlavə edilir, sonra reaksiya kolbası 40-50⁰ C istiliyi olan su hamamında qızdırılır. Bu zaman reaksiya başlayır, belə ki, yodun rəngi itir, reaksiya qarışığının rəngi isə bulanlıq hala keçir. Bu hal əmələ gələn

kimi su hamamı reaksiya kolbasından uzaqlaşdırılır və əkssoyuducudan daha 30 ml mütləq efir reaksiya qarışığı üzərinə əlavə edilir. Sonra reaksiya qarışığı üzərinə damcı qıfından brombenzolun efirdəki qarışığı damlalarla reaksiya kolbasında elə sürətlə əlavə edilir ki, reaksiya qarışığında olan efir daima qaynasın. Brombenzolun efir qarışığı tamamilə əlavə edilib qurtardıqdan sonra reaksiya kolbası maqneziumun tam reaksiyaya daxil olması üçün su hamamında daha 20-30 dəqiqə qızdırılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra reaksiya kolbası buz olan qaba yerləşdirilərək tam soyudulur. Bu zaman reaksiya kolbasında sintez edilmiş fenilmaqnezumbromidin efirdəki məhlulu olur ki, onu mexaniki qarışdırıcı ilə qarışdırmaqla üzərinə damcı qıfına tökülmüş 11,9 q benzoy aldehydinin 10 ml mütləq efirdəki məhlulu yavaş damlalarla əlavə edilir. Reaksiya kolbası yerləşdirilmiş buz qabı oradan kənarlaşdırılır və reaksiya qarışığı otaq temperaturuna çatdırıldıqdan sonra yenidən su hamamında 20-30 dəqiqə müddətində qızdırılır. Bu müddət keçdikdən sonra reaksiya kolbası yenidən soyudulur və şəffaf təbəqə alınana qədər üzərinə 5 %-li hidrogen xlorid turşusunun məhlulu əlavə edilir. Sonra reaksiya qarışığı ayrıca qıfı keçirilir. Efir təbəqəsi ayrılır. Su təbəqəsi isə iki dəfə (hər dəfə 20 ml olmaqla) efirlə ekstraksiya edilərək, ayrılmış efir təbəqəsilə birləşdirilir.

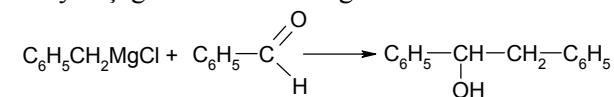
Reaksiya daxil olmayan benzoy aldehydini ayırmaq məqsədilə efir təbəqəsi 10-15 ml doymuş natrium-bisulfid məhlulu ilə, sonra isə ardıcıl olaraq 5 %-li soda məhlulu və su ilə yuyulur. Efir təbəqəsi ayrılır, natrium- sulfat üzərində qurudulur və efir su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda qovulur. Yağvari qalıq soyudulduqda bərkiyir. Alınmış difenilkarbinol petroleyn efirində kristallaşdırılır. Çıxım 10-15 q təşkil edir. Ərimə temperaturu 67-69⁰ C olur.

Fenilbenzil karbinolun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|---|---------|
| 1. Benzilmaqneziumxlorid | 0,3 q; |
| 2. Benzaldehyd | 26,5 q; |
| 3. Mütləq efir | 60 ml; |
| 4. Buzlu sirkə turşusu | 12 ml; |
| 5. 10 % -li NaCl -un məhlulu | 30 ml; |
| 6. 10 %-li Na ₂ CO ₃ -in məhlulu | 30 ml; |
| 7. Doymuş NaCl məhlulu | 30 ml; |
| 8. Na ₂ CO ₃ -ün tam quru kristalları | 10 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Benzilmaqneziumxloridin efirdəki məhlulunun (Qrinyar reaktivinin sintezinə baxma qızımındır) 0,3 molu üzərinə buzla soyutmaqla 26,5 q benzaldehydinin 50 ml mütləq efirdəki məhlulu damlalarla əlavə edilir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra reaksiya kolbası buz hamamında yerləşdirilir və onun üzərinə damcı qıfından çox ehtiyatla 12 ml buzlu sirkə turşusunun 100 ml sudakı məhlulu damlalarla əlavə edilir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra efir təbəqəsi ayrılıb əvvəlcə 10 %-li natrium-karbonat məhlulu ilə, sonra 10 %-li natrium-xlorid və sonda yenidən natrium-xloridin doymuş məhlulu ilə yuyulur. Alınmış reaksiya məhsulu əvvəlcədən əridilib, qurudulmuş natrium-karbonat üzərində qurudulur və süzülüb distillə üçün Klayzen kolbasına yerləşdirilir. İsti su hamamında efir qovulduqdan sonra qalan məhsul aşağı təzyiqlik altında vakuumda distillə edilir. Distillə zamanı soyuducu əvəzinə odadavamlı şüşə boru götürülür (hava soyuducusu). Qaynama temperaturu 169-170⁰ C-dir (15 mm). 39 q fenilbenzil alınır. Bu isə nəzəri çıxımın 75 %-ni təşkil edir.

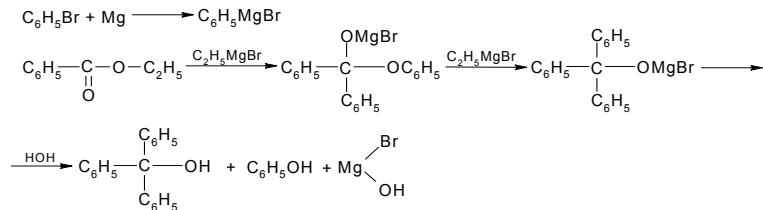
Ərimə temperaturu 66-67⁰ C-dir.

Trifenil karbinolun sintezi

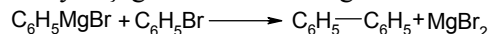
Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Maqnezium qırıntıları | 4,5 q; |
| 2. Brombenzol | 29,54 q (20 ml); |
| 3. Benzoy turşusunun etil efiri | 13 q; |
| 4. Mütləq efir | 80 ml; |
| 5. 250 ml-lik üçboğazlı reaksiya kolbası, damcı qıfı, əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı, quru kalsium -xlorid doldurulmuş şüşə boru. | |

Reaksiya tənlikləri aşağıdakı kimidir:



Əlavə reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gədir:



Göstərilən sintezi aparmaq üçün birinci mərhələdə fenilmaqnezium bromidi sintez etmək lazımdır. Bunun üçün mexaniki qarışdırıcı, damcı qığı və əkssoyuducu ilə təchiz edilmiş, tutumu 250 ml olan üçboğazlı reaksiya kolbasına 4,5 q maqnezium qırıntısı yerləşdirir, üzərinə 20 ml mütləq efirlə birlikdə kiçik yod kristalı əlavə edilir. Əkssoyuducunun yuxarı hissəsinə quru kalsium-xloridlə doldurulmuş şüşə boru keçirilir. Damcı qığına 29,5 q brombenzolun 20 ml mütləq efirdəki məhlulu tökülür. Mexaniki qarışdırıcı işə salınır və damcı qığında olan brombenzolun efirdəki məhlulundan 5-8 ml birbaşa reaksiya kolbasına əlavə edilir. Reaksiyanın başlaması üçün reaksiya kolbası 40-50⁰ C istiliyi olan su hamamında qızdırılır. Yodun rənginin itməsi və reaksiya mühitinin bulanması reaksiyanın başladığını göstərən amildir. Bu hal baş verdikdə su hamamı reaksiya kolbasından uzaqlaşdırılır və əkssoyuducunun yuxarı hissəsindən reaksiya kolbasına 10 ml mütləq efir əlavə edilir. Sonra damcı qığında qalan brombenzolun efir məhlulu damlalarla elə sürətlə reaksiya mühitinə verilir ki, oradakı efir təbəqəsi daima bərabər halda qaynasın. Brombenzol məhlulu tamamilə verilib qurtardıqdan sonra reaksiya kolbası oradakı maqnezium tam əriyəndək, yəni reaksiyaya daxil olanadək su hamamında yenidən 25 dəqiqə qızdırılır. Reaksiya kolbası otaq temperaturuna qədər soyudulur, sonra isə buzla dolu qaba yerləşdirilir. Tamam soyumuş reaksiya qarışığının üzərinə damcı qığından 13 q benzoy turşusunun etil efirinin 20 ml mütləq efirdəki məhlulu damlalarla əlavə edilir. Sonra buz qabı reaksiya kolbasından kənarlaşdırılır, kolba otaq temperaturunda olanda o yenidən su hamamında 40 dəqiqə qızdırılır, yenidən soyudulur və iki təbəqə alınana qədər sulfat turşusunun 5 %-li məhlulu ilə parçalanır. Efir təbəqəsi ayırıcı qıfla ayrılır və quru qaba tökülür. Su təbəqəsi yenidən efirlə iki dəfə ekstraksiya edilir. Ekstrakt efir təbəqəsilə birləşdirilir.

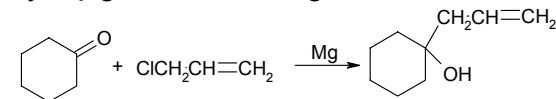
Quru natrium-sulfat üzərində qurudulur. Əvvəlcə həlledici su nasosunda birləşdirilmiş qurğunun köməyiylə ayrılır. Sonra reaksiyaya daxil olmayan brombenzol və reaksiya zamanı aralıq məhsul kimi əmələ gələn difenil su buxarı vasitəsilə qovulur. Yerdə qalan bərk qalıq süzülür, su ilə yuyulur və spirtə kristallaşdırılır. Ərimə temperaturu 162⁰ C- dir. Çıxım 15 q olur.

1-Allitsikloheksanol-1-in sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--|---------------|
| 1. Maqnezium qırıntıları | 8 q; |
| 2. Mütləq efir | 100 ml; |
| 3. Allilxlorid | 28,5 q; |
| 4. Tsikloheksanon | 33 q; |
| 5. Mütləq efir | 250 ml; |
| 6. NH ₄ Cl+buz qarışığı | (50 q+100 q); |
| 7. 20 %-li sirkə turşusu | 8 ml; |
| 8. Esktraksiya üçün efir | 100 ml; |
| 9. K ₂ CO ₃ -ün quru kristalları | 10 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gədir:



Üçboğazlı reaksiya kolbasına 100 ml mütləq efir yerləşdirilir, üzərinə 8 q xırda doğranılmış maqnezium qırıntıları əlavə edilir və sonra oraya 2,5 q allilxlorid tökülür. Reaksiya qarışığının bulanması reaksiyanın başlanmasını göstərir və bu halda efir qaynamağa başlayır. Bu hal baş verdikdə qarışdırıcı işə salınır və damcı qığından damlalarla 26 q allilxlorid, 33 q tsikloheksanonun 150 ml mütləq efirdəki məhlulu reaksiya mühitinə əlavə edilir. Bu damlalar o sürətlə verilməlidir ki, efir daima qaynasın. Əgər reaksiya çox sürətlə gedərsə, reaksiya kolbası soyuq su hamamında xaricdən soyudulur. Qarışıq damlalarla tam verilib qurtardıqdan sonra reaksiya kolbası su hamamında 30 dəqiqə müddətində qızdırılır. Bundan sonra reaksiya kolbası otaq temperaturuna qədər soyumaq üçün sakit buraxılır. Sonra reaksiya məhsulu 750-ml-lik yastıdib konusvari kolbada yerləşdirilmiş 100 q buz parçaları 150 ml su və 50 q ammonium-xlorid məhlulu üzərinə tökülür. Əgər bu halda dəqiq təbəqədəşmə getməzsə, məhlul bulanıq

qalarsa, onun üzərinə bir neçə ml 20 %-li sirkə turşusu əlavə edilir. Efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi 2 dəfə 50 ml efirlə ekstraksiya edilir, efir təbəqəsilə birləşdirilir və kalsium-karbonat üzərində qurudulur. Reaksiya məhsulu Klayzen kolbasına keçirilir, isti su hamamında efir qovulur. Yerdə qalan məhsul aşağı təzyiq altında vakuumda distillə edilir. Qaynama temperaturu 93-95⁰ C (25 mm)-dir. n_D^{20} 1,4765.

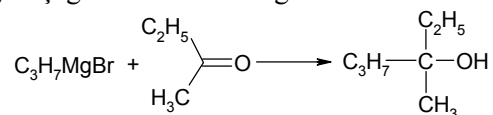
Çıxım 19 q olur ki, bu da nəzəri çıxımın 40 %-ni təşkil edir.

Metiletilpropil karbinolun (3-metilheksanol-3) sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|---|---------------|
| 1. Propilmaqneziumbromid | 25 q; |
| 2. Metiletil keton | 13 q; |
| 3. Mütləq efir | 20 ml; |
| 4. NH ₄ Cl+ buz qırıntısı | (50 q+150 q); |
| 5. Ekstraksiya üçün efir | 100 ml; |
| 6. K ₂ CO ₃ -quru kristalları | 10 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



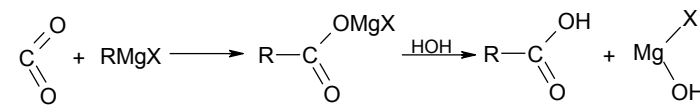
Yuxarıda göstərilən üsulla (Qrinyar reaktivinin sintezinə baxmaq lazımdır) 25 q propilmaqneziumbromidin üzərinə 13 q (16 ml metiletil ketonun 20 ml mütləq efirdəki məhlulu damcı qığı vasitəsilə damlalarla əlavə edilir. Reaksiya məhsulu bir gecə sakit saxlanılır. Sonra reaksiya məhsulu 50 q ammonium-xloridin 150 q buz parçaları qarışığının üzərinə tökülür.

Efir təbəqəsi ayırıcı qıfda ayrılır, su təbəqəsi ayırıcı qıfda üç dəfə efirlə ekstraksiya edilərək efir təbəqəsinə qatılır və quru kalium-karbonatla qurudulur. Sonra reaksiya məhsulu süzülür və efir su hamamında distillə edilir. Qalan reaksiya məhsulundan 139⁰ C-də qaynayan fraksiya toplanılır ki, bu da 3-metilheksanol-3-dür. Çıxım 18 q olur. n_D^{20} 1,4230.

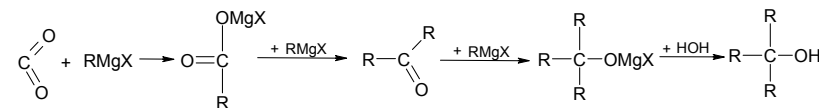
IV. METALÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRDƏN İSTİFADƏ ETMƏKLƏ KARBON TURŞULARININ SİNTEZİ

Karbon turşularını maqneziumüzvi birləşmənin efir məhlulunun içərisindən karbon qazının buraxılması ilə və ya quru buzun (CO₂) üzərinə Qrinyar reaktivinin efirdəki məhlulunun əlavə edilməsilə gedən reaksiyalar nəticəsində almaq olar.

Reaksiyanın tənliyini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olur:



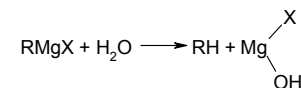
Ümumiyyətlə, reaksiya mühitinə verilən karbon qazı tamamilə quru və kimyəvi cəhətdən təmiz olmalıdır. O mühitə çox yavaş-yavaş verilməlidir. Əks halda, əlavə reaksiyalar baş verə bilər və başqa aralıq məhsullar – keton və üçlü spirt alınar ki, bu da istənilən reaksiya məhsulunun (yəni karbon turşusunun) alınmasının çıxım faizini aşağı salar. Bu halda aşağıdakı reaksiyaların getməsi təsəvvür edilir:



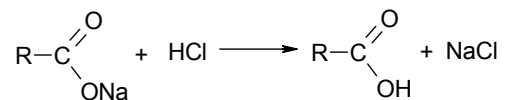
Bundan başqa reaksiyanın birinci mərhələsində karbohidrogen molekulunun alınması da mümkündür:



Reaksiya məhsulları qarışığını su ilə parçaladıqda da karbohidrogen alınması mümkündür:



Karbon turşularını yüksək çıxımla almaq üçün reaksiyanı soyuq mühitdə aparmaq lazımdır. Bunun üçün maqneziumüzvi birləşmənin efirdəki məhlulu üzərinə bir parça quru buz əlavə etmək daha məqsədəuyğundur. Reaksiyadan alınan karbon turşusunu əlavə reaksiyalar nəticəsində alınan məhsullardan, yəni ketondan, üçlü spirtədən və karbohidrogendən ayırmaq üçün reaksiya məhsulu qarışığına qələvinin sulu məhsulu ilə təsir etmək lazımdır ki, alınmış karbon turşusu həmin qələvinin tərkibindəki metallarla duz əmələ gətirərək suda həll olsun. Alınmış təbəqəni ayırmaq üçün reaksiya qarışığı ayırıcı qıfı keçirilir və su təbəqəsi ayrılır, turş reaksiya alınana qədər hər hansı mineral turşu ilə turşulaşdırılır ki, karbon turşusu duz şəklindən azad olunsun və sərbəst karbon turşusu şəklində ayrılısın:



Alınan karbon turşusu sulu qarışıqdan efirə ekstraksiya edilir. Ayrılaraq qurudulur və efir su hamamında distillə edilərək turşudan ayrılır.

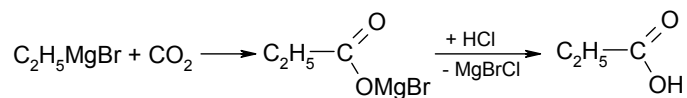
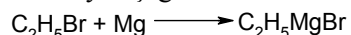
1. Propion turşusunun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| 1. Maqnezium qırıntıları | 12 q; |
| 2. Etilbromid | 56 q (38,6 ml); |
| 3. Karbon qazı; | |
| 5. Mütləq efir | 150 ml; |
| 6. Ekstraksiya üçün efir | 100 ml. |

Mexaniki qarışdırıcı, əkssoyuducu (yuxarı hissəsi kalsium-xlorid doldurulmuş boru ilə bağlanmış) və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş 500 ml-lik reaksiya kolbası.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



İşi yerinə yetirmək üçün birinci mərhələdə etilmaqneziumbromidi sintez etmək lazımdır. Bunun üçün reaksiya

kolbasına 12 q maqnezium qırıntıları yerləşdirilir və üzərinə 80 ml mütləq efir əlavə edilir. Damcı qıfına isə 56 q etilbromidin 70 ml mütləq efirdəki məhlulu əlavə edilir və bu məhlul reaksiya kolbasına damlalarla ehtəsurlə verilir ki, reaksiya kolbasındakı efir daima qaynasın. Ancaq qaynama həddindən artıq da olmamalıdır. Damcı qıfındakı məhlulu tamamilə əlavə etdikdən sonra reaksiya kütləsi mexaniki qarışdırıcı ilə daha 15-20 dəqiqə qarışdırılır. Reaksiya kolbası buz+duz qarışığı ilə soyudulur, damcı qıfı kənarlaşdırılaraq onun əvəzinə ucu reaksiya kütləsinin içərisinə çatan şüşə boru yerləşdirilir ki, onun vasitəsilə mühitə karbon qazı verilsin. Karbon qazının aşağıdakı üsulla almaq olar: tərkibində hava olmayan, təmiz karbon qazı Kip aparatında alınır. Bu məqsədlə farfor kasada olan xırdalanmış mərmər üzərinə duru xlorid turşusu (sıxlığı 1,18 olan xlorid turşusundan bir həcm götürülüb, üzərinə bir həcm su əlavə edilir) tökülür. Bu halda kasada şiddətli reaksiya başlayır. Bu reaksiyanın qurtarması gözlənilir. Sonra turşu təbəqəsi üzərində yığılmış palçıq təbəqəsilə birlikdə başqa qaba keçirilir. Yerdə qalan mərmər su ilə yuyulub, təmizlənilir və Kip aparatının orta kürəsinin təxminən ortasına qədər doldurulur. Mərmər qırıqlarının aşağı kürəyə tökülməməsi üçün orta kürənin aşağı hissəsinə iki şüşə çubuqdan hazırlanmış yarım dairələr yerləşdirilir. Orta kürənin yuxarı tubusunun ortasına şüşə kran keçirilmiş rezin tıxac (vazilen ilə yağlanmış) taxılır. Aparatın daxilində olan həmin kranın çıxışına rezin boru vasitəsilə qarmaq şəklində əyilmiş şüşə çubuq birləşdirilir ki, onun da digər ucu orta kürənin lap yuxarı hissəsinə qədər çatdırılır. Sonra cihaza yuxarıda göstərilən qatılıqda olan xlorid turşusu tökülür. Turşunun miqdarı o qədər olmalıdır ki, o aşağı kürəni doldursun. Onun üstündəki kürə isə yarısına qədər dolmuş olsun. Yuxarı kürəyə isə kürənin çıxacağından aşağı düşə bilməyən iki mərmər parçası salınır. Cihazda xlorid turşusunun mərmərlə reaksiyası nəticəsində əmələ gələn karbon qazı xlorid turşusunda həll olmuş və cihazın digər boşluqlarında olan havanı sıxışdırıb çıxarır. Bu halı tezləşdirmək üçün kran bir neçə dəfə açılıb-bağlanılır və cihaz havadan tam təmizlənilir. Alınmış karbon qazı şüşə çubuq vasitəsilə reaksiya mühitinə verilir. Karbon qazının mühitə bir saat yarım verilməsilə reaksiya başa çatır. Qeyd edilən vaxt başa çatdıqdan sonra reaksiya kolbasından soyuducu sistem (buz-duz qarışığı olan qab) uzaqlaşdırılır və reaksiya kütləsi daha 10-15 dəqiqə

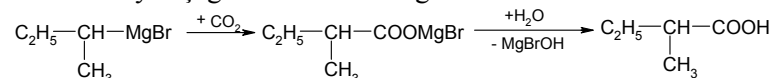
mexaniki qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Bundan sonra reaksiya kolbası yenidən buzla soyudulur və reaksiya kütləsi duru xlorid və ya sulfat turşusu ilə parçalanır və yuxarı efir təbəqəsi ayrılır və efirlə bir neçə dəfə ekstraksiya olunur. Ekstrakt natrium və ya maqnezium-sulfat üzərində qurudulur. Tərkibdəki efir su hamamına qoşulmuş qurğuda qovulur. Yerdə qalan qalıq isə adi şəraitdə fraksiyalı distilləyə uğradılır və 138-141⁰ C-də qaynayan fraksiya toplanılır. Bu propion turşusudur. Çıxım 12-14 q olur. n_D^{20} 1,3874.

2. Metiletilsirkə turşusunun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|---|----------|
| 1. İkilibutilmaqneziumbromud | 0,3 mol; |
| 2. Mütləq efir | 150 ml; |
| 3. Buz-duz qarışığı olan hamam; | |
| 4. Quru karbon 4-oksidi parçaları; | |
| 5. 10 ml qatı sulfat turşusunu 50 ml sudakı məhlulu; | |
| 6. Ekstraksiya üçün efir | 150 ml; |
| 7. 15 %-li NaOH-ın məhlulu | 80 ml; |
| 8. Qatı xlorid turşusu | 10 ml; |
| 9. Na ₂ SO ₄ -un quru kristalları | 10 q. |

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Reaksiya kolbasındakı 0,3 mol ikilibutilmaqneziumbromidin mütləq efirdəki məhluluna (Qrinyar reaktivinin sintezinə baxmaq lazımdır) yenidən 100 ml mütləq efir əlavə edilir və buz-duz qarışığı olan su hamamında xaricdən reaksiya kolbası soyudulur. Sonra damcı qığı çıxarılır və onun yerinə kip bağlanan tıxac taxılır. Ani halda yerinə yetirilməklə kolbadakı tıxac çıxarılır və oradan kolbaya xırdalanmış karbon 4-oksidi parçaları (əgər havada karbon 4-oksidi üzərində qrovabenzər hissələr əmələ gələrsə, onu quru dəsmalla silib, təmizləyib, sonra kolbaya daxil etmək lazımdır) salınır. Reaksiya qarışığı karbon 4-oksidlə tam örtüldükdən və reaksiya kolbası xaricdən qrovla örtüldükdən sonra karbon 4-oksidi əlavə edilməsi dayandırılır. Bundan sonra yenidən əkssoyuducunun yuxarı ucuna kalsium-xlorid ilə doldurulmuş şüşə borusu və üçboğazlı kolbadakı tıxac çıxarılıb yerinə damcı qığı taxılır və reaksiya qarışığının otaq

temperaturunu alana qədər sakit buraxılır. Sonra reaksiya kolbası buzlu su ilə soyudulur və əvvəlcədən hazırlanmış 10 ml qatı sulfat turşusunun 50 ml sudakı məhlulu damcı qığından çox ehtiyatla, damlalarla reaksiya qarışığının üzərinə əlavə edilir. Bu reaksiya qarışığının iki şəffaf təbəqəyə ayrılmasına səbəb olur.

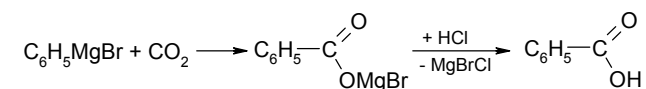
Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfı keçirilir, aşağı su təbəqəsi indikatorla yoxlanılır (əgər indikator kağızı göy rəngə boyanmayırsa, sulfat turşusundan bir az da əlavə etmək lazımdır). Efir təbəqəsi ayrılır, su təbəqəsi isə iki dəfə 60 ml efirlə ekstraksiya edilir və efir təbəqəsi ekstrakt ilə birləşdirilir. Alınmış məhsul ayırıcı qıfıda 2 dəfə 40 ml həcmində 15% -li natrium-hidroksid məhlulu ilə çalxalanılır. Sonra qələvili məhlul ayrılır və termometr içərisinə salınmaqla stəkanda spirali örtülü qızdırıcıda uçucu qarışıqlardan ayırmaq üçün 100⁰ C-də 10 dəqiqə müddətində qızdırılır. Sonra məhsul buz hamamında +5⁰ C-ə qədər soyudulur və üzərinə ehtiyatla turş reaksiya alınana (indikatora görə) qədər qatı xlorid turşusu ilə turşulaşdırılır. Bu halda sintez edilmiş metiletilsirkə turşusu mayenin üzərində görünməyə başlayır. Alınmış məhsul quru natrium-sulfat üzərində 1 gün müddətində qurudulur və sonra Vürs kolbasına süzülür və distillə edilir. Qaynama temperaturu 172-174⁰ C-dir. n_D^{20} 1,4055. 20 q metiletilsirkə turşusu alınır. Bu isə nəzəri çıxımın 60%-nə bərabərdir.

Benzoy turşusunun sintezi

Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--|----------------|
| 1. Maqnezium qırıntıları | -9 q; |
| 2. Brombenzol | -59 q (40 ml); |
| 3. Karbon qazı reaksiyaya lazım olan qədər; | |
| 4. Mütləq efir | -100 ml; |
| 5. Ekstraksiya üçün efir | -40 ml; |
| 6. 250 ml-lik üçboğazlı reaksiya kolbası, damcı qığı, kürəli əkssoyuducu, mexaniki qarışdırıcı, qazaparan şüşə boru, quru kalsium-xlorid doldurulmuş nəmdən qoruyucu boru. | |

Sintez aşağıdakı sxem üzrə aparılır:



Mexaniki qarışdırıcı, kalsium-xlorid doldurulmuş borulu əks-soyuducu və damcı qıfı ilə təchiz edilmiş üçboğazlı reaksiya kolasına 9 q maqnezium qırıntıları yerləşdirilir, üzərinə bir yod kristalı və 20 ml mütləq efir əlavə edilir. Damcı qıfına isə 59 q brombenzolun 30 ml mütləq efirdəki məhlulu tökülür. Mexaniki qarışdırıcı işə salınır və damcı qıfından birbaşa 6-8 ml bromBenzolun efirdəki məhlulundan damlalarla reaksiya kolbasına əlavə edilir. Reaksiyanın başlanması üçün reaksiya kolbası 40-50⁰ C istiliyə malik olan su hamamında qızdırılır. Reaksiya mühitində yodun rənginin itməsi və onun bulanması reaksiyanın başladığını göstərir. Bu hal yarandıqda isti su hamamı reaksiya kolbasından uzaqlaşdırılır və əkssoyuducudan reaksiya kolbasına 50 ml mütləq efir hissə-hissə əlavə edilir. Bundan sonra damcı qıfındakı brombenzolun efirdəki məhlulu damlalarla reaksiya mühitinə elə sürətlə əlavə edilir ki, kolbadakı efir daima qaynasın. Brombenzolun əlavəsi tamamilə qurtardıqdan sonra, reaksiya kolbası 40-50⁰ C olan su hamamında daha 20-25 dəqiqə qızdırılır və qarışdırılır. Qeyd edilən müddət ərzində mühitdəki maqnezium qırıntıları tamamilə reaksiya daxil olur. Sonra reaksiya kolbası otaq temperaturuna qədər soyudulur və buz hamamına yerləşdirilir. Damcı qıfı qaz apararı şüşə boru ilə əvəz edilir və mühitə quru karbon qazı (karbon qazı propion turşusunun alınmasında göstərilən üsulla alınır) verilir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra reaksiya məhsulu iki şəffaf təbəqə alınana qədər 5 %-li xlorid turşusu ilə parçalanır. Sonra efirlə ekstraksiya edilir və efir təbəqəsilə birləşdirilir. Bu reaksiya məhsulunun efiri su hamamında distillə edilir və yerdə qalan hissə suda kristallaşdırılır. Bununla da benzoy turşusu alınır. Çıxım 20-25 q olur. Ərimə temperaturu 121-122⁰ C-dir.

Fenilsirkə turşusunun sintezi

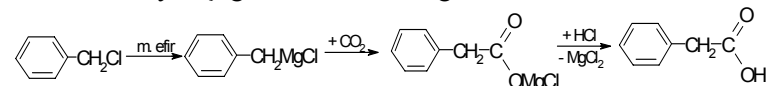
Lazım olan reaktivlər və qablar:

- | | |
|--|-------------------|
| 1. Benzilxlorid | 12,7 q (11,5 ml); |
| 2. Maqnezium qırıntıları | 2,4 q; |
| 3. Mütləq efir | 70 ml; |
| 4. Xlorid turşusu (d ₄ ²⁰ =1,19) | 10 q (8,4 ml); |
| 5. Dietil efiri | 40 ml; |
| 6. Yod kristalı | 0,1 q; |

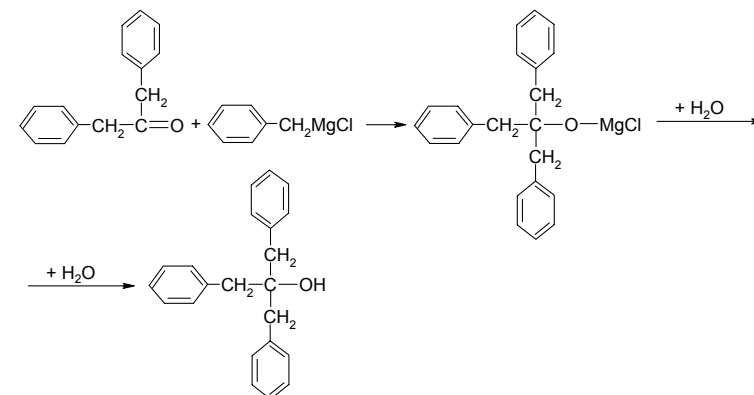
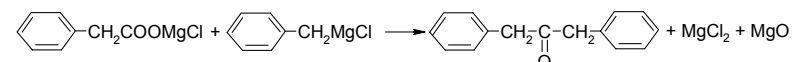
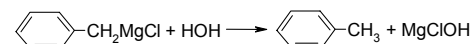
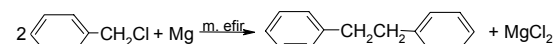
7. Karbon qazı reaksiyaya lazımı qədər;

8. 250 ml-lik yumrudib reaksiya kolbası, damcı qıfı, ayırıcı qıf, Libix soyuducusu, iktərəfli forstos, quru kalsium-xloridlə doldurulmuş şüşə boru, Tisenko şüşələri – qabları, Bunzen kolbası, Buxner qıfı, qoruyucu şüşə qab, Kip aparatı.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Mümkün ola biləcək aralıq reaksiyalar:



Həcmi 250 ml olan yumrudibli reaksiya kolbasına 2,4 q maqnezium qırıntıları və bir-iki yod kristalı yerləşdirilir və üzərinə damcı qıfından damlalarla 12,7 q təmiz benzilxloridin 70 ml mütləq efirdəki məhlulu əlavə edilir. Benzilxloridin üçdə bir hissəsi əlavə edilib qurtardıqdan sonra, kolbada ekzotermik reaksiya başlayır. Efir qaynayır, reaksiya qarışığı bulanır və yodun rəngi itməyə başlayır. Əgər bu göstərilənlər baş vermirsə, demək götürülən reaktivlərdən hansısa təmiz deyil, o halda reaksiya kolbası su hamamında qızdırılır.

Reaksiya mühitinə benzilxloridin qalan hissəsi damcı qıfından damlalarla elə sürətlə verilir ki, kolbadakı efir daima qaynasın. Bu halda qaynayan efir buxarları əkssoyuducudan damlalarla reaksiya mühitinə qaydır.

Benzilxloridin hamısının əlavə etdikdən sonra reaksiya yavaş-yavaş dayanmağa başlayır. Bundan sonra reaksiya kolbası mühitdəki efir qaynada billəcək su hamamında 30 dəqiqə müddətində qızdırılır ki, reaksiya tam başa çatsın. Sonra reaksiya kolbası otaq temperaturuna qədər soyudulur, buz-duz qarışığı olan qaba yerləşdirilir və kolbaya (reaksiya mühitinə) 2-3 saat müddətində Kip aparatından alınan karbon qazı verilir. Karbon qazını Tisenko qablarına doldurulmuş qatı sulfat turşusunun üzərindən buraxmaq lazımdır ki, o quru halda reaksiya mühitinə verilsin. Karbon qazı çox sürətlə verilərsə, əlavə reaksiyalar baş verər ki, bu da əsas məhsulun alınmasına maneçilik törədə bilər.

Karbon qazının verilib, qurtarmasından sonra reaksiya mühitinə 15-20 q xırdalanmış buz atılır və qazaparan boru 10 q hidrogen xlorid turşusunun ($d_4^{20}=1,19$) 20 ml sudakı məhlulu doldurulmuş damcı qıfı ilə əvəz edilir və bu məhluldan əvvəlcə damlalarla, sonra isə birbaşa reaksiya qarışığına əlavə etməklə kolbadakı məhsul hidroliz edilir. Bu halda kolbadakı reaksiya qarışığı iki şəffaf təbəqəyə ayrılır, onu ayırıcı qıfa keçirilir və üzvi təbəqə sudan ayrılır. İçərisində fenilsirkə turşusu olan su təbəqəsi iki dəfə 20 ml efirlə ekstraksiya edilir. Ekstrant efir təbəqəsilə birləşdirilir. Efir təbəqəsi duru qələvi məhlulu ilə neytrallaşdırılıb, əlavə məhsullardan azad edilir ki, bu zaman fenilsirkə turşusu suda həll olan duza keçir. Əlavə məhsullar isə efir təbəqəsində həll olaraq kənarlaşırlar. İçərisində fenilsirkə turşusu olan su təbəqəsi isə 10 %-li hidrogen xlorid turşusu ilə neytrallaşdırılır. Fenilsirkə turşusunun kristalları məhlulun dibinə çökür. Alınmış fenilsirkə turşusunun kristalları Büxner qıfından süzməklə ayrılır. Əgər alınmış fenilsirkə turşusu təmiz olmazsa o isti suda yenidən kristallaşdırılır. 8 q fenilsirkə turşusu alındı. Qaynama temperaturu $265,5^{\circ}\text{C}$ -dir. Ərimə temperaturu $73-75^{\circ}\text{C}$ olur.

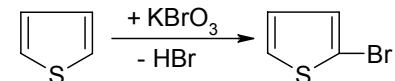
2-Bromtiofenin sintezi

2-Tiofenkarbon turşusunu almaq üçün əvvəlcə 2-bromtiofen alınır. Sonra isə reaksiya yuxarıdakı məlum sxemlə həyata keçirilir.

Reaksiya üçün götürülmüş reaktivlər:

1. Tiofen 33,6 q (0,4 mol);
2. 40 %-li HBr turşusu 200 ml;
3. Kalium-bromat duzu 22,3 q (0,13 mol);
4. Efir 200 ml.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Termometr, qarışdırıcı və damcı qıfı ilə təhciz olunmuş həcmi 2 litr olan üçboğazlı, yumrudib kolbaya 33,6 q (0,4 mol) təzə qovulmuş tiofenin 200 ml efirdəki məhlulu yerləşdirilir və duz-buz qarışığı doldurulmuş su hamamında 5°C -yə qədər soyudulur. Reaksiya qarışığı sürətlə qarışdırılır və onun üzərinə 40 %-li 200 ml HBr turşusu əlavə edilir. Bu zaman reaksiya qarışığının temperaturunun $10-12^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı qalxmasına imkan verilmir. Reaksiya qarışığı temperaturu sabit saxlamaqla sürətlə qarışdırılır və 1,5 saat müddətində 22,3 q (0,13 mol) kalium-bromatın 400 ml sudakı məhlulu damcı-damcı əlavə edilir. Sonra reaksiya qarışığının temperaturu 20°C -yə qədər qaldırılır və 2 saat müddətində qarışdırılır. Qeyd edilən vaxt keçdikdən sonra ayırıcı qıf ilə üzvi hissə sudan ayrılır. Su hissə 50 ml efirlə ekstraksiya olunur. Ekstrakt üzvi hissə ilə birləşdirilir və 20 %-li natriumhidroksid ilə yuyulur. Sonra isə neytral reaksiya verənədək distillə suyu ilə yuyulur. Həllədiçi su nasosuna birləşdirilmiş qurğuda qovulur. Yerdə qalan hissə isə adi şəraitdə distillə edilir və $145-156^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan fraksiya toplanır. Təkrar distillədə $150-153^{\circ}\text{C}$ -də qaynayan 37,7 q 2-bromtiofen alındı. Çıxım 61 % təşkil etdi. $n_D^{20}=1,5860$.

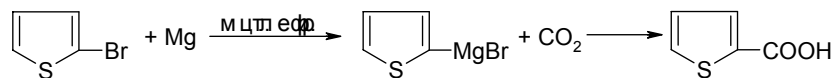
2-Tiofenkarbon turşusunun sintezi

Reaksiya üçün götürülmüş reaktivlər:

1. 2-Bromtiofen 16,3 q (0,1 mol);
2. Maqnezium yonqarı 3 (0,125 mol);
3. 1ml efirdə həll edilmiş brom;
4. Quru buz (CO_2);

5.5 %-li sulfat turşusu.

Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Termometr, qarışdırıcı və damcı qıfı ilə təhciz olunmuş 250 ml-lik həcmli, üçboğazlı, yumrudibli kolba su soyuducusu ilə birləşdirilir və 3,0 q (0,125 mol) maqnezium yonqarı, 5 ml efir və 1 ml efirdə həll edilmiş brom daxil edilir. Maqneziumu aktivləşdirmək məqsədilə brom əlavə edilir, 4-5 dəqiqə keçdikdən sonra əvvəlcədən hazırlanmış 9,7 ml (0,1 mol) 2-bromtiofenin 70 ml quru efirdəki məhlulu əlavə edilir. Əgər reaksiya qarışıqı qızdırsa və məhlul bulansa, onda kolba isti su hamamı ilə qızdırılır. Reaksiya başladıqdan sonra yerdə qalan 2-bromtiofen damcı-damcı əlavə edilir. Reaksiya qarışıqı sonradan 30-40 dəqiqə yenə də qarışdırılır. Reaksiya qarışıqı soyudulur, reaksiyaya girməyən maqnezium yonqarı məhluldan ayrılır və reaksiya qarışıqı quru buzun üzərinə tökülür. Quru buz buxarlandıqdan sonra, reaksiya qarışıqı qarışdırılır və soyudulur. Onun üzərinə 25 ml 5%-li sulfat turşusu əlavə edilir. Ayrıcı qıf ilə efir təbəqəsi ayrılır və quru natrium-sulfat üzərində qurudulur. Su nasosuna qoşulmuş qurğuda həlledici qovulur. Bərk qalıq isə suda yenidən kristallaşdırılır. 11,8 q 2-tiofenkarbon turşusunun rəngsiz kristalları alınır. Çıxım 92 % təşkil edir. Ərimə temperaturu 125-127⁰ C-dir.

Mütləq asetonun alınması

Texniki asetonun tərkibində su, metil spirti və sirkə turşusu olur. Aseton tez alovlanan üzvi birləşmədir. Onun buxarı hava ilə qarışıqda daha dəhşətli partlayışa səbəb olur. Ona görə asetonla işlədikdə daha diqqətli olmaq lazımdır.

Asetonun mütləqləşdirilməsi. Bir litr texniki aseton 3:1 nisbətində su ilə qarışdırılıb 2 litrlik yumrudibli kolbaya tökülərək elektrobatareyalı su hamamına yerləşdirilir. Kolba 25-30 sm uzunluğunda olan defleqmotorla birləşdirilərək distillə edilir. 70⁰ C qədər olan fraksiya təmiz quru şüşə qaba yığılır. Yığılmış fraksiyanı yumrudib kolbaya töküüb, üzərinə (1 litr asetona 4-5 q kalium-permanqanat) toz halına salınmış kalium-permanqanat əlavə edilir.

Kolba əkssoyuducu ilə birləşdirilir və su hamamında 4-5 saat (məhlulun rəngi itənədək) qaynadılır. Bundan sonra yenidən asetonun üzərinə 2-2,5 q kalium-permanqanat əlavə edilərək daha bir saat qaynadılır. Əgər məhlul rəngsizləşmişsə, onda əkssoyuducu Libix soyuducusu ilə əvəz olunaraq aseton distillə edilir. Bu üsulla alınmış asetonun tərkibində daha metil spirti olmur, ancaq orada su qalır. Asetonun tərkibindəki suyu çıxartmaq üçün onu yumrudib kolbaya keçirilir və üzərinə quru kalsium-xlorid (bir litr asetona 120 q kalsium-xlorid) əlavə edilir. Yuxarı ucu kalsium-xlorid borusu ilə bağlanmış əkssoyuducuya birləşdirilir və su hamamında 5-6 saat müddətində qaynadılır. Proses quruducu ilə (kalsium-xloridlə ilə) daha iki dəfə təkrar edilir. Bu üsulla alınmış aseton soyuducudan sonra təmiz, quru reaksiya kolbasına yubanmadan (çünki aseton havadan nəmi tez çəkir) keçirilir və üzərinə yenidən qurudulmuş kalsium-xlorid əlavə edilir və Libix soyuducusuna birləşdirilir. Buradakı alonjun çıxıntı hissəsinə kalsium-xlorid borusu taxılır ki, daxilə nəm keçməsin. Distillat tünd, təmiz, quru və buzla soyudulan şüşə qaba toplanır. Bu üsulla mütləqləşdirilən aseton təmiz olur. Əgər onun tərkibində azacıq da nəm qalsa, ondan istifadə edilir. Maqneziumüzvi birləşmə ilə sintez aparıldıqda gözlənilən məhsulun çıxımı 20-30 % aşağı düşür.

Asetonun qurudulması üçün natrium-sulfat və ya magnezium-sulfatdan da istifadə etmək olar. Təmiz aseton 56,4⁰ C-də qaynayan şəffaf mayedir.

Mütləq dietil efirin alınması

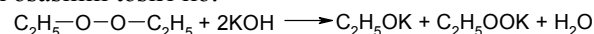
Üzvi kimya laboratoriyasında dietil efiri həlledici kimi geniş tətbiq sahəsinə malikdir. Bununla belə dietil efirilə işlədikdə həddindən artıq ehtiyatlı olmaq lazımdır. Belə ki, dietil efiri bir çox bədbəxt hadisələrə səbəb olur. Bu da ona görə baş verir ki, dietil efirilə davranış qaydalarına riayət olunmur.

Dietil efiri çox aşağı temperaturda belə (-41⁰ C) çox asanlıqla alışma qabiliyyətinə malikdir. Dietil efirin buxarlarının hava ilə qarışıqı çox partlayıcıdır.

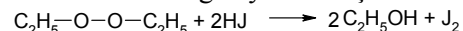
Satışda olan dietil efirin tərkibində müxtəlif qarışıqlar olur. Buna texniki efir deyilir. Onun tərkibində su, etil spirti, partlayıcı xassəyə malik olan peroksid, hidroperoksid və s. kimi qarışıqlar olur.

Dietil efirinin tərkibindəki peroksid birləşməsini aşağıdakı üsullarla çıxartmaq olar.

1. Kalium əsasının təsiri ilə:

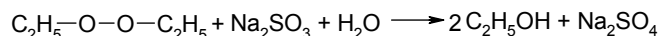


Bir litr efirin üzərinə 65-70 q quru, tozvari kalium hidrokسيد əlavə edilir və çalxalanır. Sakit buraxılan efirdən bir az götürüb yoxlanılır ki, onun tərkibində peroksid birləşməsi qalıb, yoxsa yox. Bunun üçün onun üzərinə hidrogen yodid turşusu əlavə edilir:



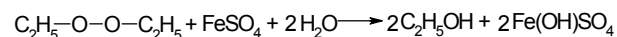
Yodun ayrılmasını yoxlamaq üçün nişasta məhlulundan istifadə edilir. Efir təbəqəsini tünd rəngi və ya nişasta məhlulu ilə göy rəngi verməsi tərkibində hələ də peroksidin qalmasını göstərir. Belə halda onu yenidən təmizləmək lazımdır. Onda aşağıdakı göstərilən üsullar ilə efiri mütləqləşdirmək lazımdır.

2. Natrium-sulfitlə təmizləmə üsulu:



Bunun üçün bir litr efirin üzərinə 20-25 ml natrium-sulfit məhlulu əlavə edilir və çalxalanır. Natrium-sulfit məhlulunu hazırlamaq üçün soyuqda onun doymuş məhlulu hazırlanır. Sonra doymuş məhlul 50 ml su ilə qarışdırılır və ondan istifadə edilir. Bunun üçün qarışıqdan bir az efir götürülür və yuxarıdakı üsulla tərkibində peroksidin qalmadığına əmin olduğdan sonra onu mütləqləşdirmək olar.

3. Dəmir 2-sulfatın təsiri:



Bir litr efirin üzərinə 5-10 q quru dəmir-2-sulfatın 10-20 ml sudakı qatı məhlulu əlavə edilərək çalxalanır. Belə qatılıqdakı məhlul 60q dəmir-2-sulfat kristalı, 6 ml qatı sulfat turşusu, 110 ml su və ya 100 q dəmir-2-xlorid, 42 ml hidrogen xlorid və 85 ml su qatılığından hazırlanır.

Dietil efirinin mütləqləşdirilməsi

Yuxarıda göstərilən üsullarla peroksid birləşməsindən azad edilmiş dietil efiri onda olan etil spirti qarışıqından azad etmək üçün əvvəlcə su ilə (bir litr efirlə 100 ml su olmaq şərti ilə), sonra kalsium-xloridin doymuş və soyudulmuş (200 ml məhlul bir litr efirə)

məhlulu ilə yuyulur. Yuyulmuş efir şüşə qaba keçirilir, üzərinə 150 q qurudulmuş kalsium-xlorid əlavə edilir və şüşə qabın ağzı mantar tıxacla bağlanır. 24 saat müddətində sakit buraxılır. Bu müddət keçdikdən sonra efir qat-qat süzgəc kağızından istifadə edilməklə təmiz və quru şüşə qaba süzülür, ağzı mantar tıxacla bağlanır. Efirle işlədikdə mütləq otaqda olan bütün qaz lampaları söndürülməlidir.

Efir yığılmış şüşə qaba 5-7 q natrium qırıntıları əlavə edilir və mantar tıxacdakı şüşə boru (borunun çox hissəsinə kalsium-xlorid doldurulmuş quruducu birləşdirilir) ilə tez-tez qarışdırılır. Bu vəziyyətdə efir sakit buraxılır.

Ertəsi gün əgər natrium qırıntıları üzərində hidrogen qabarcıqları ayrılarsa və natriumun üst hissələri əvvəlki kimi ışıqlı qalarsa, onda şüşə qabın ağzı mantar tıxacla bağlanır, soyuq, qaranlıq yerə qoyulur ki, tərkibində yenidən peroksid birləşməsi əmələ gəlməsin.

Əgər efirdəki natrium qırıntıları üzərində dəyişiklik əmələ gələrsə, deməli, efir kalsium-xloridə yaxşı qarışdırılmamışdır. Bu halı yoxlamaq üçün həmin efirə natrium qırıntısı atılır. Əgər hidrogenin qabarcıqları müşahidə edilərsə, efirin işlənməsi əvvəlcədən göstərilən kimi yenidən təkrar edilməlidir.

Yox əgər efir tam təmizdirsə, onu su hamamında efirin töküldüyü reaksiya kolbasına natrium atmaqla (yəni natrium üzərində) distillə edilir. Bu halda qəbuledici kimi götürülmüş şüşə qab alonj və mantar tıxacla rezin boru ilə birləşdirilir. Alonjun çıxıntı hissəsinə kalsium-xloridin doldurulmuş şüşə borusu yerləşdirilir ki, efir nəm çəkməsin.

Təmiz efir 34,6⁰C-də qaynayır.

İstifadə edilmiş ədəbiyyatların siyahısı

1. Гауптман, Ю.Грефе, Х.Ремане. Органическая химия, Изд-во. Химия, Москва, 1979, 832с.
2. А.Е.Агрономов. Избранные главы органической химии, Москва, Изд.-во Химия, 1975.
3. Общая органическая химия. Перевод с английского, Москва, Изд-во Химия, 1984, VII том, 470с.
4. Ф.Кери, Р.Сандберг Углубленный курс органической химии, Москва, Изд-во Химия, 1981, II том, 454с.
5. Дж.Робертс, М.Касерио Основы органической химии, Москва, Мир, 1978, I том, 592с.
6. А.Е.Чичибабин. Основные начала органической химии, Москва, Изд-во Хим. лит., 1963, I том, 909с.
7. А.М.Мəһəггəмов, N.S.Sadıxov, M.Ə.Axundova Metalüzvi birləş-mələr, Bakı, 2005, 155с.
8. Вейганд – Хильгетаг Методы эксперимента в органической химии, Изд- во Химия, Москва, 1968, 943с.
9. А.Е.Агрономов, Ю.С.Шабаров Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд.- во Химия, Москва, 1971, 230с.
10. М.Н.Хромкина Практикум по органическому синтезу Изд-во Химия, Москва, 1966, 319с.
11. О.Ф.Гинзбург, А.А.Петрова Лабораторные работы по органической химии Изд.- во Высшая школа, Москва, 1974, 295с.
12. Ю.К.Юрьев, Р.Я.Левина, Ю.С.Шабаров Практические работы по органической химии. выпуск IV. Изд.-во МГУ, Москва, 1969, 252с.
13. Б.М.Потапов Практикум по органической химии. Изд-во Мир, Москва, 1979, II том, 442с.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz.....	2
GİRİŞ.....	4
I. Metalüzvi birləşmələrin bəzi alınma üsulları	6
Üzvi sintezdə litiumüzvi birləşmələr	7
2,6-Dimetoksitoluolun sintezi	14
Litiumüzvi birləşmələr	15
Etilitiumun sintezi	15
Benzillitiumun sintezi.....	16
Butillitiumun sintezi	16
Fenillitiumun sintezi	17
Alkillitiumun sintezi	18
2,6-Dimetiloksifenillitiumun sintezi.....	19
1,1,3-Trifenilpropen-2-1-olun (difenilstirilmətanol) sintezi.....	20
1,1,2-Trifeniletanol-1-in sintezi.....	20
Difenil (5-brom-2-metoksifenil) metanolun sintezi.....	21
2,6-Dimetoksibenzaldehid.....	22
4-Oksiasetofenon.....	23
1-Oksitsikliheksan karbon turşusunun N,N, dietilamidinin sintezi	24
Trans-4-nitro-4'-metoksistilben	25
Trifenilfosfinmetilidenin sintezi	26
Okten-1-in sintezi	27
Natriumüzvi birləşmələrin sintezi	27
n-Amilnatriumun sintezi.....	29
Etilnatriumüzvi birləşməsinin sintezi	29
Fenilnatriumun sintezi	30
Maqneziumüzvi birləşmələr	31
Maqneziumüzvi birləşmələrin sintezi.....	35
Qrinyar reaktivinin sintezi	35
Qrinyar reaktivinin qatılığının təyini.....	37
Sinküzvi birləşmələr	38
Kadmiumüzvi birləşmələr	39
Dimetilkadmiumun sintezi	40
Civəüzvi birləşmələr.....	40

Bəzi cıvüzvi birləşmələrin sintezi	42
Dimetilcivənin sintezi	42
Fenilcivə asetatın sintezi	43
Alüminiumüzvi birləşmələr	44
Trialkilalüminiumüzvi birləşməsinin sintezi	44
Qalayüzvi birləşmələr	46
Tetraetilqalayın sintezi	46
Qurğuşunüzvi birləşmələr	48
Tetrametilqurğuşunun sintezi	49
Stibium- və bismütüzvi birləşmələr	49
Tri- m- ksililstibinin sintezi	50

II. Metalüzvi birləşmələrin köməyi ilə bəzi

birləşmələrin sintezi	51
Karbohidrogenlərin sintezi	51
Hepten-1-in sintezi	52
Allilbenzolun sintezi	52
1,2 – Difeniletanın sintezi	54
1–Metilsikloheksen–1- in sintezi	55
a. α -Metilstirolun sintezi	56
α -Metilstirolun sintezi	56
1-Fenilsikloheksen-1- in sintezi	56
1-(n-Tolil)–tsikloheksen–1-in sintezi	57

III. Spirtlərin sintezi	59
Tsikloheksilkarbinolun sintezi	62
Dimetiletilkarbinolun sintezi	64
Metilbutilkarbinolun (heksanol-2) sintezi	65
Dibutilkarbinolun (nonanol-5) sintezi	65
Benzhidrolun(Difenil karbinol) sintezi	66
Fenilbenzil karbinolun sintezi	67
Trifenil karbinolun sintezi	68
1-Allilsikloheksanol–1-in sintezi	70
Metiletilpropil karbinolun (3-metilheksanol-3) sintezi	71

IV. Metalüzvi birləşmələrdən istifadə etməklə karbon

turşularının sintezi	72
----------------------------	----

Propion turşusunun sintezi	73
Metiletilsirkə turşusunun sintezi	75
2-Bromtiofenin sintezi	79
2-Tiofenkarbon turşusunun sintezi	80
Mütləq asetonun alınması	81
Mütləq dietil efinin alınması	82
Dietil efininin mütləqləşdirilməsi	83
İstifadə edilmiş ədəbiyyatların siyahısı	84
Mündəricat	85

Çapa imzalanmışdır: 15.03.2008.

Formatı 60x84 1/16. Sifariş 36

Həcmi 5,5 ç.v. Sayı 350.

«Bakı Universiteti» nəşriyyatı,
Bakı ş., AZ 1148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.