

**A.M.Məhərrəmov
M.Ə.Allahverdiyev**

**ÜZVİ KİMYA
SUAL VƏ
CAVABLARDA**

Bakı – 2008

**A.M.Məhərrəmov
M.Ə.Allahverdiyev**

**ÜZVİ KİMYA
SUAL VƏ
CAVABLARDA**

**Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirinin 01.12.2006-cı il tarixli
872 saylı əmri ilə dərs vəsaiti kimi
təvsiyə edilmişdir.**

Bakı – 2008

A.M.Məhərrəmov, M.Ə.Allahverdiyev. Üzvi kimya sual və cavablarda. B.: “Bakı Universiteti” nəşriyyatı, 2008. 124 s.

Üzvi kimya fənninin tədrisində mühazirə kurslarının aparılması ilə paralel olaraq, seminar məşğələlərinin keçirilməsi və orada tədris olunan dərslərə aid nəzəri biliklərin təkrarlanması üçün sualların cavablarının vaxtaşırı tələbələr arasında keçirilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, bu tip məşğələlər tələbələrin mühazirədə deyilənləri mənimsəməsinə və müxtəlif ədəbiyyatları yaxından tanış olmaq vərdişini tələbələrə aşılayır. Üzvi birləşmələrin nomenklaturasının, izomerliyin və bəzi stereokimya elementlərinin öyrənilməsinə dair suallar mühazirə kursunun daha dolğun şəkildə mənimsənilməsinə kömək edir. Oxucuların nəzər-diqqətinə çatdırılan “Üzvi kimya sual və cavablarda” dərs vəsaiti qeyd edilən problemin həllinə həsr olunmuşdur. Vəsaitin fərqli cəhətlərindən biri də ondan ibarətdir ki, o üzvi kimyanın materiallarını sistemli şəkildə əhatə edir və onun mənimsənilməsi məqsədini qarşıya qoyur.

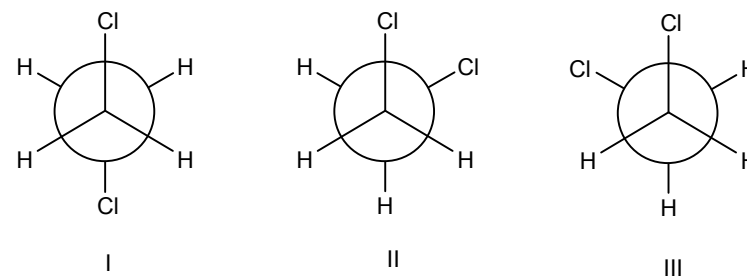
M $\frac{1707000000-05}{M-658(07)-007}$ -007-2008

© «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008.

SUALLAR

1.Ümumi suallar

1. Üzvi reaksiyaları necə təsnif edirlər?
2. Üzvi maddələri necə təsnif edirlər?
3. Elektron effekti nədir? Onun birləşmələrin xassələrinə təsiri nədən ibarətdir?
4. Nukleofillik və əsaslıq nədir?
5. Polyarlıq və polyaizasiya nədir və onlar molekulun reaksiya qabiliyyətinə necə təsir edir?
6. Kovalent rabitənin rəqəmi ifadəsi və onların təyini nədən ibarətdir?
7. Fəza effekti nədən ibarətdir?
8. Kimyəvi proseslərin aparıcı qüvvələri haqqında müasir təsəvvürlər hansılardır?
9. «Substrat» və «reagent» anlayışlarını nukleofil və elektrofil reaksiyalarda izah edin.
10. Konformasiya və konformer nədir? Aşağıdakı göstərilən 1,2-dixlore-tanın konformasiyalarından otaq temperaturunda ən davamlısı birincidir. Temperaturun yüksəlməsi ilə bu tarazlıq necə dəyişir?



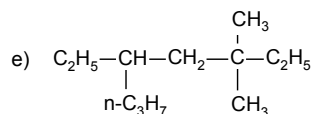
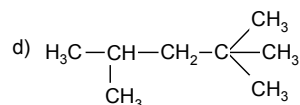
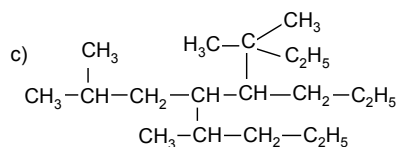
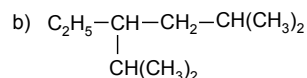
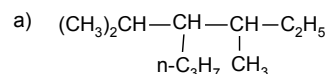
11. Alkan zəncirində 1,3-vəziyyətində yerləşən karbon atomları arasında olan məsafəni hesablayın. Əlaqənin uzunluğu 0.154 nm-dir.
12. Kovalent birləşmiş qaz halında olan HCl-da dipol momenti 1.04 D-dir, əlaqənin uzunluğu isə 1.28 Å (0.128 nm)-dir.

Atomların yüklərini hesablayın.

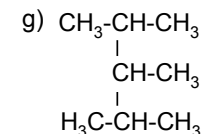
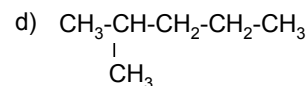
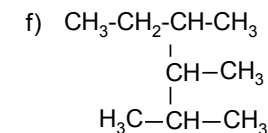
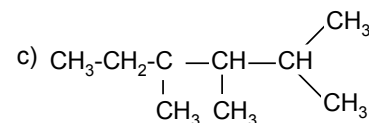
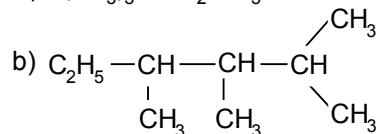
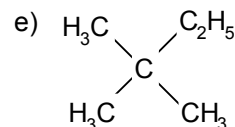
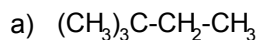
2. Karbohidrogenlər

2.1. Alkanlar

13. Aşağıdakı alkanları və alkülləri IUPAC nomenklaturasına əsasən adlandırın:



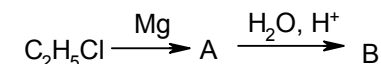
14. Aşağıda göstərilən formullardan hansıları eyni birləşməyə aiddir?



15. Butlerov nəzəriyyəsinə görə birləşmənin xassələri onun tərkibi və quruluşundan asılıdır. Bunu alkanların homoloji sırasının fiziki xassələrinə əsaslanaraq izah edin.

16. Tərkibində 40% hidrogen olan alkanın formülünü təklif edin.

17.



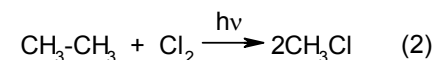
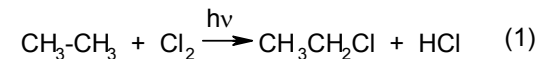
A və B-ni təyin edin.

18. Hansı alkilhalogen və natriumdan bunları almaq olar a) butan, b) 2-metilbutan, v) 2,3-dimetilbutan?

19. CuO iştirakında havasız şəraitdə 0.284 q n-dekan yandırmışlar. Reaksiya CO₂ və H₂O əmələ gəlməsi ilə gedirdi. Bu maddələrin miqdarını təyin edin?

20. Nitrollaşma reaksiyası ilə pentanın izomerlərindən ancaq birli nitrobirləşmə alınmışdır. Onun struktur formülünü yazın. Vürs reaksiyası ilə ilkin karbohidrogenin alınması üsulunu təklif edin.

21. C-H əlaqəsinin qırılma enerjisi 414.81 kC/mol, karbon-karbon əlaqəsinin 339.39 kC/mol-dur. Nə üçün buna baxmayaraq xlorun etanla reaksiyası 1 sxem üzrə gedir?



Əlaqə	S-S	S-N	S-Sl	N-Sl	Cl-Cl
-------	-----	-----	------	------	-------

<i>Enerji, kJ/mol</i>	229.39	41 4.81	326.82	456.71	24 3.02
---------------------------	--------	---------	--------	--------	---------

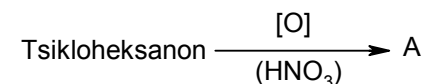
22. Fotokimyəvi bromlaşma üsulu ilə 2-bromheksan alın. Bu reaksiyanın mexanizmini göstərin.
23. n-Heksanı 2-nitroheksana çevirin. Nitrolaşmanın sxemini yazın (S_R); hansı radikal bu reaksiyanı inisiatorlaşdırır və onu necə almaq olar?
24. n-Butanın termiki parçalanmasında əmələ gələn krekinq qazın tərkibi nədir? Prosesi analiz edin.
25. Əsasən metandan (98%) ibarət olan təbii qazın texniki istifadəsinin misallarını göstərin.

2.2. Tsikloalkanlar

26. a) Tsikloalkanların homoloji sırasının ümumi formulu necədir?
b) Tsikloalkanlarda karbon atomları hansı valent vəziyyətindədir?
27. C_5H_{10} tərkibli izomerlərin struktur formullarını yazın. Onları adlandırın. Onların struktur izomerliyi nə ilə əlaqələndirilir?
28. Həndəsi izomerlik nəyə əsaslanır? Aşağıda göstərilənlərin struktur formullarını a) *sis*- və b) *trans*-1,2-dimetilüiklopropanın struktur formullarını yazın.
29. 2,6-Dimetiltsikloheksa-1,3-dienin struktur formulu yazın.
30. Müstəvidə yerləşməyən tsikllərdə stereokimya anlayışı. Tsikloheksanda karbon atomlarının tsikldən kənar əlaqələrin tipləri. Tsikloheksan və onun monoəvzli törəməsinin formulu göstərin.
31. Siz Bayer gərginliyini və tsikllərin dayanıqlılığının müasir izahını necə təsəvvür edirsiniz? Pitser gərginliyi haqqında anlayış.
32. Qustavson üsulu ilə tsiklopropanı alın. Kiçik tsikllərin müqayisəli dayanıqlılığını, tsiklin qırılması ilə nəticələnən birləşmə reaksiyalarına meyilliyinin xüsusiyyətlərini necə izah etmək

olar?

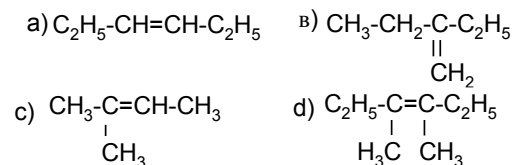
33. Propilendən metiltsiklopropan alın.
34. Alitsiklik birləşmələrin aromatlara və əks istiqamətdə gedən çevrilmə misallarını göstərin. Proseslərin şəraitini qeyd edin.
35. Tsiklobutana katalitik həyəcanlanmış hidrogen və brom ilə təsir etdikdə hansı maddələr alınır. Hər iki istiqamətdə tsikloheksan necə reaksiyaya girir?
36. A-nı təyin edin.



37. Hansı halogen törəməsinin reduksiyası və izomerləşməsi zamanı metiltsiklopentanı almaq olar?
38. Formulu C_5H_{10} olan tsikloalkanın bromlaşması zamanı 54% brom olan birləşmə almaq olar. Onun formulu yazın.
39. Tsiklobutilaminmetana nitrit turşusu ilə təsir etdikdə hansı maddələr alınır? Prosesi analiz edin.

2.3. Alkenlər

40. Etilenin, propilenin və asetilenin yarımkürəvi molekullarının modellərini təsvir edin.
41. Aşağıda göstərilən alkenlərdən hansı *sis*- və *trans*- formada ola bilər?

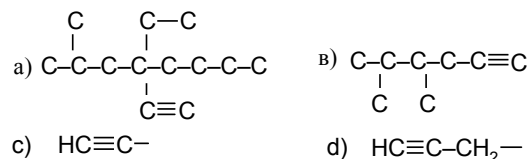


Hansı hallarda alkenlərdə *sis*- və *trans*- izomeriya müşahidə olunur?

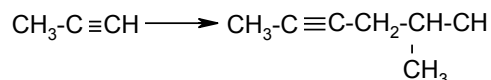
42. Aşağıda verilmiş alkenlərin struktur formullarını yazın:
a) etilizopropilallilmetan, b) metilizopropilizopropenilmetan,
c) dietilpropenilallilmetan, d) etilvinilpropilmetan.
43. Aşağıdakı alkenləri:
1) İUPAC nomenklaturasına əsasən

2.5. Alkinlər

63. Üçlübutilasetilenin struktur formulu yazın və onu beynəlxalq IUPAC nomenklaturası ilə adlandırın.
64. Mümkün olan hallarda iki nomenklatura üzrə aşağıdakı karbon skeleti olan alkinləri və radikalları adlandırın:



65. Asetilendə üçqat əlaqənin təbiəti necədir? Bu, onun kimyəvi xassələrinə necə təsir göstərir? İzah edin ki, nəyə görə asetilen, etilen və etan üç izoloqundan ən yüksək turşuluğa malikdir?
66. $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Prosesin mərhələlərini göstərin.
67. Reaksiyanın sxemini yazın.

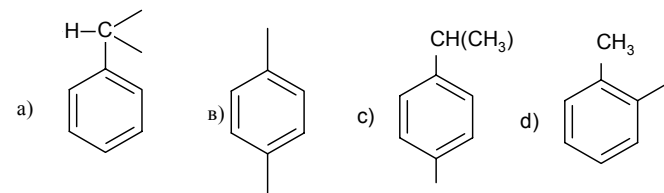


68. Hansı reaksiyalar ilə a) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ üçlübutilasetileni b) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ metilizopropilasetilendən fərqləndirmək olar?
69. İzomil spirtindən diizopropilasetilen alın.
70. Pentin, penten və pentandan ibarət olan qarışığı necə ayırmaq olar?
71. Alkinlərin və alkenlərin hidrogenləşmə zamanı özünü aparmasını müqayisə edin. Alkinlərin stereoseçici reduksiyasının şərtlərini qeyd edin.
72. $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{Xloropren}$.
Prosesin mərhələlərini göstərin və son birləşmənin struktur formulu yazın.
73. Vinil spirtinin asetaldehidə izomerləşmə reaksiyasının baş

vermə səbəblərini izah edin.

2.6. Aromatik karbohidrogenlər

74. C_8H_{10} tərkibli benzol homoloqlarının struktur formullarını yazın və adlandırın.
75. Aşağıdakı aromatik radikalları adlandırın:



76. Aşağıdakı radikalların formullarını yazın:
a) n-tolil, b) o-fenilen, c) benzil.
77. Aromatik sırada elektrofil və nukleofil əvəzetmənin mexanizmini izah edin. Korrelyasiya analizi haqqında anlayış.
78. İstiqamətlənmə qaydası. Polyar effektlər.
79. Sintez yollarını təklif edin.
 $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$
80. İzopropilbenzol və p-metilasetofenonu sulfolaşdırın. Əsasən hansı birləşmə alınır?
81. p-Nitrotoluol, m-ksilol, toluol, m-dinitrobenzol, benzol birləşmələrini nüvədə asan monobromlaşmanın artmasına görə düzün.
82. 0.4 M bromun 0.2 M benzola (katalizator AlBr_3) təsirindən hansı bromtörəməsi alınır?
83. Aşağıdakı çevrilmələri necə aparmaq olar?
asetilen \rightarrow benzol \rightarrow toluol \rightarrow p-metilasetofenon?
84. Difenilin elektrofil əvəzetmə reaksiyalarından əsasən hansı monoəvəzlənmiş izomerlər alınır?
85. Benzilbromid və etilbromiddən ibarət qarışığı natrium ilə işlədikdə hansı maddələr alınır?
86. Məlumdur ki, nitro və amin qrupları oksidləşməyə qarşı aromatik halqanın dayanıqlığına əks təsir göstərir. α -Nitro- və α -aminonaftalinlərin

oksidləşmə reaksiyalarını yazın. NO₂ və NH₂ qruplarının aromatik halqanın oksidləşməyə qarşı davamlığına necə təsir göstərir?

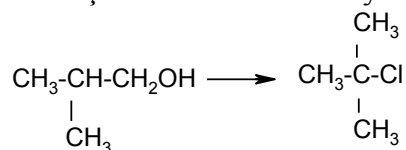
87. Benzol nüvəsi oksidləşməyə necə münasibət göstərir?

3. Halogen törəmələri

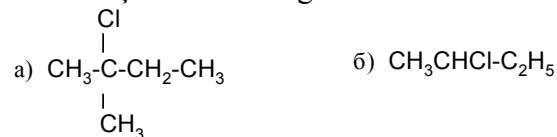
88. Nə üçün alkanların RH homoloji sırasında birləşmələrin R-in artması ilə sıxlığı yüksəlir, alkilhalogenidlərin RX homoloji sırasında isə azalır?

89. Dipol momentlərinin qiymətləri (μ) C₂H₅Br (I) və CH₂=CHBr (II) üçün 1.88 D və 1.40 D təşkil edir. Bu fərq nə ilə əlaqədardır və bu birləşmələrin reaksiyaqabiliyyəti necədir?

90. İzobutil spirtindən üçlübutilxloridin sintez yolunu göstərin:



91. S_N1 mexanizmi ilə hidroliz reaksiyası aşağıda göstərilən maddələrdən hansı üçün daha asan gedir?



92. Benzilxlorid (d=1.09) və benzilidenxloriddən (d=1.25) ibarət olan qarışıqın (d=1.13) tərkibi necədir?

93. Aromatik polixlorotörəmələrə aid olan heksaxlorotrisikloheksanın (B), heksaxloranın (A) və 4,4-dixlorodifeniltrişloretanın (DDT) sintez yollarını və istifadə sahələrini qeyd edin.

94. Propil- və izopropilxloridlərdən hansı S_N2 mexanizmi ilə hidroliz reaksiyası daha asan gedir? İzah edin.

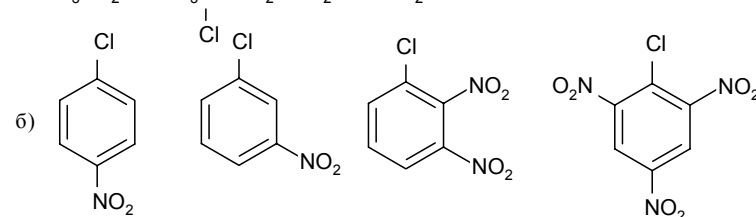
95. Aşağıda göstərilən üzvi birləşmələr nukleofil hücumə məruz qalır. Bu maddələri onların reaksiyaqabiliyyətinin azalması sırası ilə düzün.

a) (C₆H₅)₃CCl b) C₆H₅-CH=CHBr c) n-Cl-C₆H₄-NO₂

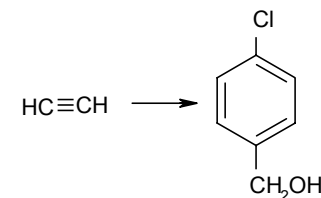
d) CH₂=CH-CH₂Cl e) C₆H₅Cl f) n-ClC₆H₄-NH₂

96. Hər bir sırada hansı birləşmə ən mütəhərrik halogenə malikdir?

a) CH₃CH₂Cl; CH₃-C=CH₂; CH₂=CH-CH₂Cl



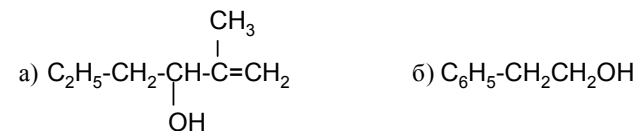
97. Çevrilməni aparın:



98. Aromatik birləşmələrin nüvədə və yaxud yan zəncirdə halogenləşməsinin aparılmasını yadda saxlamaq üçün üç K /KKK/ və üç S (SSS) qanunu tətbiq edilir. Bunları açıqlayın.

4. Hidroksil törəmələri

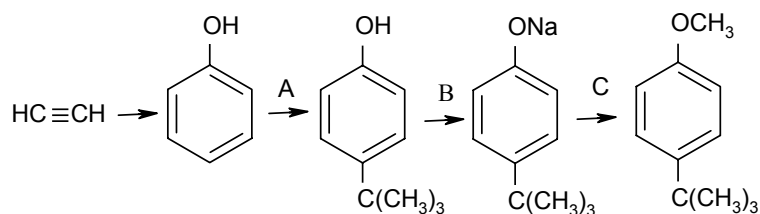
99. Səmərəli və İUPAC nomenklaturası ilə aşağıdakı spirtləri adlandırın:



100. Aşağıdakı spirtlərin struktur formullarını yazın və karbinol nomenklaturası ilə adlandırın:

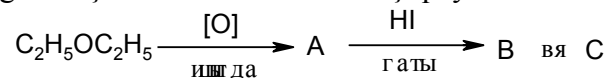
a) 1,3-difenil-2-propanol

- b) 2-fenil-2-butanol
 c) 2,2-dimetil-3-etil-3-heksanol
101. Üçlü spirtin qaynama temperaturu (83°C) birli spirtin qaynama temperaturundan (118°C) yüksəkdir. Bu nə ilə izah olunur?
102. Aşağıdakı spirtləri turşuluğun azalması istiqamətində yerləşdirdikdə siz nəyə əsaslanırsınız?
- a) etil, b) izobutil, c) üçlü amil, d) ikili butil.
103. Metilzobutilkarbinolun turşularla tezləşdirilən dehidratasiya reaksiyası zamanı 4-metil-2-penten alınır. Reaksiyanın sxemini yazın. Dehidratasiyanın istiqamətini hansı qanun tənzimləyir?
104. İzoamil spirti və dimetiletilkrabinol misalında hansı spirtin daha asan oksidləşməyə məruz qaldığını göstərin. Reaksiyaların sxemini yazın.
105. Çevrilmələri aparın:



A, B və C-ni açıqlayın. Bütün birləşmələri adlandırın.

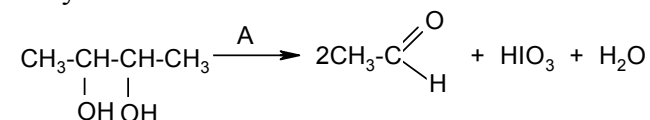
106. Aşağıda göstərilən maddələrdən hansıları dəmir 3-xlorid ilə rəng əmələ gətirir, qələvinin sulu məhlulu və hidrogenhalogenidli turşular ilə reaksiyaya girirlər?
- a) metilfenilkarbinol;
 b) o-krezol;
 c) p-propilfenol;
 ç) benzilkarbinol.
107. Fenol və benzil spirtinin ayrılması sxemini təklif edin.
108. Aşağıdakı çevrilmələrin sxemini açıqlayın:



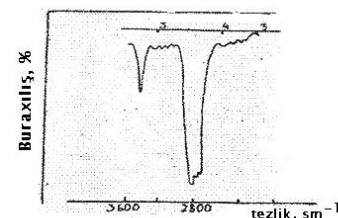
109. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ tərkibli aromatik birləşmədə neçə izomer var (fenol-

lar, spirtlər, efirlər)?

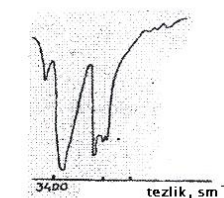
110. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ tərkibli, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ -ya oksidləşən, HBr ilə $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ tərkibli birləşmə əmələ gətirən və dəmir 3-xlorid ilə rəngli reaksiya verməyən üzvi birləşmələrin quruluşunu təyin etmək tələb olunur.
111. A-nı təyin edin.



112. Etanolun İQ spektrində (şəkil 1. qaz halında) 3700 sm^{-1} -də intensiv udulma zolağı müşahidə edilir, etanolun karbon 4-xloridin məhlulunda çəkilən spektrində isə (şəkil 2) 3350 sm^{-1} enli zolaq müşahidə olunur. Bu nə ilə əlaqədardır?



Şəkil 1. Etanol qaz fazasında

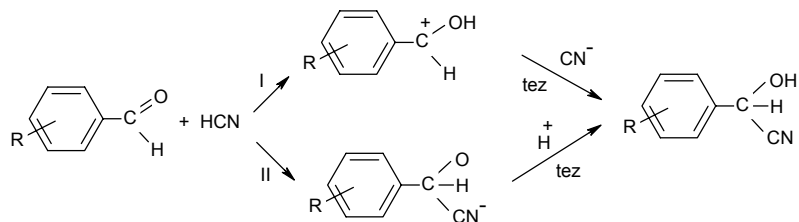


Şəkil 2. Etanol 10% CCl_4 məhlulunda

5. Aldehidlər və ketonlar

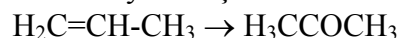
113. Fenil-n-tolilketonun, propandialın və 2,2,4-trimetil-3-pentanonun struktur formulu yazın.
114. İUPAC və səmərəli nomenklatura üzrə aşağıdakı birləşmələri adlandırın:
 a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$, b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$
115. Məlumdur ki, karbonil qrupu olefinlərdə olan ikili əlaqəyə nisbətən daha yüksək polyarlığa malikdir. Bu RMgX ilə reaksiyada özünü necə göstərir?
116. Korrelyasiya tənliyi $\lg K = 0,26 + 2,329 \sigma$ aşağıdakı seriya

kimi olan oksinitrillərin alınması hansı mexanizm ilə gedir (I ya II):



117. Tsiklopentanonu hansı turşudan və hansı şəraitdə almaq olar?

118. Bu reaksiyanı necə həyata keçirmək olar?

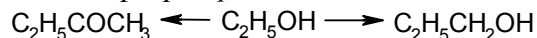


119. Sirkə və yaxud üçxlorsirkə aldehydində karbonil qrupu nukleofil birləşmə reaksiyalarında daha reaksiyaqabildir?

120. Nukleofil birləşmə reaksiyalarında formaldehid, asetaldehid və asetonun reaksiya girmə qabiliyyətini müqayisə edin.

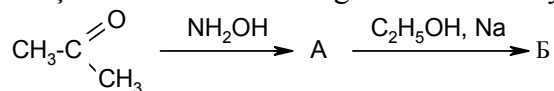
121. HCN-nin propanala nukleofil birləşmə reaksiyasının sxemini yazın.

122. Etanoldan ancaq qeyri-üzvi reagentlərdən istifadə edərək metiletilketon və propil spirti alın:



123. İlkin maddələrin üç növündən istifadə edərək Qrinyar üsulu ilə 3-metil-3-hekspanol alın.

124. Aşağıdakı çevrilmələrin sxeminə görə A və B-ni təyin edin:



125. Kijner reaksiyası ilə metilbutanondan 2-metilbutanı alın.

126. Aldol kondensləşmə şəratində yağ aldehydindən 3-hidroksi-2-etilheksanal alın.

127. Sirkə və benzoy aldehydlərindən hansı aldol kodensləşmə reaksiyasına daxil ola bilər?

128. Nə üçün «gümüş güzgü» reaksiyası ketonlar üçün deyil, aldehydlər üçün xarakterikdir?

129. Kalium-sianatın o-toluil aldehydinə təsirindən alınan birləşmənin struktur formülünü yazın.

130. Bir mərhələdə hansı maddənin oksidləşməsi ilə 1,4-naftoxinonu almaq olar?

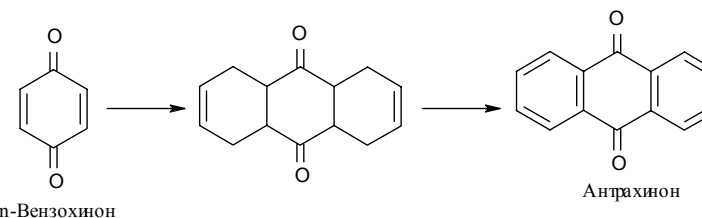
131. Benzoy turşusuna oksidləşən, hidrazin tipli azot əsasları ilə reaksiyaya girən və benzoin kondensləşməsinə daxil olmayan maddəni təyin edin. Onun tərkibi $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ -dur.

132. Metilpropilketon (A) və dietilketon izomerlərini necə fərqləndirmək olar?

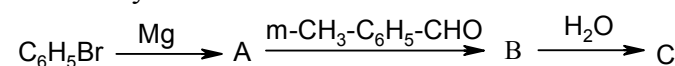
133. Reduksiyaedici istifadə etməyərək benzaldehyddən benzil spirtini necə almaq olar?

134. Benzil spirti və benzoy turşusunun qarışığını necə ayırmaq olar?

135. Çevrilməni həyata keçirin:

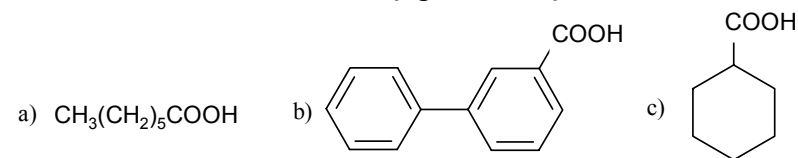


136. Aşağıdakı çevrilmələr sxeminə aralıq və son məhsulların formullarını yazın:



6. Karbon turşuları və onların törəmələri

137. IUPAC nomenklaturası ilə aşağıdakı birləşmələri adlandırın:



Onları başqa çox işlənən nomenklaturalar üzrə də adlandırın, misallar gətirin.

138. Aşağıda IUPAC və səmərəli nomenklatura ilə adlandırılmış turşuların struktur formullarını yazın:

- 1) α -metil- β -propilakril turşusu, 2-metil-heksen-2 turşusu;
- 2) fenilsirkə turşusu, 2-feniletan turşusu;
- 3) butironitril (butan turşusunun nitrili);
- 4) valeroamid (pentan turşusunun amidi).

139. Barbye-Viland üsulundan istifadə edərək ilkin turşudan ümumi halda bir CH_2 qrupu az olan karbon turşusunu alın. Reaksiyanın sxemini yazın.

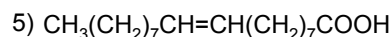
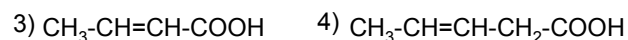
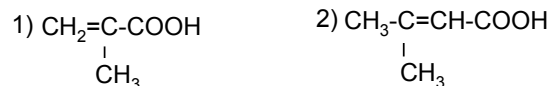
140. Bu çevrilmələri aparın:

- 1) propilen \rightarrow dimetilsirkə turşusu;
- 2) qeyri-simmetrik dimetiletilen \rightarrow trimetilsirkə turşusu;
- 3) 1-buten \rightarrow propion turşusu.

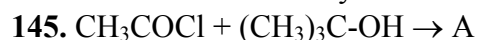
141. Etanolun propion turşusuna çevrilmə yolunu təklif edin.

142. Yod-, flüor-, brom- və xlor-sirkə turşularını turşuluğun artması ilə sıraya düzün.

143. Aşağıda göstərilən turşulardan hansıları üçün trans – və sis – izomerləri mümkündür?



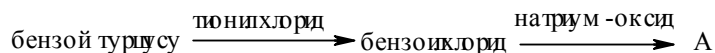
144. Ftal anhidridini sənayedə necə alırlar?



A-nı adlandırın. Nə üçün turşuların xloranhidridləri çox reaksiya-yaqabildirlər?

146. Aromatik karbohidrogendən malein anhidridini alın.

147. Sxemdə A-nı təyin edin:



148. Metanolun karbonilləşməsi ilə sirkə turşusunu alın. Turşuların törəmələrinin qarşılıqlı çevrilmələrinin sxemini yazın.

149. Metilbenzoatın tərkibində O^{18} izotopu olan su ilə hidrolizinin reaksiya sxemini yazın.

150. Turşuların amidlərinin zəif əsasi xassələrə malik olduğunu izah edin. Hansı reaksiya ilə sirkə turşusunun ammonium duzunu sirkə turşusunun amidindən fərqləndirmək olar?

151. Turşuların amidləri susuz mühitdə qüvvətli turşularla özlərini necə aparır?

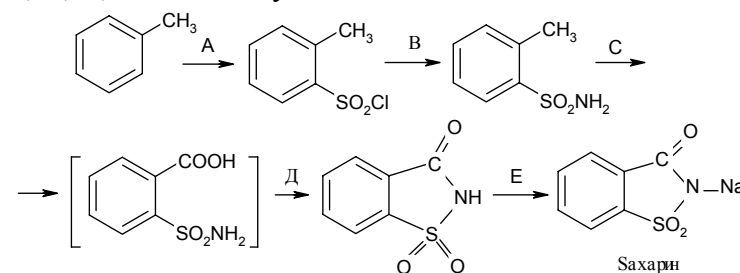
152. Mürəkkəb efirlərin qələvi hidrolizinin reaksiya tənliyini yazın.

153. Qarışıqdan bu maddələri ayırın: benzoy turşusu, benzaldehyd və benzil spirti.

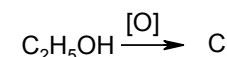
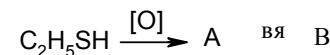
7. Kükürdüzvi birləşmələr

154. β, β' -Dixlordietilsulfid (ipritin) etilen oksiddən sintez yolunu təklif edin.

155. Toluoldan o-sulfobenzoy turşusunun imidini alın (saxarin). A, B, C, D və E-ni təyin edin.

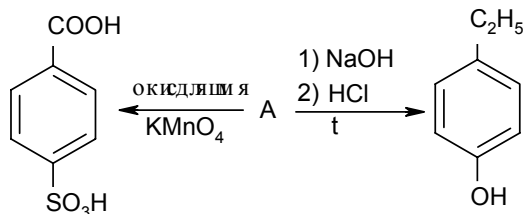


156. Etilmerkaptan və etanolun oksidləşməsindən hansı birləşmələr alınır? Bu oksidləşdiricilərə tiolların və spirtlərin münasibətini müqayisə edin.



157. Alkanların sulfoxlorlaşmasının sxemini yazın.
 158. Benzolun sulfolaşması misalında prosesin sxemini göstərin.

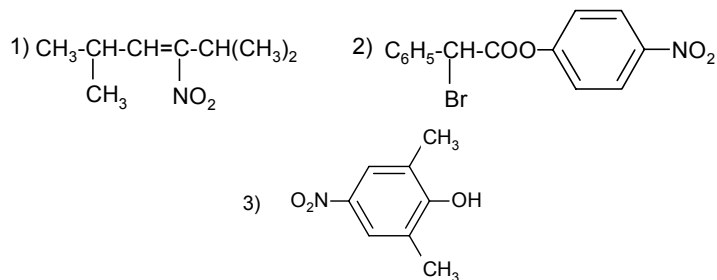
159.



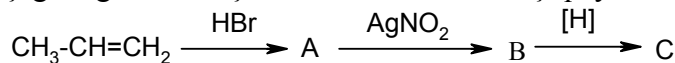
A-nı təyin edin. Onun tərkibi $C_8H_{10}O_3S$ -dir.

8. Nitrobirləşmələr

160. Aşağıdakı birləşmələrə uyğun gələn struktur formullarını yazın:
 1) 2-nitro-1,4-dimetilbenzol; 2) 4-nitro-2,3-dimetilpentan; 3) 4-nitroftal turşusu.
 161. Aşağıda göstərilən struktur formullarını adlandırın:

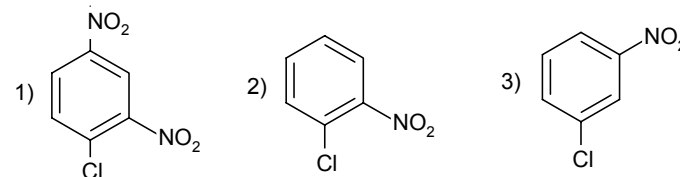


162. Nitro qrupun quruluşunu göstərin. Mezomer quruluş.
 163. Dinitrofenolun neçə izomeri ola bilər? Onların struktur formullarını yazın.
 164. Aşağıda göstərilən çevrilmələrin sxemini açıqlayın:

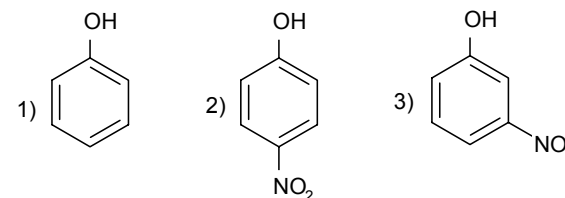


165. Aşağıda göstərilən birləşmələrdən hansının tərkibində S_N

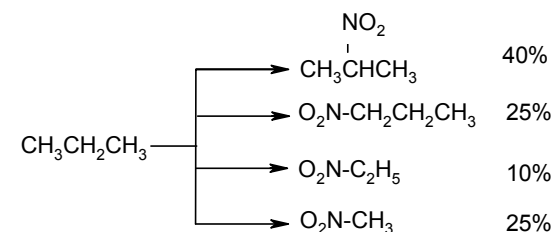
reaksiyalarda daha reaksiyaqabil halogen? Fridel-Kraftsın S_E reaksiyasında nitrobenzol özünü necə aparrır?



166. Bu birləşmələrdən hansı ən yüksək turşuluğa malikdir? Onları adlandırın. Nəyə görə?



167. Hansı reaksiyaların vasitəsilə nitrobirləşmənin və onlara izomer olan nitrit turşusunun efirlərinin quruluşunu təyin etmək olar?
 168. Propanın nitrolaşmasında (qaz halı, $500^\circ C$) aşağıdakı nitrobirləşmələr alınır:

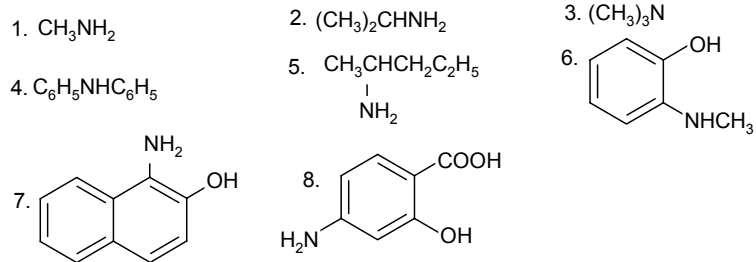


Verilənlərin (şərait və alınmış məhsulların nisbətindən) CH -əlaqələrin reaksiyaqabiliyi haqqında nəticə çıxarın. Prosesin mexanizmi haqqında təsəvvürlər.

169. Toluolun və üçlübutilbenzolun nitrolaşması zamanı o- və p-nitro toluolluğun nisbəti 61:39-dur, üçlübutilbenzolda isə 18:82-dir. Nə üçün?

9. Aminlər

170. Aşağıdakı birləşmələri adlandırın. Bu aminlərdən hansı birli, ikili və üçlüdür?

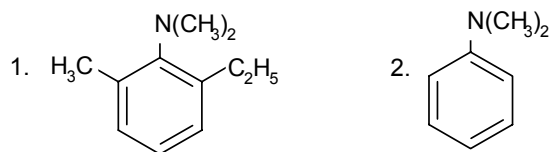


171. Verilmiş aminlərin struktur formullarını yazın:

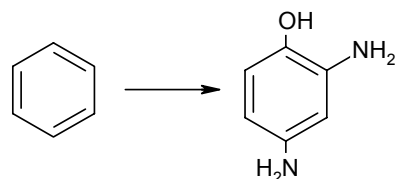
1) 2-amin-3,4-dimetilpentan; 2) tetrametilammoniumxlorid; 3) N,N-dimetil-p-toluidin; 4) 2-aminetanol; 5) 3-aminsikloheksanol.

172. Nitrobirləşmələrdə α -karbon atomunda yerləşən hidrogen atomu aminlərdəkindən daha reaksiyaqabildir. Nə üçün?

173. Nəyə görə amin (1) amin (2)-dən daha yüksək əsaslığa malikdir?



174. Amidolun benzoldan sintez sxemini təklif edin.

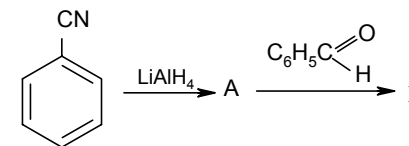


175. Nitrobenzol və anilindən ibarət olan qarışıqı ayırın.

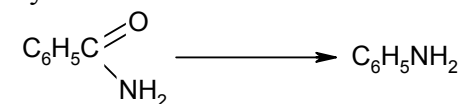
176. Nitrobenzolu anilinə çevirən bir neçə reduksiyaedici təklif edin. Onlar hansı hallarda istifadə edilir.

177. Aşağı temperaturlarda aromatik və alifatik sıranın üçlü aminləri nitrit turşusu ilə necə reaksiyaya girir?

178. Aşağıda göstərilən sxemdə A və B-ni təyin edin:

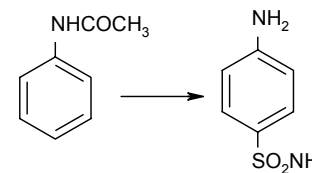


179. Propion turşusunun amidindən etilaminin sintezini təklif edin. Reaksiyanın mexanizmini izah et.



180. Dimetilamin və N-metilanilin nukleofil reaksiyaya olan qabiliyyətini müqayisə edin.

181. Asetaniliddən sulfanil turşusunun amidinin sintez sxemini göstərin.

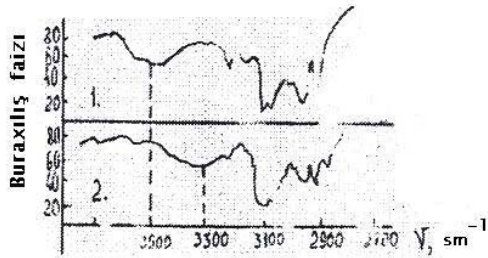
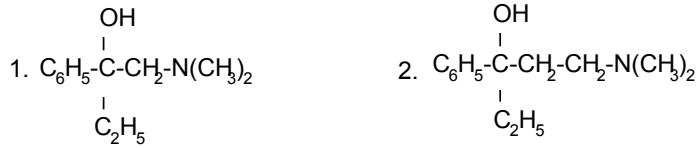


182. Fərqli alkil radikalları ilə bağlı olan üçlü aminlər optiki fəallığı göstərmirlər. Nə üçün?

183. Katalizatorun iştirakı ilə bir çox aldehid və ketonları hidrogen və ammonyakla işlədikdə aminlərə çevrilir. Hansı keton götürmək lazımdır ki, reduksiya aminləşmə reaksiyasının köməyi ilə α -feniletilamin alınsın?

184. Asetamid və metilamidin əsas xassələrini müqayisə edin.

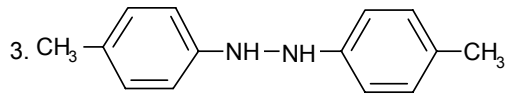
185 (1) və (2) aminspirtlərin İQ-spektrini CCl_4 -ün məhlullarının qatılığını 0.1 M-dan 0.001 M qədər dəyişdirdikdə OH qrupunu xarakterizə edən udulma zolağına xarakterizə edən (1)-3395 cm^{-1} (2)-3220 cm^{-1} kəmiyyətlər əmələ gələn hidrogen əlaqəsi və onun möhkəmliyi azot atomu ilə OH qrupu arasında olan CH_2 qrupların sayından asılıdır (Bax. şəkil 3.). Başqa sözlə, əmələ gələn halqanın böyüklüyündən asılıdır:



Şəkil 3. Aminspirtlərin İQ-spektri

10. Azo- və diazobirləşmələr

186. Aşağıdakı birləşmələri adlandırın:



187. Verilmiş birləşmələrin struktur formullarını yazın:

1) natrium-fenildiazotat; 2) 2,4-dinitrofenildiazonium xlorid. Diazokation haqqında anlayış; 3) azobenzol.

188. Adətən diazotlaşma reaksiyalarını aşağı temperaturda aparırlar. Nə üçün?

189. Diazonium duzları və aromatik aminlər arasında reaksiyalar mineral turşunun çatışmazlığı şəraitində necə gedir? Anilin misalında izah edin.

190. Diazotlaşmanın sonu adətən kalium-yod məhluluna batırıl-

mış kağız ilə təyin edilir. Bu nəyə əsaslanır?

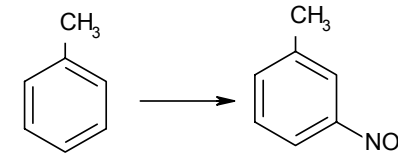
191. Zandmeyer reaksiyasında birvalentli misin rolunu izah edin.

192. Hansı reaksiya diazoniumun aromatik duzları üçün xarakterdir?

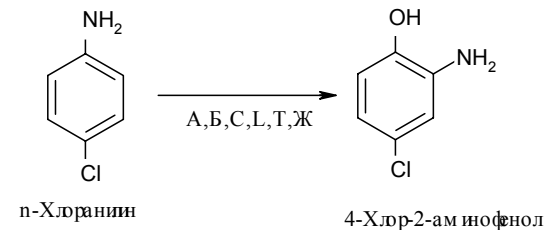
193. Hansı aromatik karbohidrogenlərin törəmələrini diazonium duzlarının azot çıxması ilə gedən reaksiyaların köməyi ilə almaq olar? Diazobirləşmələrin oksidləşməsi, reduksiyası və onların doymamış birləşmələr ilə reaksiyası zamanı hansı birləşmələr alınır?

194. Xlorlu fenildiazoniumun sulu metanol mühitində parçalanmasından fenoldan əlavə fenolun metil efiri, yəni anizol da alınır. Nə üçün?

195. m-Nitrotoluolun toluoldan sintez yolunu göstərin. Reaksiyaların adlarını və sxemlərini yazın.

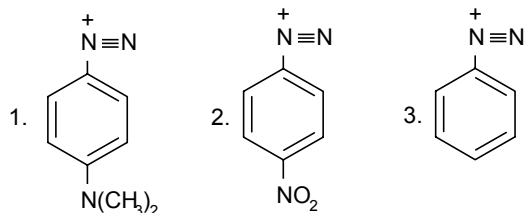


196. Aşağıdakı çevrilmələri həyata keçirin:

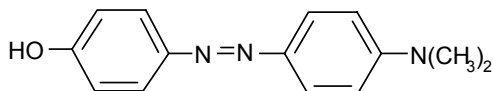


197. p-Nitroanilin (diazo-hissə) və n-fenildiamindən (azo-hissə) alınan azorəngləyicinin formulu yazın. Azobirləşmə reaksiyasının mexanizmini yazın.

198. Aşağıdakı diazo komponentləri azobirləşmə reaksiyalarında aktivliyin azalması sırasında yerləşdirin:



199. Reduksiyalı parçalanma reaksiyasını tətbiq etməklə aşağıdakı azorəngləyicinin quruluşunu təyin edin:



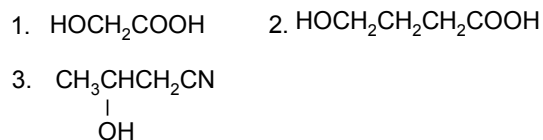
200. Adətən aromatik karbohidrogenlər S_E azobirləşmə reaksiyalarına daxil olurlar. Lakin mezitilən bu reaksiyalarda normal məhsul verir (2,4,6, -trinitrofenildiazonium). Nə üçün?

11. Hidroksi- və ketoturşular

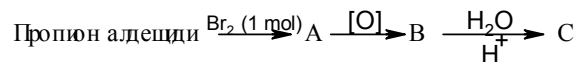
201. Aşağıdakı birləşmələrin struktur formulları yazın:

1) 2-hidroksi-3-metilbutan turşusu; 2) 2-hidroksitsiklopropankarbon turşusu.

202. Adlandırın:

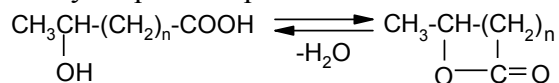


203. Aşağıdakı çevrilmələrin sxemini təklif edin:

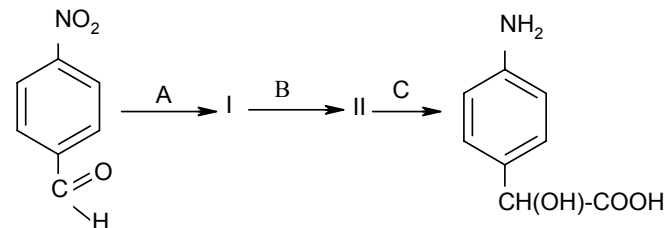


A, B və C-ni açıqlayın.

204. n-nin hansı qiymətində, aşağıdakı sxem üzrə alınmış A laktonu daha dayanıqlı olacaq:



205. Çevrilmələr sxemini açıqlayın. I, II, A, B və C-nin struktur formullarını yazın:

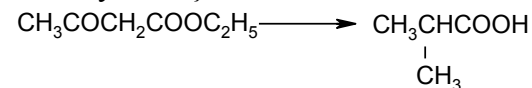


206. 10 q salisil turşusundan hansı miqdarda salisilfenil efiri (salol) alınır. Məlumdur ki, əsas məhsulun çıxımı 94 % təşkil edir.

207. Metilpropionatın mürəkkəb efir kondensləşməsi reaksiyasının sxemini yazın.

208. Mürəkkəb efir kondensləşməsi şəraitində 1-(p-nitrofenil)-1,3-butadionu almaq üçün p-nitrobenzoy turşusunun etil efirinə nə ilə təsir etmək lazımdır?

209. Çevrilməni həyata keçirin:

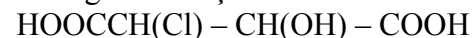


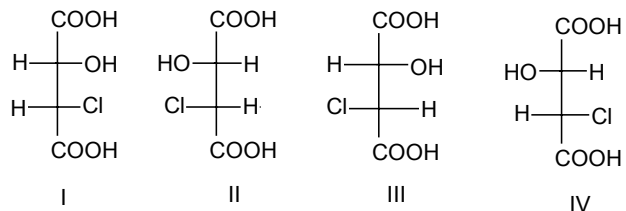
210. Benzilxloridin natrium-asetosirkə turşusuna təsir etdikdə və sonradan alınmış benzilasetosirkə efirinin keto-parçalanmasından hansı birləşmə alınır?

211. Keto-enol tautomeriyasına məruz qala biləcək bir neçə birləşmənin struktur formullarını yazın.

212. Asetosirkə efirinin keto-enol tautomeriyasını vizual olaraq dəmir 3-xlorid və brom ilə reaksiya vasitəsilə müşahidə edirlər. Bu reaksiyaların mənasını izah edin.

213. Aşağıda xloralma turşusunun Fişerin dörd proeksiya və struktur formulu göstərilmişdir:



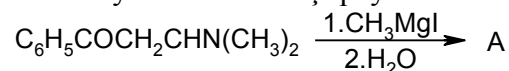


Onların arasında enantiomer və diastereomer cütlərini təyin edin.

12. Aminketonlar, aminspirtlər və aminturşular

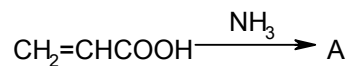
214. Mannix reaksiyası vasitəsilə β -dimetilaminpropiofenonun hidroxloridini (A) alın. Reaksiyanın ehtimal edilən mexanizmini izah edin.

215. Aşağıdakı reaksiya sxemlərini açıqlayın:



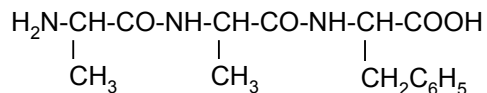
A-nı təyin edin və adlandırın.

216.



A-nı təyin edin. Prosesi analiz edin.

217. Aşağıdakı üçpeptidin hansı aminturşularından ibarət olduğunu təyin edin.

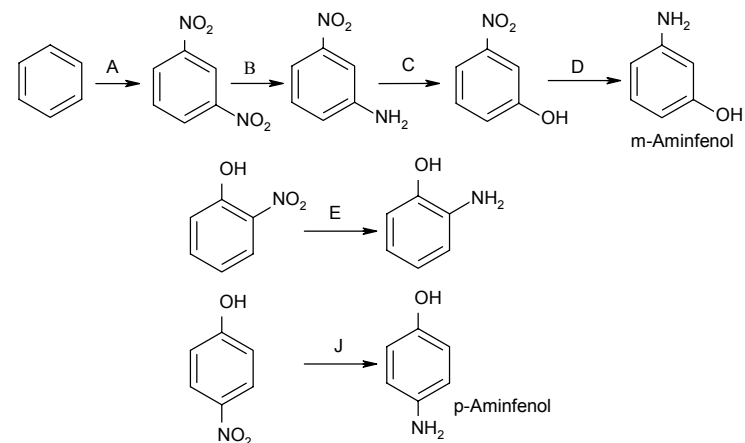


218. Aşağıdakı çevrilmələrin sxemini formullar vasitəsilə ifadə edin və əlavələri edin:



219. p-Nitrotoluoldan p-aminbenzoy turşusunun dietilaminitel-firinin (novokain) alınma üsulunu təklif edin.

220. Aşağıdakı aminfenolun üç izomerini almaq məqsədi daşıyan çevrilmələrin sxemini açıqlayın:



A-J təyin edin.

13. Karbohidratlar

221. İlk dəfə olaraq nə vaxt 16 aldoheksozdan qlükoza alınmışdır $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$? Bu qlükozanın aldehid formulunu təsdiq edən reaksiyaların sxemlərini göstərin.

222. Sağa fırladan təbii qlükozanın fəza quruluşu (Konfigurasiyası) necə təsdiq edilmişdir? Onun proeksiya formulunu yazın və (+), (-) və D,L şərti işarələrin mənasını açıqlayın.

223. Aldozaların, məsələn qlükozanın, hansı xassələrini zəncirvari quruluş ilə izah etmək olmur? Bu ziddiyyəti izah edin. Monosaxaridlərin tsiklik formulları. Tautomerlik. α -D-Qlükozanın asanlaşdırılmış Tollens və Xeuorsa görə tsiklik formullarını göstərin. Piranozaların hansı konformasiyada olduqlarını qeyd edin.

224. Monozaların α - və β -formalarını D-heksozların misallarında göstərin. Anomerlər haqqında anlayış.

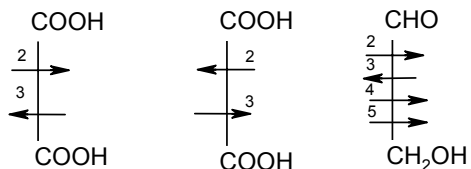
225. R, S-sistemli qeydiyyata əsasən (Kan-İnqold-Preloq) aşağıdakıların proeksiya formullarını yazın:

1) S-etinilüçlübutilkarbinolun; 2) R-1-penten-3-olun.

226. Qliserin aldehidindəki (OH>CHO>CH₂OH>H) asimmetrik

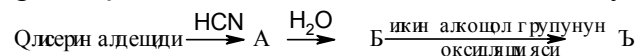
karbon atomu yanında qrupların böyüklüyünü nəzərə alaraq, IUPAC-ın komissiyasında qəbul edilmiş R, S sistemi ilə onun konfigurasiyasını işarə edin.

227. R, S – sisteminə müvafiq olaraq aşağıdakı çaxır turşularını adlandırın:



(+) Чахыр туршусу (-) Чахыр туршусу D-Г глюкоза

228. Aşağıdakı çevrilmələrdə ilkin və son məhsulları təyin edin:

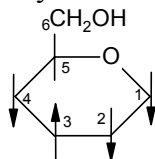


Prosesi analiz edin.

229. α - və β - metil- D – qlikozidlərin formullarını yazın.

230. β -D-fruktofuranozanın (β -D-fruktozanın) tsiklik formulu yazın. Qlikozid hidroksilini və karbon atomlarının nömrələrini qeyd edin.

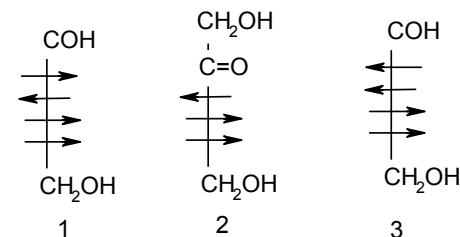
231. Piranozanın bütöv adını yazın:



232. D-(+)-qalaktozanın altıatomlu spirtə qədər reduksiya olunmasının sxemini yazın. Onun optiki aktivliyi olacaqmı?

233. Mineral turşulara münasibətində pentozları heksozlardan necə fərqləndirmək olar?

234. Ozazonu qlükoza (1), fruktoza (2) və mannozadan (3) necə almaq olar. Reaksiyaların sxemini yazın:



Bu zaman eyni, yoxsa fərqli ozazonlar alınır?

235. Mutarotasiya nədir? Onun səbəbini izah edin.

236. Hansı reaksiyaların vasitəsilə maltozanı (A) saxarozadan (B) fərqləndirmək olar? Formulları, adları və disaxaridlərin növlərini qeyd edin.

237. Şəkərbənzəməyən polisaxaridlərdən nişasta və sellülozun quruluşunu yazın.

14. Heterotsikllər

238. Aşağıdakı birləşmələrin quruluş formullarını göstərin:

a) β -metilindol; b) 2-metilxinolin; c) 5-metil-3-vinilpiridin.

239. Furanda, tiofendə, pirrolda, piridində, xinolində və indolda atomların nömrələmə qaydalarını göstərin.

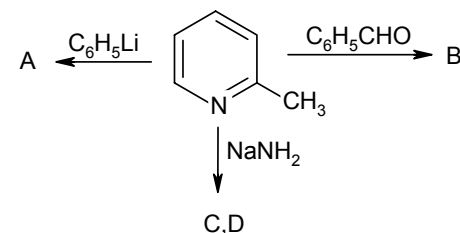
240. Aşağıdakı birləşmələrin formullarını yazın:

a) tetrahidro-5-metil-2-etiltiofen;

b) 5-metilfuran-2-karbon turşusu.

241. Fişer reaksiyası şəraitində fenilhidrazondan və asetonan hansı birləşmə alınır?

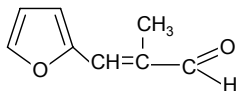
242. Aşağıdakı sxemi açıqlayın:



243. Nəyə görə tiofen, pirrol və furanda elektrofil əvəzlənmə re-

aksiyaları əsasən α -vəziyyətində gedir?

244. Aşağıdakı aldehidi almaq üçün furfurola nə ilə təsir etmək lazımdır?



245. Beşüzvlü heterotsikllərin bir-birinə keçmə şəraitini göstərin (Yuryev reaksiyası).

246. Nə üçün pırrrol əsasi xassələrə malik deyil?

247. Hansı birləşmələri hərdən superaromatik adlandırırlar? Nə üçün? Heterotsiklik birləşmələrdə aromatiklik anlayışı.

248. Tiofen necə alınmışdır?

249. Piridin ($pK_b = 8.96$) trimetilaminə ($pK_b = 4.20$) nisbətən zəif əsasdır. Nə üçün?

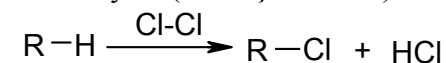
250. Məlum ağrıkəsici preparat olan 4-propioniloksi-1,2,5-trimetil-4-fenilpiperidin hidrogenxlorid duzunun (promedolun), formulunu yazın.

CAVABLAR

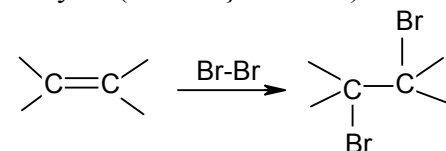
Ümumi suallar

1. Üzvi reaksiyalar müxtəlif cür təsnif edilir: reaksiyanın istiqamətinə görə (1), əlaqələrin dəyişmə xarakterinə görə (2) və ya reaksiya sürətini təyin edən mərhələdə iştirak etmiş molekulların sayına görə (3).

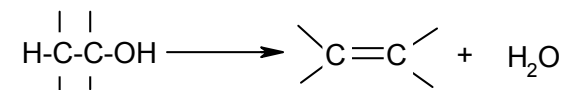
A. Əvəz etmə reaksiyası (S ilə işarə edilir). Məsələn:



Birləşmə reaksiyası (Ad ilə işarə edilir). Məsələn:

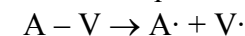


Eliminilləşmə reaksiyası (E ilə işarə edilir). Məsələn:



B. Radikal reaksiyaları.

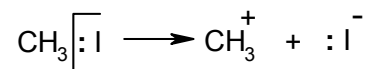
Reaksiya nəticəsində əlaqə simmetrik qırılır (və ya yaranır), yəni, bir qayda olaraq az müddət yaşayan və dimerləşməyə meyilli, cütləşməyən elektronlu aralıq məhsullar əmələ gəlir:



Radikal qırılmaya yüksək temperatur və UB-ışığın təsiri ilə qeyri-polyar və az polyar əlaqələr (C-C, H-H, C-H) məruz qalır. Sərbəst radikallar yüksək reaksiya qabiliyyətinə və yüksək enerjiyə malikdir. Onların iştirakı ilə nəfəsə alma, fotosintez, həmçinin bəzi sənaye prosesləri (yanma, krekinq) və s. baş verir. Belə reaksiyalar təbiətdə, xüsusilə, Günəşdə də geniş yayılmışdır.

Polyar, ion reaksiyalar.

Bu halda əlaqənin qeyri-asimmetrik qırılması və ya əmələ gəlməsi baş verir. Belə qırılmaya asan polyarlaşan və polyar əlaqələr məruz qalar:



Adətən belə reaksiyalarda ionlar iştirak edir ki, bir qayda olaraq, əmələ gələn karbonium ionlarını az müddətdə yaşayan aralıq məhsullar kimi fiksə etmək olur.

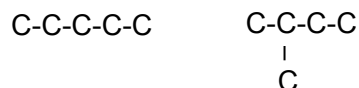
Reaksiyalar nukleofil (N ilə işarə edilir, nucleophil – nüvə ax-taran) və elektrofil (E ilə işarə edilir, electrophil – elektron ax-taran) reaksiyalara ayrılır. Bu reaksiyaların adı şərti olaraq reagentə görə müəyyən edilir. Bu proseslər ilə oksidləşmə-reduksiya proseslərilə ayrılmaz sürətdə bağlıdır.

C. Mono-, bi-, trimolekulyar reaksiyalar.

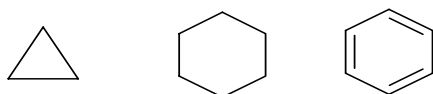
Göstərilən təsnifat üsulları adətən bir-birini tamamlayır. Məsələn, monomolekulyar və ya bimolekulyar eliminləşmə haqqında danışmaq olar (işarə E₁, E₂).

2. Üzvi birləşmələrin təsnifatının əsasını karbon skeleti təşkil edir. Onlar aşağıdakı növlərdə olur:

1) atsiklik (normal və şaxələnmiş)



2) tsiklik



3) heterotsiklik



Bu siniflərə doymuş və doymamış birləşmələr daxildir. Üzvi birləşmələrin siniflərinin sayı olduqca çoxdur və hər zaman artır.

Bu sxemlər atomların fəza yerləşməsini nəzərə almadan onların kimyəvi əlaqələrlə necə birləşməsini göstərir. Belə ki, şaxələnməmiş karbon zənciri əslində ziqzaqvari düzülüb və fəzada müxtəlif üsullarla əyilə bilər. Əksər hallarda üzvi birləşmələr funksional qruplar saxlayırlar (cədvəl 1). Onlar üzvi birləşmələrin hansı sinfə mənsubiyyətini göstərməklə onların kimyəvi davranışında məsuliyyət daşıyır.

Cədvəl 1.

Üzvi birləşmələrin əsas sinifləri və funksional qrupları

Birləşmələrin sinifləri	Funksional qruplar
Halogenli törəmələr	I, Br, Cl, F
Spirtlər	-OH
Fenollar	
Sadə və mürəkkəb efirlər	R-O-R, $\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \\ \text{O-R} \end{array}$
Aldehidlər	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C=O} \end{array}$
Ketonlar	$\begin{array}{c} \text{C=O} \end{array}$
Turşular	$\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Nitrobirləşmələr	-NO ₂
Aminlər	-NH ₂
Diazobirləşmələr	-N ₂ ⁺
Azobirləşmələr	-N=N-
Tiospirtlər (merkaptanlar)	-SH
Sulfoturşular	-SO ₃ H
Metalüzvi birləşmələr	Me-

3. Üzvi birləşmələrin kimyasını öyrəndikdə molekulda atomların qarşılıqlı təsirini nəzərə almaq lazımdır. Bu, ilk dəfə Butlerov (1861) tərəfindən söylənmiş, sonralar isə həmin fikir İngöldun elektron nəzəriyyəsində öz inkişafını tapmışdır.

Polyar (elektron) effektlər induksiya və mezomer effektlərə bölünür.

İnduksiya effekt ($\pm I$) sadə σ -əlaqələrin elektron sıxlığının sürüşməsinə, yəni σ -elektronların yerini dəyişməsinə şərtləndirir.^{*)} Bu effekt σ -əlaqələr sistemində sürətlə azalır və bu zaman elektronun bir atomun elektron təbəqəsindən digərinə keçməsi ilə müşayiət olunmur. Müxtəlif elektromənfiliyə (D.İ.Mendeleyevin cədvəlində soldan sağa və aşağıdan yuxarı istiqamətində artır) malik atomlar arasında σ -əlaqələrin yaranması zamanı molekulda elektron sıxlığı daha elektromənfi atom istiqamətində yerini dəyişir. Bu, molekulun polyarlaşmasına və qismən yüklərin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Molekulların polyarlaşması dipol sisteminin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Polyarlıq təcrübi yolla müəyyən oluna bilər və dipol momenti ilə ifadə olunur μ ^{*)}.

Əksər kimyəvi reaksiyalar üzvi birləşmələrdə olan polyar kovalent əlaqələrin hesabına baş verir. Belə ki, S_N -reaksiyalarında C-İ birləşməsində olan polyar əlaqəyə ($\mu = 1.3 D$) hidrosil ionu asan hücum edir, zəif polyar əlaqə C-H ($\mu = 0.4 D$) həmin şəraitdə dəyilməmiş qalır.

Effektlər ($-I$) və ($+I$) bölünür. Əgər elektron sıxlığının sürüşməsi elektronakseptor əvəzedici (məsələn, CH_3Cl -da xlor

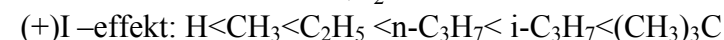
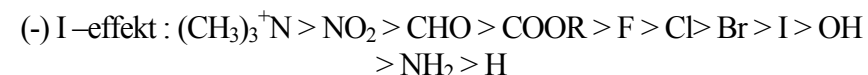
^{*)} μ -дипол моменти, векториал кямиййат, Дебай иля юлчлцлр, $1D=3.34 \cdot 10^{-30}$ кл · м. Ашабыда рабтяляриң , полйарлыбыны характериң аццол шансы моментляри эюстярилмишдир

C-C	= 0
C-H	= 0.4
C-Cl	= 2.3
C=O	= 3.2

Анъаг (Ш-Ш) ейни атомлардан ибарят олан вя йа симметрик молекулларда (ЫШ₃- ЫШ₃) ковалент ялақясинин электрон ытлщйц бярабяр гайдада ики атом арасында бөлщдщрщлщр.

istiqamətində) istiqamətində olursa, bu halda əvəzedici mənfi induksiya ($-I$)-effekti göstərmiş olur.

Əksinə, molekulun elektrodonor qalığı (gösərilən misalda bu CH_3 qrupudur) qonşu karbon atomunda elektron sıxlığını artırarsa belə induksiya effekti müsbət ($+I$) adlanır. I -effektlər additiv olduğundan CF_3 qrupu kimi qruplar yüksək ($-$) I effektə malik olur. Benzol nüvəsində elektrofil əvəzlənməyə I -effektin təsirinə görə əvəzedicilər aşağıdakı sıraya düzülür:



İnduksiya effekti üzvi maddələrə və kimyəvi reaksiyaların istiqamətinə əhəmiyyətli təsir göstərir. Məsələn, halogenəvəzli karbon turşuları sırasında halogenlərin I -effektinin turşuluğa təsirini qeyd edək. Karbon turşularının dissosiasiya sabitinə görə I -effektin gücünü qiymətləndirmək olar.

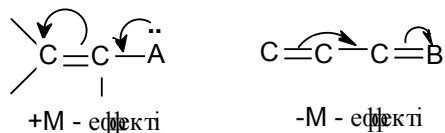
Cədvəl 2-dən görünür ki, halogen atomlarının sayı artdıqca və yoddan broma keçdikcə I -effekti artır, halogenlə karboksil qrupu arasında məsafə artdıqca isə kəskin azalır. Ümumi halda istənilən molekul müsbət yüklü nüvələri və mənfi yüklü elektronların (e^-) uzlaşmasıdır. Onların ağırlıq mərkəzləri qeyri-simmetrik molekularda üst-üstə düşməyə bilər və bir-birindən 1 məsafəsində yerləşir.

Cədvəl 2

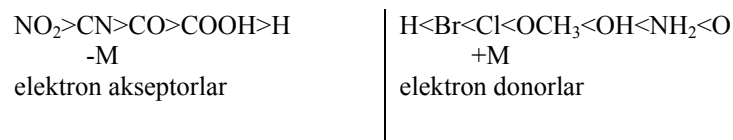
Bəzi üzvi turşularda K_a ^{*)} qiymətləri

Formul	$K_a \cdot 10^5$	Formul	$K_a \cdot 10^5$
CH_3COOH	1.76	$Cl_2CHCOOH$	3320
$I\dot{C}H_2COOH$	75	Cl_3CCOOH	20000
$BrCH_2COOH$	138	$CH_3CHClCOOH$	140
$ClCH_2COOH$	140	$ClCH_2CH_2OOH$	8.5

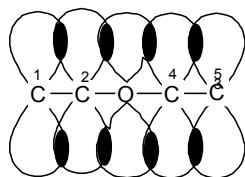
π -Orbitalların iştirakında molekulda elektron sıxlığının yenedən paylanmasına mezomer və ya qoşulma effekt ($\pm M$) adlanır. Əgər əvəzedici qoşulmuş sistemdə elektronu özünə tərəf çəkərsə mezomer effekt mənfi ($-M$), əvəzedici öz elektron cütünü ümumi qoşulma üçün verərsə onda bu, müsbət ($+M$) adlanır:



Mezomer effektin gücünə və işarəsinə görə əvəzedicilər aşağıdakı sıra üzrə yerləşir:

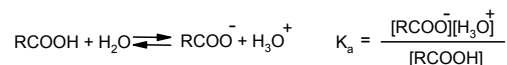


Qoşulmuş sistemlərdə təkcə karbon atomunun elektronları deyil, cüt elektronları ilə N, O, S kimi heteroatomlar da iştirak edir. Bu halda p-cüt elektronları ilə tutulmuş orbitalların qonşu vinil qrupların π -elektronları ilə örtülməsi nəticəsində ümumi qoşulmuş sistem yaranır. Misal kimi divinil efiri molekulunda ümumi qoşulmuş sistemi göstərmək olar (şəkil 1).



Şəkil 1.

^{*)} Сулу м яшуларда таразлы м төвүддүр:



вя турдуларж эцгыңг гйм ялнндим як цчнддр. Бир гайда оларг бу кям ийят ваңддян кинкдр. Она эңря дя рашатың пчнн $\text{p}K_a = -\lg K_a$ кям ийяндян испяда едряр. Бренстедя эңря $\text{p}K_a$ ня гядяр кинкдрся, таразлы бир о гядяр чох олур.

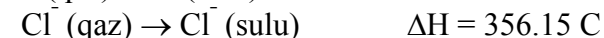
4. Reagentlərin elektron cütünün elektrofil karbon atomuna təsiretmə qabiliyyətinə nukleofillik deyilir. Reagentin bu xassəsi həmişə əsaslıqla paralel olaraq dəyişmir.

Paralelliyin olmaması misalını göstərək. Zəif əsas-yod anionu ($K_B^{*}) < 10^{-22}$) (CH_3Br suda $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiyası müqayisədə) güclü nukleofildir. Adətən nukleofillik və əsaslıqla paralel dəyişir.

Məsələn, güclü əsas (məsələn, OH^-), həmçinin effektiv nukleofildir. Nukleofilin sabit qatılıqında 50% CH_3Br -un reaksiyaya girməsi üçün lazım olan vaxtın (0,01 saat) az olmasında müşahidə olunur.

Halogen ionlarının nukleofilliyi aşağıdakı kimi dəyişir: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. Bu sıra onların əsaslıq sırasının əksidir: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Ehtimal edilir ki, bu, solvatasıya ilə əlaqəlidir. Karbon atomuna nukleofil həmlə zamanı ion həlledici molekulardan azad olunmalıdır, deməli bu proses böyük həcmli ion üçün daha əlverişlidir. Buna görə də suda I^- daha reaksiya qabiliyyətlidir, nəinki Cl^- . Bu, həmçinin ionların solvatasıya enerjisinin ölçüsündən də görünür:



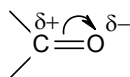
(Daha ətraflı Dj.Roberts, M.Kasserio. Osnovi orqanicheskoj ximii.

Mir. M., 1968. t. I, 272 s).

5. Üzvi birləşmələrin reaksiya qabiliyyəti, əsasən, elektronların paylanmasından, mütəhərrikiyindən asılıdır və əlaqələrin polyarlaşması və polyarlıqlığı ilə şərtlənir. Əgər əlaqənin bir tərəfi mənfi, o biri tərəfi isə müsbətdirsə, əlaqə polyardır.

Elektromənfiliyi ilə bir-birindən fərqlənən atomların əmələ gətirdiyi əlaqəyə polyar kovalent əlaqə deyilir. Polyarlıq statik halda olan əlaqəyə aiddir və aşağıdakı kimi göstərilir:

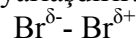
^{*)} K_B – ясагы сабит ясагы эцгыңг юңсиддр. Турлу шалыда K_a олан ким и Бренстед нязярийясыня эңря протон гябуледян бирин м яляр ясалярддр. Бу нязярийяя ясагың Г ясаг, НІ ия бу ясагың г ошул ушыасыңсаб етм як олур.



Molekul o halda polyar olur ki, onda olan əlaqələrin hamısı polyar olsun və mənfi yüklü mərkəz müsbət yüklü mərkəzlə uyğun gəlməsin. Belə molekul dipol momentinə μ malikdir. μ kəmiyyəti molekulların nisbi polyarlığının ölçüsüdür. Məsələn:

molekullar	HF	CH ₃ Cl	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NO ₂
μ	1.75	1.86	1.53	3.95

Başqa molekulun təsirindən bir molekulda elektron paylaşmasının dəyişilməsi polyarlaşma adlanır. Məsələn, alkenin ikiqat əlaqəsi brom molekulunu polyarlaşdırır:



Başqa sözlə, üzvi molekullar üçün polyarlığa meyillilik, yəni həmlə edən reagentin yaxınlaşmasından əlaqənin polyarlığının artması xarakterdir. Əlaqəni əmələ gətirən atomların elektron buludunun həcmi və mütəhərlikliyi çox olduqca əlaqənin polyarlaşmağa meyilliyi də çox olur. Qarşılıqlı təsirdə olan molekullar sabit dipola malik olmadıqları halda, maddəni elektrik sahəsinin təsiri ilə polyarlaşdırmaq olar. Sahə ilə induksiya olunmuş polyarlaşma molekulun polyarlığa meyilliliyinin ölçüsüdür.

Atomların polyarlaşması zəif əlaqəli valent elektronlarının yerdəyişməsi hesabına yaranır. Kimyəvi əlaqəni əmələ gətirən elektronların baş kvant ədədi nə qədər böyük olarsa, əlaqənin polyarlığa meyilliyi də bir o qədər böyük olur. Doymamış, xüsusilə, qoşulmuş doymamış sistemlər doymuşlara nisbətən daha asan deformasiya olunur.

Şüasındırma əmsalı (n_D^T) polyarlaşma qabiliyyəti ilə bilavasitə bağlı olan fiziki xassədir. Şüasındırma əmsalının böyük qiyməti polyarlaşmanın asan olmasını göstərir. Məsələn, 20°C-də su, benzol və nitrobenzol üçün n_D^T uyğun olaraq 1.3330, 1.5017 və 1.5529 bərabərdir. Əlaqənin polyarlaşması molekulun polyarlığına

nisbətən onun reaksiyagirmə qabiliyyətini daha artıq dərəcədə təyin edir. Bunu alkilhalogenid sırasında polyarlıq və polyarlaşmanın analizi misalında göstərmək olar (cədvəl 3).

Cədvəl 3.

Kovalent əlaqələrin polyarlığı və polyarlaşması

Əlaqənin növü	Uzunluq, nm	Polyarlıq, D	Polyarlaşma, sm ³
C-İ	0.212	1.3	14.6
C-Br	0.191	1.4	9.4
C-Cl	0.176	1.5	6.5
C-F	0.140	1.4	1.4

Cədvəldən görüldüyü kimi, karbon-halogen əlaqəsinin polyarlığı təqribən eynidir, karbon-yod əlaqəsinin polyarlaşması isə kəskin (karbon-yodda karbon-flüora nisbətən 10 dəfə çoxdur) artır. Alkilyodidlərin S_N-reaksiyalarında yüksək reaksiyagirmə qabiliyyəti məhz bununla izah olunur.

6. Müasir elm inkişaf etdikcə kimyəvi əlaqə üçün bəzi xüsusiyyətləri təyin etmək olur: əlaqənin uzunluğu, valent bucağı (həndəsi parametrlər), polyarlıq və polyarlaşma (bax: cavab 5).

Əlaqənin uzunluğu (bir qayda olaraq, 0,1-0,2 nm^{*}) həddindədir) atomların təbiətindən, onlar arasında olan məsafədən və əlaqənin növündən (təqat, ikiqat və ya üçqat) asılıdır.

Valent bucağı çoxvalentli atomla əmələ gələn əlaqələrin istiqamətləri arasında olan bucaqdır. Karbon atomunun valent bucağı onun hibridləşmə növündən (sp³, sp², sp), yəni onun valent halından asılıdır.

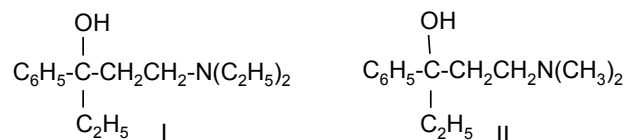
Molekulların həndəsi parametrləri rentgen və elektronografik metodlar vasitəsilə təyin olunur. Bu metodlar valent bucaqlarının və atomlar arasındakı məsafəni hesablamağa imkan verən tədqiq olunan maddədən rentgen şüası və ya elektronlar keçdikdə yaranan difraksiyaya əsaslanır^{*}).

^{*}) нм (наном етр = 10⁻⁹м)

Göstərilmiş xüsusiyyətlərdən başqa əlaqənin möhkəmliyini, başqa sözlə, əlaqə enerjisini bilmək vacibdir. Bu, kovalent əlaqəsi əmələ gələn zaman ayrılan enerji və əlaqənin möhkəmliyini xarakterizə edir. Əlaqə enerjisi nə qədər çoxdursa, bu əlaqə bir o qədər möhkəmdir. Əlaqə enerjisi termokimyəvi üsullarla kalorimetrdə yanma istiliyinin tədqiqi ilə təyin edilir.

Adətən bu göstəriciləri yanma istiliyi, başqa sözlə, üzvi maddələrin onları təşkil edən elementlərin oksidlərinə qədər (CO₂, H₂O, SO₂) tam yanması zamanı ayrılan istilik şəklində alırlar; azot və brom sərbəst halda, xlor isə hidrogen-xlorid əmələ gətirir.

7. Fəza effektləri molekulun həndəsi quruluşu ilə təyin edilir. Belə halda molekulun reaksiyaya girən tərəfində (substrat) reagentin reaksiya mərkəzinə yaxınlaşması həmin mərkəzi əhatə edən qrupları çətinləşdirir. Belə ki, aseton fenilhidrazonun əmələ gəlmə nisbi sürəti metilüçlübutilketon fenilhidrazonundan 50 dəfə çoxdur; metanol üçlübutil spirtinə nisbətən 100 dəfə tez asilləşir; 1-dietilamin-3-fenil-pentanol(I), üçlü aminspirtindən mürəkkəb efirlər almaq ümumiyyətlə, mümkün olmamışdı, lakin onun dimetilaminli analoqu (II) müxtəlif mürəkkəb efirlər əmələ gətirməklə asilləşir (Daha geniş: JOX., 1955. t.25, s. 1537).

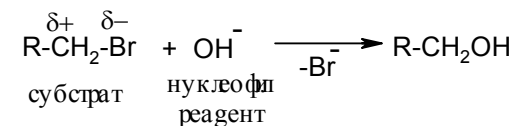


8. Atom və molekulların kimyəvi vəziyyəti əsasən onların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir qabiliyyəti ilə izah olunur. Adətən adi hallarda qarşılıqlı təsir zamanı əsas rolu reaksiyaya girmiş atomların xarici qatın valent elektronları oynayır. Atom or-

^{*)} ЮНМ Я ДЯГ И ЛЙИ- ±0.0001-0.001 нм

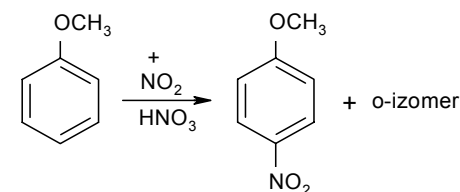
bitallarının qarşılıqlı təsiri zamanı onları birləşdirən molekulyar orbital yaranır, bunu da kimyəvi əlaqənin əmələ gəlməsi və minimal daxili enerji ilə sabit molekulun alınmasını hesab etmək olar. Reaksiyaya girən molekularda elektronların paylanması kimyəvi reaksiyanın istiqamətini şərtləndirir. Beləliklə, kimyəvi prosesin hərəkət qüvvəsi müxtəlif faktorların cəmindən: elektron sıxlığının paylanmasından, minimum potensial enerjiyə malik daha dayanıqlı sistemin və yeni əlaqənin əmələ gəlməsindən asılıdır (Daha geniş Беккер «Ведение в электронную теорию органических соединений» М. Мир, 1977).

9. Adətən reaksiyada iştirak edən daha mürəkkəb üzvi birləşmə substrat, digər komponent isə reagent adlanır. Müvafiq olaraq, reaksiya reagentə görə adlandırılır. Məsələn:



Bu nuklefil əvəzləmə reaksiyasıdır.

Elektrofil reaksiyaya anizolun nitrolaşmasını misal göstərmək olar:

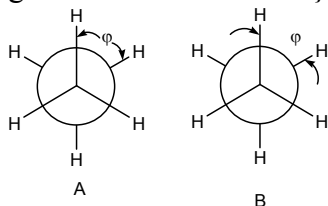


Nukleofil və elektrofil reaksiyalar heterolitik reaksiyalardır.

10. Təqat əlaqə ətrafında fırlanma yolu ilə bir-birinə keçən molekulun müxtəlif həndəsi formaları konformasiya və ya dönmə izomerləri adlanır.

Temperatur artdıqca molekulun \bar{I} qatılığı azalır və dipol momenti artır (μ , bax: 12). Bu ləngidilmiş konformasiyası olan molekulun I

payı azalır ($\mu=0$). Konformasiya tarazlığı II və III formalar alınması istiqamətinə yerini dəyişir, qaz halında olan 1,2-dixloretan konformerlər qarışığından ibarətdir: 32°C $\mu = 1.12$ D, lakin 270°C $\mu = 1.5$ D. Uzun müddət hesab olunurdu ki, təqat əlaqə ətrafında fırlanma sərbəstdir (Vant-Hoff). Sonralar müəyyən edilmişdir ki (1936), fırlanma çətinləşir və σ - əlaqə ətrafında çevrilmə nəticəsində molekul az enerjiyə malik olan daha əlverişli forma alır. Məsələn, etan molekulunda örtülmüş konformasiyada H-atomları arasında olan məsafə minimum qiymət alır, ləngidilmiş konformasiyada isə həmin məsafə maksimum olur. Buna görə də, örtülmüş konformasiyada potensial itələmə enerjisi daha çoxdur və həmin forma energetik cəhətdən az əlverişlidir.



Atomun iki konformasiyası üçün Nyumen formulu:

A- ləngidilmiş (daha əlverişli); B-örtülmüş.

Onları davamlı izomer şəklində ayırmaq (konformerlər) mümkün deyil, çünki enerji fərqi azdır, cəmi 12 kJ/mol-dur. Müqayisə üçün qeyd edək ki, olefinlərdə *cis*- və *trans*- izomerlərinin olması molekul fraqmentinin ikiqat əlaqə ətrafında fırlanması ilə bağlıdır, bu izomerlərin bir-birinə keçməsi üçün də təxminən 250 kJ/mol enerjinin sərf olunması tələb olunur. Beləliklə, molekulların sərbəst fırlanma və əyilmə hesabına bir-birinə keçən energetik cəhətdən müxtəlif formalarına konformasiya və ya dönmə izomerləri deyilir.

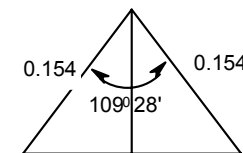
Mürəkkəb molekulların çox sayda konformerləri ola bilər, onlardan ilk növbədə ən əlverişliləri reallaşır.

Üzvi maddələrin əksəriyyəti minimum daxili enerjiyə malik birləşmələrin tarazlıqda üstünlük təşkil etdiyi konformerlər qarışığından ibarətdir. Üzvi maddələrin bir çox kimyəvi və fiziki xassələri onlarda hansı konformasiyaların üstünlük təşkil et-

məsindən asılıdır. Konformasiya təsəvvürləri baxımından kimyəvi proseslərin tədqiqi inkişafında PMR-metodunun vacib rol oynadığı konformasiya analizi anlayışı altında birləşdirilir (bax: «Стереохимия», Потапов В.М., М., Химия, 1976).

11. Alkanlarda karbon atomu sp^3 -valent halındadır, yəni kimyəvi əlaqənin əmələ gəlməsi zamanı atom orbitalları hibridləşmə orbitalları ilə əvəz olunur. Onların elektron buludu isə düzgün teraedrin təpə nöqtələrinə istiqamətlənmiş $109^\circ28'$ bucaq altında yönlənən ox ətrafında cəmlənir. Məsələn şərtindən belə nəticəyə gəlmək olur ki, əmələ gəlmiş bərabərtərəfli üçbucağın r -in minimal məsafəsi

$$r = 2 \cdot 0.154 \cdot \sin \frac{109^\circ 28'}{2} = 2 \cdot 0.154 \cdot 0.8165 = 0.254 \text{ nm olacaqdır.}$$



12. $\mu = el$, e -elektronun yükü
 l -ionlar arasında olan məsafə.

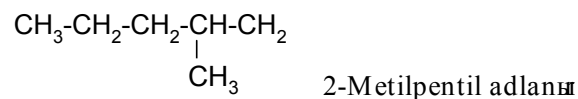
$$\text{Nisbi yük } q = \frac{1.04}{1.28 \cdot 4.803} = 0.17$$

2. Karbohidrogenlər

2.1 Alkanlar

13. a) 2,4-dimetil-3-propilheksan: propilizopropilikilibutilmetan (səmərəli nomenklaturaya görə);
b) 2,5-dimetil-3-etilheksan; etilizopropilizobutilmetan (səmərəli nomenklaturaya görə);
c) 3,3,6-trimetil-4-propil-5-izobutilnonan;
d) 1,1,3-trimetilbutil;
e) 1-metil-1-etil-3-izopropilpentil.

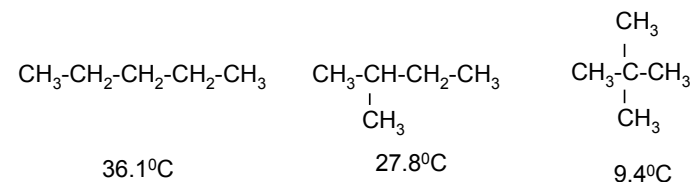
Üzvi birləşmələrin şaxələnməmiş birvalentli radikallar üzrə IUPAC nomenklaturası ilə adlandırılma qaydalarını yada salaq. Onları adlandırmaq üçün, sərbəst valentli karbon atomundan başlayaraq ən uzun zəncir seçilir və şaxələnməmiş yan zəncirdə olan radikal əlavə olunur. Məsələn:



14. a) və d); b) c) və e).

15. Şaxələnməmiş alkanların qaynama temperaturu normal alkanlarınkindən aşağıdır və karbon zənciri daha çox şaxələndikcə temperatur azalır.

Ərimə temperaturu isə maksimum şaxələnməmiş karbon zəncirli izomerlərdə daha yüksəkdir. Məsələn, bunu pentanın üç izomerlərinin qaynama temperaturlarının müqayisəsindən görmək olar:



Əksinə, maksimum şaxələnməmiş karbon zənciri olan izomerlər yüksək qaynama temperaturlarına malikdirlər. Belə ki, bütün oktanlardan ancaq heksametiletan $[(\text{CH}_3)_3\text{C-C}(\text{CH}_3)_3]$ bərk maddədir ($T_q=104^\circ\text{C}$ ilk bərk alkandır). Bu qanunauyğunluğu aşağıdakı kimi izah etmək olar. Məlumdur ki, ayrı-ayrı molekulların atomları arasında yaranan Van-Der-Vals gücü mayenin qaza çevrilməsinə mane olur. Buna görə də, molekulda atomların sayı artdıqca maddənin qaynama temperaturu artır və bəllidir ki, homoloji cərgədə qaynama temperaturu mütənasib artmalıdır. n-Pentanın və neopentanın ($T_q=36^\circ\text{C}$ və $9,5^\circ\text{C}$ uyğun olaraq) molekulları arasında qarşılıqlı təsir qüvvəsinin müqayisəsi göstərir ki, bu qüvvə normal alkanda daha böyükdür, nəinki şaxələnməmişdə. Çünki, neopentan molekulunda olan mərkəzi atom ümumiyyətlə qarşılıqlı təsirdən kənar olmuşdur.

Qaynama temperaturuna gəlincə, burada əsas amil kristal qəfəsdə molekulların yerləşmə sıxlığıdır. Onun kristalda yerləşməsi nə qədər sıx olarsa, molekul simmetrik və nəticədə ərimə temperaturu bir o qədər yüksək olur. Belə ki, n-pentanın $T_s=-132^\circ\text{C}$, neopentanın isə $T_s=-20^\circ\text{C}$ -dir.

16. CD_4

17. A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgCl}$; B) C_2H_6 (+ MgClOH)

18. Etil- və izopropilyodid qarışığı istifadə etmək lazımdır:
a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ və $\text{CH}_3\text{CHJCH}_3$ qarışığı;
v) $\text{CH}_3\text{CHJCH}_3$

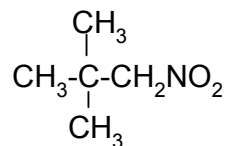
19. $\text{C}_{10}\text{H}_{12} + 31\text{CuO} \rightarrow 10\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O} + 31\text{Cu}$

Molyar kütlə: $C_{10}H_{22}=142.3$; $CO_2=44$; $H_2O=18$;

$$m(CO_2) = \frac{0.2840}{142.3} \cdot 10 \cdot 40 = 0.87q$$

$$m(H_2O) = \frac{0.2840}{142.3} \cdot 11 \cdot 18 = 0.39q$$

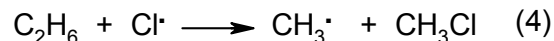
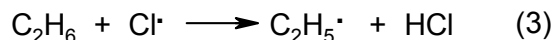
20.



1-Nitro-2,2-dimetilpropan

İlkin alkanı sintez etmək üçün metilyodid və üçlübutilyodid-dən istifadə etmək lazımdır.

21. (1) və (2) reaksiyaları mürəkkəbdir, öz mexanizminə görə çox mərhələli reaksiyalara aiddir. Xlorlaşma reaksiyasının üstünlük istiqaməti (3) və (4) energetik mərhələlər ilə təyin edilir:



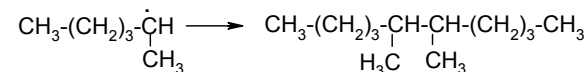
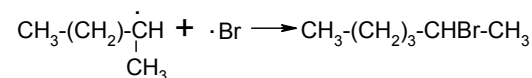
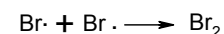
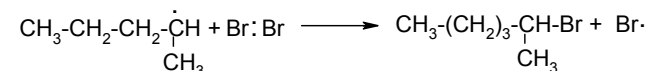
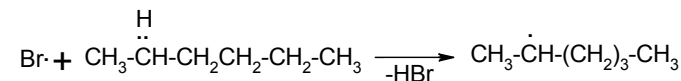
(3) və (4) mərhələlərin istilik effektləri:

$$Q_3=16.7 \text{ kC/mol}, Q_4=12.57 \text{ kC/mol}$$

Polyani-Semenovun empirik qaydasına müvafiq (prosesin istilik effekti və aktivləşmə enerjisi arasında olan xətti asılılıq haqqında) olaraq eyni tipli elementar reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri hesablanmışdır. (3) mərhələsinin Arreniusa görə sürəti

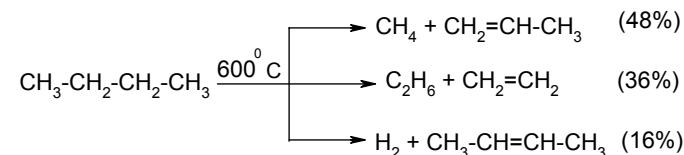
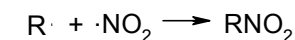
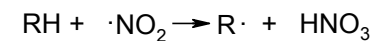
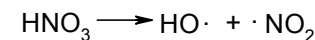
25^0C -də 250 dəfə, $500^0C^*)$ -də isə 8 dəfə (4) mərhələsinin sürətindən çoxdur.

22.



зягырин грым асы

23. Aşağıdakı sxem üzrə alınan $NO_2\cdot$ göstərilən sərbəst radikal reaksiyanı inisiyatlaşdırır:



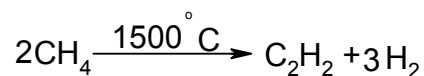
24.

*) Реакция сдвигается в сторону образования свободных радикалов Арениуса в зависимости от температуры (Бах: А.Днепровский, Т.Темникова «Теоретические основы органической химии», Л. «Химия», 1979, 173, 213, 223, 451 с.)

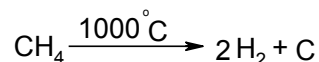
Krekinq qazları adətən xammalın 25%-ni təşkil edir və C₂-C₄ olefinlərlə zəngin olurlar. Krekinq benzinlərinin tərkibində çoxlu kiçikmolekullu olefinlər olur. Krekinq mexanizmi (ingiliscə crack-parçalanma deməkdir) alkanların homolitik parçalanması hesabına baş verir. 400-700⁰C-də karbon-karbon əlaqəsinin ilkin qırılması nəticəsində sərbəst radikallar əmələ gəlir (CH₃·, RCH₂·). Onlar yüksəkmolekullu parafinə hücum edir və nəticədə zəncirin axırından aralı üçlü və ya ikili karbon atomunun hidrogenini qoparır. Sonra cütləşməmiş elektrondaşıyan isə karbon atomunun β-vəziyyətində molekulun qırılması baş verir. Çoxsaylı β-parçalanmadan olefinlər, kiçikmolekullu alkanlar və hidrogenin alınmasına gətirib çıxarır.

25. Metan təbii qazın əsas tərkib hissəsidir və sənaye miqyasında geniş tətbiq olunur. Metanın kimyəvi emalından alınan məhsullar:

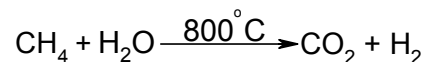
a) C₂H₂ alınması:



b) dudanın alınması:



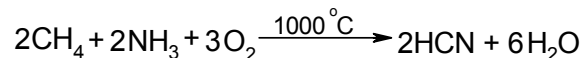
c) CO₂ alınması (benzin, metanol və s. üçün xammal)



d) katalizator iştirakı ilə metanın hava ilə oksidləşməsindən metanolun, qarışıq aldehydinin və qarışıq turşusunun alınması.

e) metanın xlorlaşması ilə mono- və polihalogen əvəzlilərin alınması.

ç) oksigen iştirakı ilə metan və ammonyak qarışığının pirolizindən hidrogen sianidin alınması:



2.2 Tsikloalkanlar

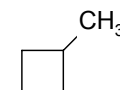
26. a) C_nH_{2n}

b) sp³-hibridləşmə

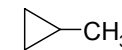
27.



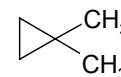
Tsiklopentan



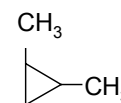
Metiltsiklobutan



Metiltsiklopropan



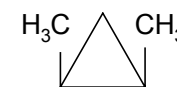
1,1-Dimetiltsiklopropan



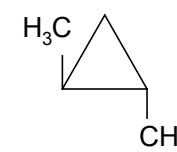
1,2-Dimetiltsiklopropan

Struktur izomerlik tsiklin, yan zəncirin ölçüləri, quruluşu və onların vəziyyəti ilə müəyyən olunur.

28. Həndəsi izomerlik halqanın karbon-karbon əlaqəsi ətrafında fırlanmasının olmaması ilə şərtləşir.

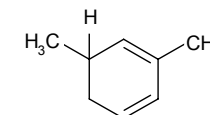


a) sis-izomer



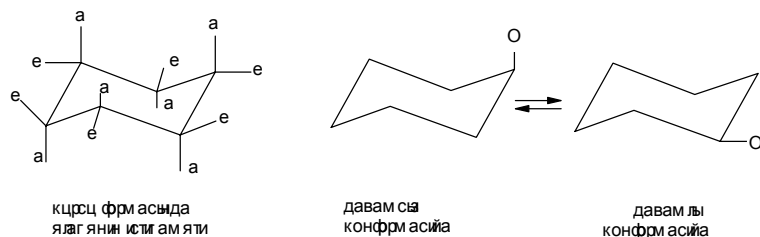
b) trans-izomer

29. 2,6-Dimetiltsikloheksa-1,3-dienin quruluş formulu aşağıdakı kimidir:



30. Bu əlaqələr 2 tipə bölünür: aksial (a) və ekvatorial (e). Aksial əlaqələr halqaya perpendikulyar olaraq istiqamətlidir, ekvatorial isə halqanın perifersiyasında yerləşir. Əvəzedicinin ek-

vatorial vəziyyəti aksial vəziyyətdən daha əlverişlidir, başqa sözlə, fəza çətinliyi azdır. Tsikloheksan halqası üçün 2 konformasiya mövcuddur: “vanna” və “kürsü”. Fiziki üsullarla sübut edilmişdir ki, tsikloheksan 99% tarazlıq qarışığı təşkil edən “kürsü” konformasiyasında olur. Aksial formanın enerji ehtiyatı çoxdur, ona görə də onun mövcudluğu az ehtimallıdır.



(Ətraflı bax: Dj.Roberts, M.Kaserio. Orqaniceskoy ximii, M. 1978, t. I, s. 104).

31. Molekulda olan gərginlik adətən onun həndəsi quruluşunun dəyişməsi ilə əlaqəlidir:

1) valent bucağının deformasiyası, bu zaman əmələ gələn Bayer gərginliyi bucağın kvadratik kənara çıxması ilə düz mütənasibdir;

2) əlaqənin dartılması və yığılması;

3) molekulda etan fraqmentinin az əlverişli örtülmüş konformasiyasının qapanması pitser və ya torsion gərginliyi, yəni daha əlverişli «ləngidilmiş» konformasiyadan kənara çıxması ilə bağlı gərginlik. Müstəvi tsikllərdə hidrogen atomları və ya onları əvəzədən qruplar az sərfəli «ləngidilmiş» konformasiyada olmalıdırlar.

Torsion enerjisi etanda karbon-karbon əlaqəsi ətrafında fırlanmasına lazım olan enerjidir.

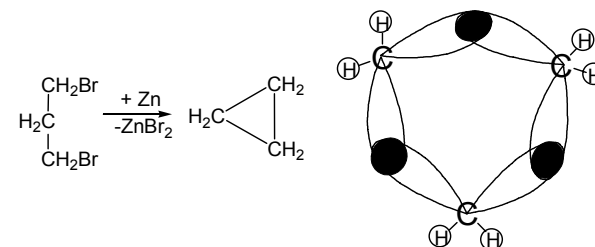
4) Əlaqəli olmayan atomların güclü fəza yaxınlaşması isə pitser gərginliyidir. Bu gərginlik birləşmənin kimyəvi xassəsini dəyişə bilər.

Qeyd etmək lazımdır ki, gərginlik anlayışı etalon maddəsi ilə müqayisədə artıq entalpiyaya (istilik əmələgətirmə) malik olan

birdəşmələrə aid edilir və onların davamlılıq ölçüsü kimi qiymətləndirilir. Məsələn, tsikloalkanlarda bir CH₂ qrupa görə artıq entalpiya aşağıdakı qiymətlərlə ifadə olunur (Kc/mol): tsiklopropan–37,67, tsiklobutan–26,37, tsiklopentan–5,02, tsikloheksan–0. Beləliklə, yalnız tsikloheksan gərginliyi olmayan birləşmədir.

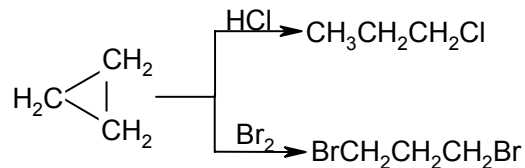
Əsas molekularda gərginliyin dəyişməsinin müqayisəli qiymətləndirilməsi reaksiya sürətinin dəyişməsinin qiymətlənməsinə imkan yaradır. Belə ki, əsas molekularda nisbətən keçid vəziyyətində Bayer gərginliyi az olan reaksiyalar daha asan keçir. Molekulların gərginliyi ilə bağlı suallar tsiklik birləşmələrin kimyasında və konformasiya analizində geniş istifadə olunur (Bax: daha geniş R.Morrison, R.Boyd, Orqaniceskax ximiya, Mir, 1974, s. 259).

32.

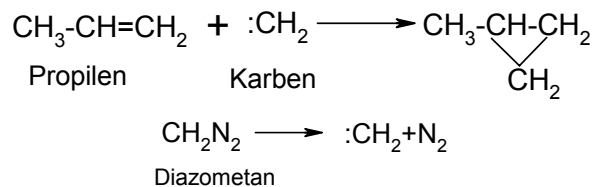


Şəkil 2. Tsiklopropanın “banan əlaqəsi”

Müasir baxışlara görə, tsiklopropanın və tsiklobutanın xüsusi xassə göstərmələri bu birləşmələrin molekullarında olan əlaqələrin xüsusi xasiyyəti ilə izah olunur. Tsiklopropanda karbon-karbon əlaqəsi digər tsiklik birləşmələrin siqma əlaqəsindən fərqlənir və qismən doymamış xarakter alır. Karbon-karbon əlaqəsinin uzunluğu 0,152 nm-dir (parafinlərdə 0,154 nm-dir). Əlaqənin daha artıq elektron sıxlığı atomların mərkəzlərini birləşdirən xətt üzərində deyil, üçbucağın xarici tərəfində yerləşir («banan»ın əyilmiş forması, bax: şəkil 2), Bu, aşağıdakı reaksiyalarda tsikllərin qırılması ilə izah edilir:



33.

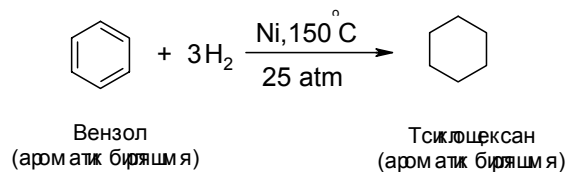


Üçüzlü tsikllər adətən karbenin olefinlərə birləşməsindən alınır. Karben, diazometan və s. bir çox molekulların fotolizi və pirolizi zamanı alınan üzvi radikalıdır.

34. Dehidrogenləşmə prosesi ilk dəfə N.D.Zelinski tərəfindən müşahidə edilmişdir:

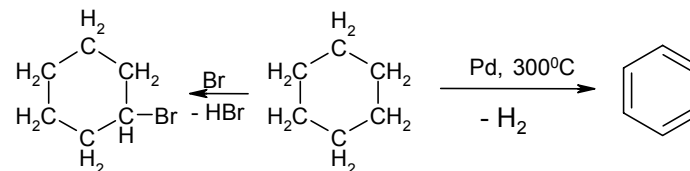
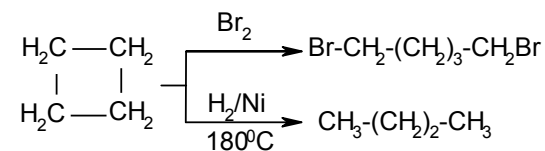


Hidrogenləşmə



Tsikloheksan texnikada neft məhsullarının rektifikasiyasından alınır.

35.

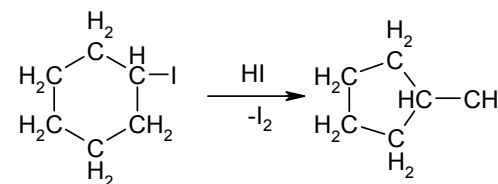


Bu reaksiyalar dördüzlü tsikllərdən altıüzlü tsikllərə keçdikcə tsikllərin sabitliyini göstərir.

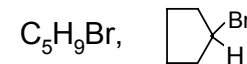
36.

A – HOOC-CH₂CH₂CH₂CH₂-COOH, adipin turşusu

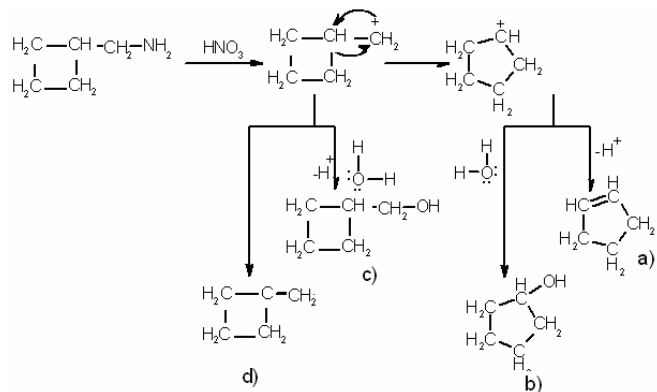
37. Zelinski və Markovnikov göstərmişdir ki, metilsiklopentan izomerləşmə yulu ilə yodtsikloheksanın reduksiyası zamanı alınır:



38.



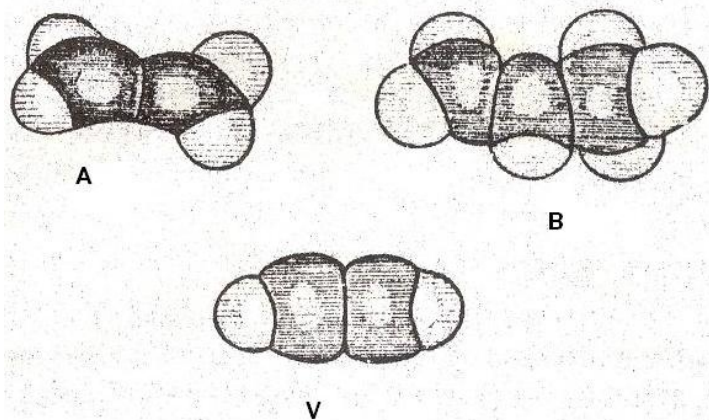
39. Dörd maddə alınır: tsiklopentan (a), tsiklopentanol (b), tsiklobutilkarbinol (c), metilensiklobutan (d).



Dezaminləşmə reaksiyasında Demyanov qruplaşması baş verir. Göstərilən reaksiya tsiklin genişlənməsinin ümumi metodudur. Bu izomeriyasiya prosesin mexanizmi aralıq karbonium ionunda əlaqələrin yerdəyişməsi ilə bağlıdır (Bax: A.H.Несмеянов, Н.А.Несмеянов. Начала органической химии. М, т.2, 1970, 612с.)

2.3 Alkenlər

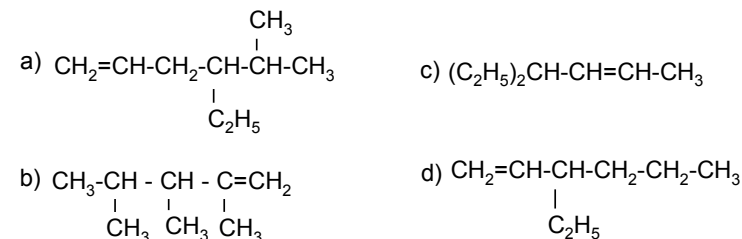
40. Yarımkürəvi modellər: a-etilen; b-propilen; v-asetilen



41. a) və d)

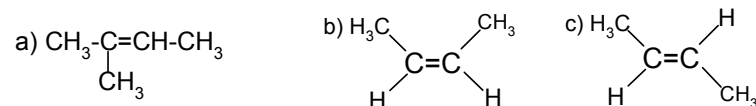
Bu izomerlik ehtə hallarda müşahidə edilir ki, ikili əlaqənin hər bir karbon atomunun qalmış iki valenti iki eyni əvəzedicilərlə birləşmiş olsun. Sis-izomerlər əvəzedicilər ikiqat əlaqənin müstəvinin bir tərəfində yerləşərkən, trans-izomer isə digər tərəflərində yerləşərkən əmələ gəlir. Bu izomerlərin bir-birinə keçməsi əlaqə ətrafında fırlanma ilə, orbitalların örtülməsinin pozulması ilə, π-əlaqənin qırılması ilə müşayiət edilməlidir ki, buna da 250 kJ/mol-dan çox enerji lazımdır. Belə enerji keçidi fırlanmanı çətinləşdirir və sis-, trans- izomerlərin mövcudluğuna imkan yaradır. Müqayisə üçün qeyd etmək lazımdır ki, alkanlarda konformasiya çevrilmələri siqma əlaqə qırılmadan baş verir.

42.

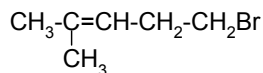


43. a) 2-metil-1-propen;
b) 4-metilpenten-1;
c) allil;
d) 1-propenil;
e) izopropenil

44.



45.

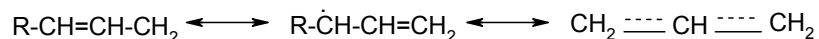


2-Metil-5-brom-2-penten

Bu proses (dehidrohalogenləşmə) üçlü halogen törəmələri ilə daha asan, birli törəmələrlə isə çətin gedir (Zaytsev qaydası). Hidrogen az hidrogenli karbondan qopur.

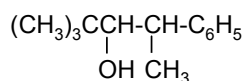
46. A – CH₂=CH-CH₂Cl

Göstərilən proses homolitik mexanizmlə gedir. Halogenləşmənin allil vəziyyətdə getməsi allil (CH=CH-CH₂) fraqmentinin metilen qrupu öz reaksiya qabiliyyətinə görə alkanların təsirsiz CH₂-qrupundan fərqlənir və radikal reagentlərinə nisbətən asan həmlə olunur. Bu zəncirvari proseslər qonşu π-əlaqə qarşılıqlı təsir nəticəsində cütləşməyən elektronun paylanması ehtimalına görə sərbəst alkil radikalından daha sabit olan sərbəst allil radikalının əmələ gəlməsi ilə gedir:

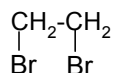


Allil vəziyyətdə hidrogen atomunun qopması üçün alkanlardan daha az enerji tələb olunur.

47.



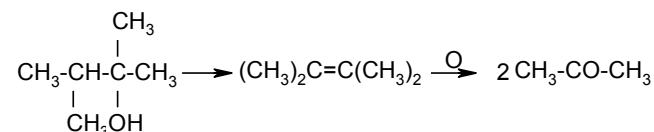
48. Birinci mərhələdə elektrofil həmlə nəticəsində alınan ⁺CH₂-CH₂Br kationu daha sonra BrCH₂CH₂ONO₂ alınması ilə NO₃⁻ nukleofili ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Həmçinin dibromid də alına bilər:



49. Belə ki, xlor atomunun yüksək elektromənfililiyi nəticəsində heteroliz zamanı I⁺ kationu və Cl⁻ anionu alınır. Onda son birləşmə məhsulu (CH₃)₂-CCl-CHI-CH₃ olacaq.

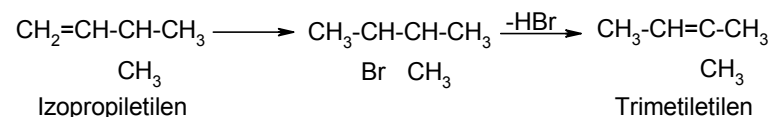
50. Turş mühitdə proton effektiv elektrofil olaraq reaksiyaya daxil olur. Qələvilərin sulu məhlulunda aktiv elektrofil qrup yoxdur. Belə ki, metal kationları daha zəif elektrofilidir, hidroksil ionu isə nukleofil hissəcikdir.

51.

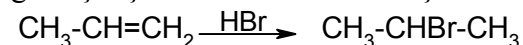


52. Məlumdur ki, hidrogenhalogenidlərin olefinlərə birləşmə reaksiyasının sürəti yavaş protonlaşma mərhələsi ilə təyin olunur. Ona görə də reaksiyanın sürəti reagentlərin turşuluğu artdıqca artır, yəni: HJ>HBr>HCl.

53. Hidrogen bromidin birləşmə və ayrılma reaksiyasını kombinə etmək lazımdır:



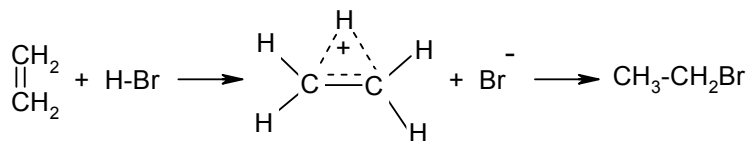
54. Hidrogenhalogenidlərin qeyri-simmetrik olefinin molekulların birləşməsi Markovnikov qaydası ilə (ion mexanizmi zamanı) alkilhalogenidlərin əmələ gəlməsi ilə gedir. Deməli, hidrogen daha çox hidrogenləşmiş karbon atomuna birləşir:



Peroksidlərin iştirakı ilə hidrogen bromid Markovnikov qaydası ilə birləşmir (Xaraş effekti).

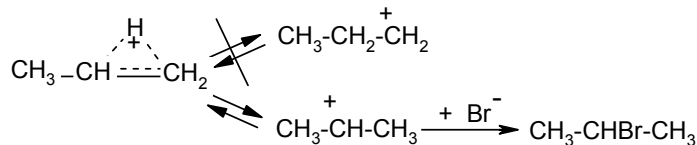
Mexanizm haqqında.

Bu reaksiya bromun etilənə birləşməsi kimi, π -kompleksin əmələ gəlməsindən sonra protonium ionu əmələgəlmə mərhələsindən keçir:



Markovnikov qaydasının mənasını aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

Halogen ionunun həmləsindən əvvəl əmələ gəlmiş protonium ionu onunla tarazlıqda olan karbokation şəklində reaksiyaya girir. Propenin hidrogen ilə birləşməsindən birli və ikili karbokationun əmələ gəlməsi ehtimal edilir. Bu zaman daha çox sabit olan ikili karbokationdur. O halogen anionun birləşməsi ilə sabitləşir:

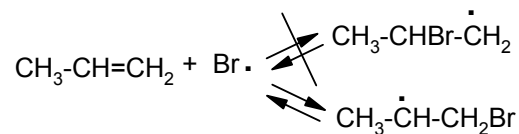


Bu, elektrofil birləşmə reaksiyasının mexanizmidir.

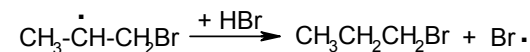
Peroksidlərin iştirakı ilə proses radikal mexanizmlə (Xaraş qaydasına uyğun) gedir. Birinci mərhələdə peroksid radikalı hidrogen bromidə həmlə edir.



Brom radikalı propenə yeni radikalın əmələ gəlməsi ilə birləşir:



Sonuncu mərhələdə yeni brom radikalının bərpa edilməsi nəticəsində yeni hidrogen bromid molekulundan hidrogenin ayrılması hesabına sabitləşir:



Bu halda da prosesin istiqaməti brompropil radikalının möhkəmliyi ilə təyin edilir və sonda daha davamlı 1-brompropan əmələ gəlir.

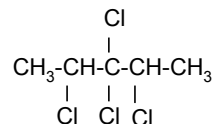
55. 3090 cm^{-1} maksimum udulma zolağı karbon-karbon əlaqəsində yerləşən karbon-hidrogen əlaqəsinin valent rəqslərinə, 2960 cm^{-1} maksimum udulma zolağı asimmetrik CH_3 -qrup valent rəqslərinə uyğundur. 1640 cm^{-1} maksimum udulma zolağı $\text{C}=\text{C}$ valent rəqslərinə uyğun gəlir. $1460, 1375, 1370\text{ cm}^{-1}$ dalğa ədədinə cavab verən udulma zolaqları CH_3 -qrupun müxtəlif tipli deformasiya rəqsləri ilə ifadə olunur. 1000 cm^{-1} udulma zolağı CH_3 -qrupun kəfki rəqslərinə aiddir. Nəhayət, 920 cm^{-1} maksimum udulma zolağı karbon-karbon əlaqənin valent rəqsinə uyğundur. Beləliklə, tədqiq edilmiş birləşmənin strukturu C_5H_{10} : $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}=\text{CH}_2$ -dir. Bu 3-metil-1-butendir. (bax: Л.Казичина, Н.Куплетская. Применение УФ, ИК, ЯМР спектроскопии в органической химии. М., Высшая школа, 1971).

2.4 Dienlər

56. a) 2-Metil-1,3-pentadien; α, β -metilizopropeniletilen, b) 4,5-dietil-1,4-oktadien; α, β -dietil- α -propil- β -alliletilen; s) 2,3-dimetil-1,3-butadien; qeyri-simmetrik metilizopropeniletilen.

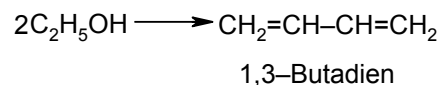
57. Trans-, sis- 3,5-oktadien

58.

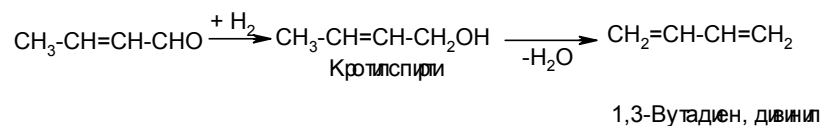
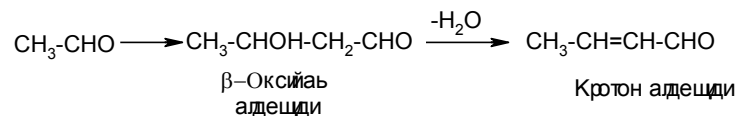
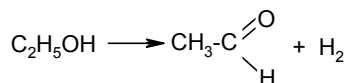


2,3,3,4-Tetraxlorpentan

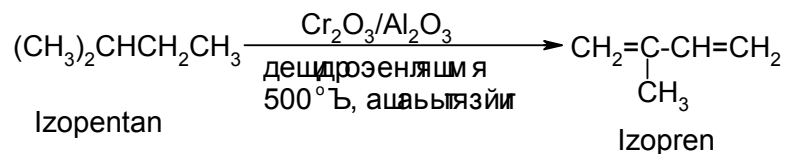
59. Proses qarışıq katalizator üzərində eyni zamanda gedən dehidrogenləşmə, kondensləşmə və spirtin dehidratlaşmasından ibarətdir:



Mexanizmi:

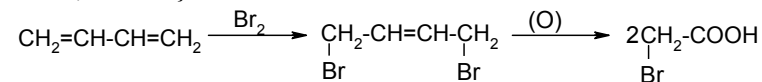


60.

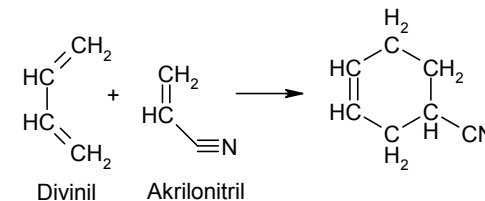


İzoprenin 20-dən çox alınma üsulu var, lakin onlardan bir neçəsi texnikada özünə yer tapmışdır. İzopentan neftdən ayrılır, həmçinin n-pentanın katalitik izomerləşməsindən alınır.

61. 1,4-Birləşmə



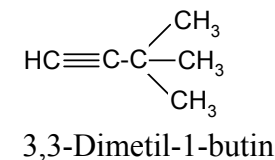
62.



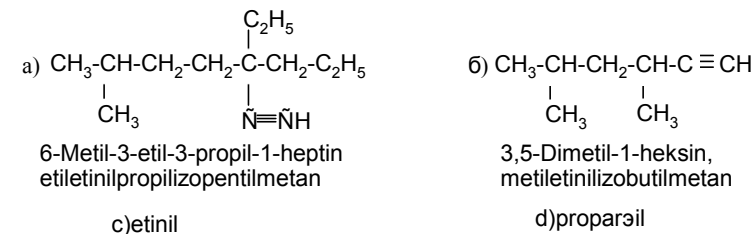
1,3-Dien karbohidrogenlər 1,4 vəziyyətdə aktivləşmiş ikiqat əlaqəsi olan alken törəmələrini birləşdirə bilər və ikiqat əlaqəli tsikl əmələ gətirir. Əgər qonşuluqda hansısa elektroakseptor qrup yerləşərsə, onda ikiqat əlaqə aktivləşir və reaksiyaya daxil olur. Məsələn, O, CN, COR, COOR, CHO və s.

2.5 Akinlər.

63.



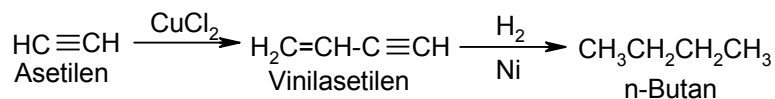
64.



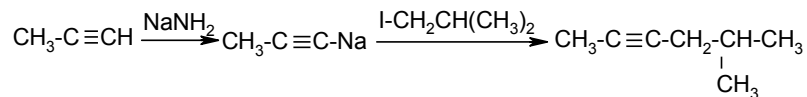
65. Alkan, alken və alkinlər arasında, yəni sp^3 , sp^2 və sp hibridləşmiş karbon atomlarında sferik s komponentinin payı fərqlidir, müvafiq olaraq $\frac{1}{4}$ və $\frac{1}{2}$ təşkil edir. Hibrid halda s-orbitalının payı çox olduqca əlaqənin elektronları əlaqəli atomların nüvəsinə daha yaxın yerləşir və əlaqə qısalır. Belə ki, sferik s-komponent p-komponentdən elektronları nüvədə saxlamağa daha çox qabildir. Karbonun kovalent radiusu göstərilən sırada azalır (0,077; 0,067; 0,060 nm), Ona görə də üçqat əlaqənin π -elektronları reagentlər tərəfindən daha az həmlə ola bilər. Beləliklə, alkinlərdə olefinlərə nisbətən elektrofil reaksiyalar yavaş gedir. Üçqat əlaqə ikiqata nisbətən daha çətin oksidləşir, həmçinin sadə (adi) əlaqə ilə müqayisədə daha termiki davamlıdır (asetileni metandan ancaq 1300-1500°C-də almaq olar).

Qeyd etmək lazımdır ki, s-komponentlərinin artmasını onunla izah etmək olar ki, sp -orbitalarda CH- əlaqəsinin pol-yarlılığını karbon atomunun elektromənfililiyinin artması ilə əlaqədar artır. Belə ki, sp^3 , sp^2 və sp hibridləşmiş orbitalar üçün nisbi elektromənfiliiyi 2.50, 2.62, 2.75-a müvafiq olaraq pK_a 40-dan çox, təqribən 40 və 22-yə bərabər olur. Etandan və etiləndən fərqli olaraq asetilenin metal törəmələrini asetilenidlər əmələ gətirir.

66.



67.



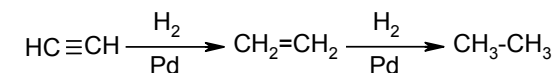
68. Alkin a) gümüş-nitratın ammoniyaklı məhlulu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ilə reaksiya zamanı gümüş-asetilenid ayrılır,

oksidləşdikdə isə trimetilasetat turşusu $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$ və CO_2 alınır. İkinci alkin b) oksidləşdikdə sirkə və izoyağ turşusu alınır və gümüş-nitratın ammoniyaklı məhlulu ilə reaksiyaya girmir, yəni asetilenid əmələ gətirmir.

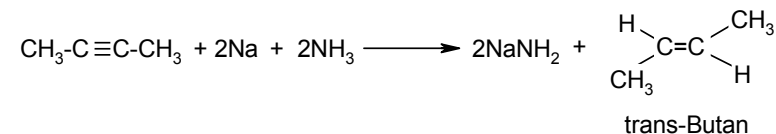
69. İzoamil spirtinə ardıcıl olaraq qatı sulfat turşusu, bromla, KOH spirtli məhlulu ilə, natrium-amidlə və 2-brompropanla təsir etmək olar.

70. Alkini AgNO_3 (ammoniyaklı məhlulu) ilə çökdürmək, çöküntünü süzmək, filtratı bromla işləmək (bu zaman alken daha yüksək dərəcədə qaynayan birləşməyə çevrilir), sonra isə alkanı qovmaq lazımdır.

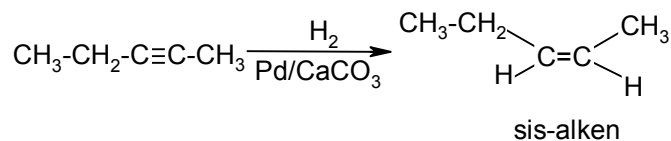
71. Üçqat əlaqə ikiqat əlaqədən daha asan hidrogenləşir. Reaksiyanı olefinin alınma mərhələsində dayandırmaq olar. Eyni katalizatorlar istifadə olunur:



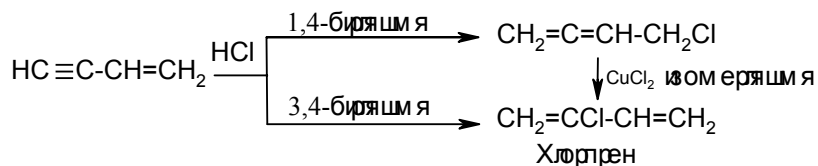
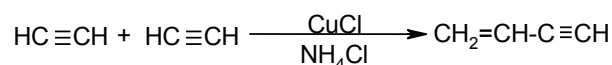
Olefinlərlə asetilenin qarışığında ilk növbədə asetilen hidrogenləşir, ona görə ki, asetilenlər katalizatorun səthində daha asan adsorbsiya olur və etilen molekullarına «keçməyə» imkan vermirlər. Müxtəlif reduksiya üsullarından istifadə etməklə prosesi fəza səciyyəvi aparmaq olar. Trans – alkenlər maye ammoniyakda natrium (və ya litium) hidrogenləşərkən alınır:



Lindlar katalizatorunun iştrakı ilə sis- alken alınır:

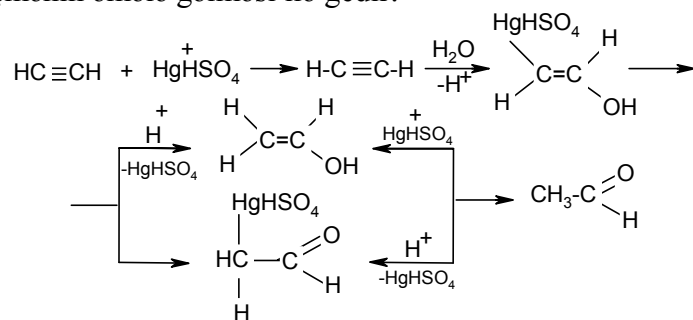


72.



Xlorprenin polimerləşməsi və alınan məhsulun vulkanlaşması isə hava oksigeninin təsiri ilə özbaşına gedir.

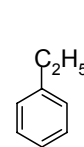
73. Asetilenin hidratasiya prosesi (Kuçerov reaksiyası şəraitində) sərbəst vinil spirtinin alınması ilə deyil, aralıq metalüzvü birləşmənin əmələ gəlməsi ilə gedir:



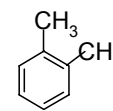
Vinil spirti – asetaldehid tarazlığı sağa yönəlir (K=1). (bax: Дж.Робертс, М.Касерио. Основы органической химии. Мир, 1968 т.1, с. 201).

2.6 Aromatik karbohidrogenlər

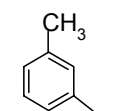
74. 4 izomer



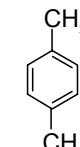
Etilbenzol



o-Ksilol



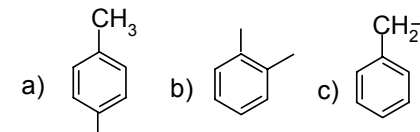
m-Ksilol



p-Ksilol

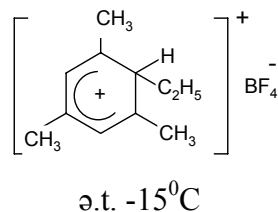
75. a) benziliden; b) n-fenilen; v) o-kumil; q) o-tolil.

76.

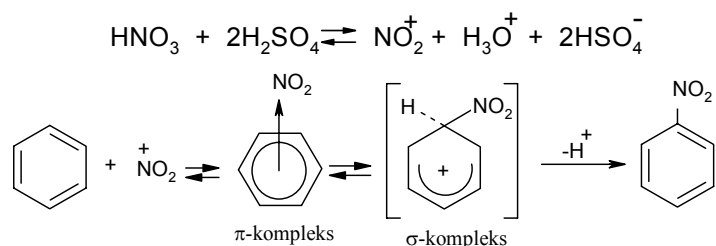


77. Qapalı π-elektron sistemində malik aromatik birləşmələr daha çox elektrofil reaksiyalar üçün xarakterdir. Elektrofil əvəzetmə ikimərhələli mexanizm ilə gedir (kinetik araşdırmalar). Bu iki pilləli polyar prosesdir. Birinci yavaş mərhələdə aromatik sistem pozulur və həmlə olan nüvədə karbon atomu sp³-hibrid halına keçir (σ-kompleks). İkinci sürətli mərhələ enerji uduşu ilə aromatik sistemin bərpası ilə xarakterizə olunur. Yavaş mərhələ π-kompleksin əmələ gəlməsi ilə baş verir. Bu zaman qeyri-ənənəvi kimyəvi maddələr deyil, koordinasiya birləşmələri alınır. Burada asan polyarlaşan π-elektronları olan aromatik birləşmələr donor, elektrona çox həris olan birləşmələr (halogenlər, mineral turşular və s.) isə akseptor rolunu oynayır. σ-Komplekslər – ənənəvi kimyəvi birləşmələrdir (aralıq) hansı ki, elektron agentləri E kovalent əlaqəni benzol halqasının əlaqələrindən iki π-elektronlarının birinin hesabına əmələ gəlir. Beləliklə, E σ-kompleksii π-kompleksə nisbətən daha dərinə tətbiq olunur. Birincidə həmlənin karbon atomlarından biri sp³-hibridləşmə vəziyyətinə keçir, aromatik nüvənin simmetrikliliyi pozulur, E və hidrogen atomu isə halqanın müstəvisindən kənara çıxır. Qalan dörd π-elektron isə beş karbon atomlarının arasında bərabər paylanır. Bu quruluş σ-kompleksində aromatikə nisbətən

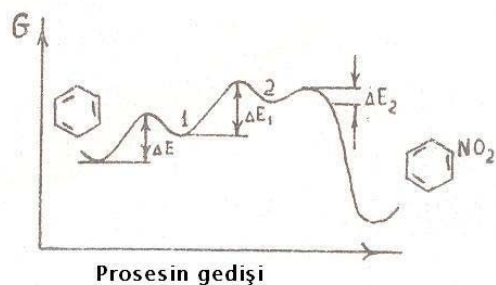
təxminən 20 kkal/mol az davamlıdır. Son zamanlar bəzi σ -komplekslər alınmışdır. Məsələn, borflüoridin iştirakı ilə mezitilen və etilflüoriddən kompleks alınmışdır:



Yuxarıda deyilənləri sxemlə göstərmək olar:



Benzolun nitrollaşma reaksiyası misalında enerjinin (S_E) dəyişikliyi əyrisi ilə göstərmək olar:



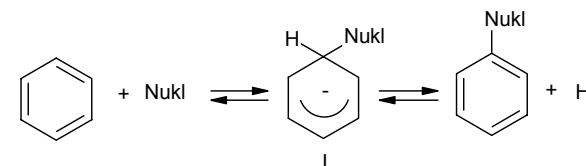
Aromatik sırada S_E -reaksiyasında enerji dəyişiklikləri

1 nöqtəsi π -kompleksə uyğundur. Bunun üçün ΔE aktivləşmə baryerini keçmək lazımdır. 2 nöqtəsi σ -kompleksə uyğundur, ΔE_1

aktivləşmə baryerini keçməsi ilə, nəhayət ekzotermik reaksiyada ΔE_2 baryerini keçməsi ilə son məhsul nitrobenzol alınır.

Aromatik nüvədə (S_N) nukleofil əvəzetmə reaksiyasının mexanizmi haqqında

Əvəz olunmamış benzol nukleofil reagentlərlə reaksiyaya girmir. Lakin tərkibində II növ əvəzedicilər olan (məsələn, NO_2 , CN , NO və s.) aromatik birləşmələr nukleofillərlə reaksiyası mümkündür. Məlumdur ki, S_N mexanizmi əsasən aromatik sırada S_E mexanizminə analojidir. Birinci mərhələ - əvəzedici ilə birləşmiş karbon atomuna nukleofil (Nukl) tərəfindən hücumu, bu isə aralıq σ -kompleksinin əmələ gəlməsinə gətirib çıxardır. Bu zaman karbon atomu reaksiya mərkəzində sp^2 - vəziyyətindən sp^3 - vəziyyətinə keçir. Sonra, anion (Nukl) aromatik sistemi reduksiya edir. Reaksiyanın sonunda Nukl hissəcik hidrogen atomunu əvəzetməsi ilə nəticələnir. Əvəz olunmuş nukleofil hissəcik elektron cütü ilə birləşmiş, başqa sözlə, hidrid anionu şəklində ayrılır:



Pentadienil anionu (I) S_E reaksiyası nəticəsində alınan analoqundan fərqli olaraq, qeyri-davamlıdır. Bu isə aromatik cərgədə S_N reaksiyalarında yaranan çətinliklərin səbəbi onunla ehtimal edilir.

Korrelasiya analizi haqqında

Reaksiya mexanizmi haqqında korrelasiya tənliyi (Qammet tənliyi) əsasında nəticə çıxarmaq olar.

$$\lg \frac{K}{K_0} = \rho G(A)$$

Burada K - əvəz edilmiş birləşmələr üçün sürət sabitdir; K_0 - əvəz edilməmiş benzol üçün analoji sabitdir;

σ -(siqma) əvəzedicinin polyar təsirini xarakterizə edən və ancaq əvəzedicinin növündən asılı olan sabitdir (cədvəl 1);

ρ -polyar effektlərə qarşı reaksiya mərkəzinin həssaslığının dərəcəsini xarakterizə edən sabitdir.

Cədvəl 1

σ -Sabitlərin qiymətləri

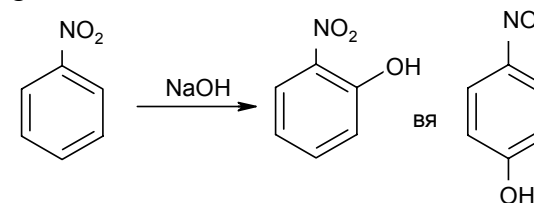
Əvəzedicisi	σ	
n-NH ₂	-0.660	Elektrodonor əvəzedicilər
n-OH	-0.377	
n-CH ₃	-0.170	
n-NH ₂	-0.161	
n-C ₂ H ₅	-0.151	
n-C ₆ H ₅	+0.009	Elektroakseptor əvəzedicilər
n-F	+0.062	
n-CO ₂	+0.13	
m-NO ₂	+0.710	
n-NO ₂	+0.778	

Cədvəl 2

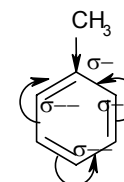
Əvəzolunmuş benzolların nitrollaşma reaksiyasında müxtəlif qrupların istiqamətləndirici təsiri

Nüvədə əvəzedicisi	İzomerin miqdarı, %		
	o-	m-	p-
OH	40	-	60
CH ₃	56	4.0	40
CF ₃	100		
NO ₂	6.5	93.2	0.3
COOH	18.5	80	1.5
CHCl ₂	23	35	42

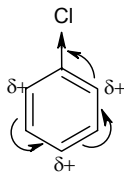
Qeyd etmək lazımdır ki, I növ əvəzedicilər S_N reaksiyalarında nukleofil reagentlərin iştirakı ilə, meta- istiqamətləndirici kimi təsir edirlər. Bu proseslərin mexanizmi o qədər də aydın deyil. II növ əvəzedicilər və nukleofil reagentin iştirakında o-, p- istiqamətləndirici baş verir və S_N reaksiya ancaq əvəzolunmuş benzollarla gedir. Məsələn:



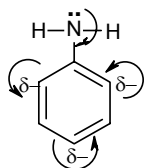
Alınmış izomerlərin nisbəti reagentin təbiətindən, onun qatılığından, həlledicidən və s. dəyişə bilər. Əvəzedicilər halqaya iki cür təsir edir: birincisi əvəzedicilər nüvəyə induktiv təsir edir ((\pm) I-effekt) və ikincisi aromatik halqa ilə qoşulmada iştirak edə bilər ((\pm) M-effekt). Halqada elektron sıxlığı artdıqda, I növ əvəzedicilər aromatik nüvənin S_E prosesində aktivliyini artırır. Məsələn, toluolda metil qrupunun (+) I-effekt benzol halqasına o- və p-vəziyyətində qoşulma effektinin hesabına elektron sıxlığını artırır:



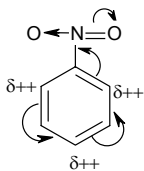
Əvəzedicisi halogen (xlor) olduğu halda elektron sıxlığı başqa cür paylanır. Bu əvəzedicisi güclü (-I)-effektinə malikdir, bu isə benzol nüvəsinin elektron sıxlığının azalmasına və bütün karbon atomlarının qismən müsbət yüklənməsinə səbəb olur. Belə ki, zəif (+) M-effekt hesabına, xüsusilə, o- və p-vəziyyətində elektron sıxlığı azalır:



Ona görə də əvəzetmə o- və p-vəziyyətində (bu nöqteyi-nəzərdən halogen I növ əvəzedicilər) gedir. Lakin əvəzolunmamış benzolda əvəzetmə nisbətən daha çətin olur. I növ əvəzedicilərdən OH və NH₂ qrupları zəif (-İ) effektinə malikdirlər, hansı ki, bütün karbon atomlarında elektron sıxlığının çatışmazlığının və NH₂-qrupunda (və ya OH) azot atomunun sərbəst elektron cütünün qoşulmasına görə böyük (+) M effekti yaranır. Bu isə öz növbəsində o- və p- vəziyyətdə elektron sıxlığının yüksək artmasına səbəb olur:



NO₂-qrupu tipik meta- vəziyyətinə göndərən əvəzedicidir, hansı ki, nüvədə elektronları (-I) və (-M)-effektinə görə özünə çəkir. Bu isə elektron sıxlığının nüvədə azalmasına, xüsusilə, orto- və para- vəziyyətlərində, müsbət yük əmələ gəlməsinə gətirib çıxardır:



Bütün deyilənlərin hamısı III cədvəldə cəmlənibdir. Qeyd etmək lazımdır ki, S_N-reaksiyaları zamanı əvəzedicilər əks istiqamətləndirici təsir göstərirlər.

Bəzi əvəzedicilərin müqayisəli cədvəli

(-)I effekti: (CH₃)₃N⁺ >NO₂>CN>F>Cl>Br>CO₂CH₃>CO>OCH₃>OH>C₃H₅>(CH₃)₃C-(+)I effekti

Anilində və nitrobenzolda elektron sıxlığının paylanması aşağıdakı kimidir:



Bir reaksiya mərkəzi saxlayan üzvi birləşmələr müxtəlif əvəzedicilərlə, reaksiya seriyası əmələ gətirir. Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, elektroakseptor və ya elektrodonor əvəzedicilər halında ρ -sabiti müvafiq olaraq müsbət və ya mənfi olur və əvəzedicinin polyar effektinin cəmini əks etdirir.

ρ -nun müsbət qiymət alması reaksiya mərkəzində elektron sıxlığının azalması haqqında xəbər verir, mənfi qiyməti isə əksinə reaksiya mərkəzində elektron sıxlığının artmasını göstərir.

(A) tənliyinin fiziki mənası ondan ibarətdir ki, əvəzedicilər reaksiya mərkəzində elektron sıxlığının paylanmasını dəyişir. Bu, müxtəlif üzvi reaksiyalara əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, Qammet tənliyi o halda istifadə edilə bilməz ki, əvəzedicilərin elektron effektlərindən başqa reaksiya mərkəzinə başqa amillər də təsir edir, məsələn, fəza, bunu benzolun o-əvəzli törəmələri ilə reaksiyalarında müşahidə etmək olar.

78. İstiqamətlənmə və polyar effektlər haqqında.

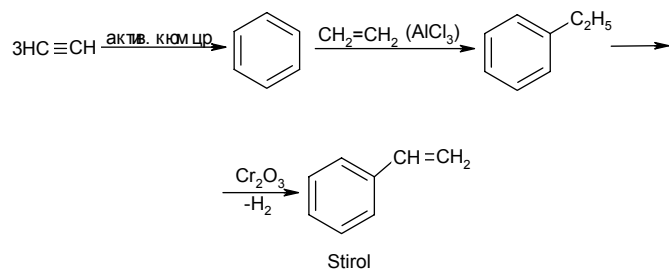
Birəvəzli benzolların izomerləri yoxdur, ona görə ki, 3-komponentli (S_E zamanı) əmələ gətirən zaman elektrofil hər hansı karbon atomlarına hücum edə bilər. Lakin C₆H₅X- tipli birləşmələrdə π -elektron buludun simmetriyası pozulub və aydın olur ki, elektrofil maksimal elektron sıxlığına malik olan karbon

atomuna hücum edəcək. X-in təbiətindən asılı olaraq üç tip diəvəzli orto-, meta- və para- törəmələr əmələ gələ bilər. Bütün əvəzedicilər onları istiqamətləndirmək təsirinə görə iki qrupa bölünür:

I növ əvəzedicilər- orto- para- vəziyyətinə istiqamətləndirənlərdir. Bunlara R-; OH; NHR; NR₂; halogenlər aid edilir. Əvəzedicilər (halogenlərdən başqa) S_E zamanı (amma S_N zamanı yox) nüvəni aktivləşdirir və reaksiya benzola nisbətən daha asan gedir.

II növ əvəzedicilər meta- vəziyyətinə istiqamətləndirənlərdir. Bunlara CF₃, NO₂, SO₃H, COOH, CN – qrupları və başqaları aid edilir. Bu əvəzedicilər S_E prosesi və S_N prosesini çətinləşdirir. Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, əvəzedicilərdən heç də hamısı seçici təsir göstərmir.

79.



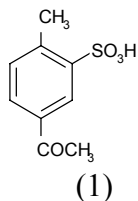
Cədvəl 3

Aromatik nüvədə elektrofil əvəzətmə zamanı əvəzedicilər və polyar effektlər

Əvəzedicinin növü	Effekt tipləri			Qrup nümunələri	Effektin əmələ gəlmə səbəbi	Reaksiya sürətinə təsir	Üstünlük təşkil edən əvəzedicinin təsiri

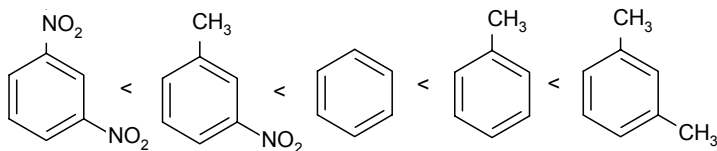
I	(+I)	M=0	Məsələn: R 	Karbon və hidrogen atomlarının elektromənfiyyətinin fərqi (I effekt üçün)	Sürətləndirir	Orto- və para-
	(-I)	(+M)	(+M>(-I) NH ₂ N(CH ₃) ₂ OCH ₃ Məsələn: 	M effekt üçün aromatik nüvə ilə bilavasitə birləşmiş atomların bölünməmiş elektron cütlərinin varlığı (M effekt üçün)	Güclü sürətləndirir	Orto- və para-
			(+M<(-I) F, Cl, Br, Məsələn: 	///---///	Yavaşdır	Orto- və para-
2	(-I)	M=0	N ⁺ , (CH ₃) ₃ , CCl ₃ , Məsələn: 	(-I effekt üçün aromatik nüvə ilə bilavasitə birləşmiş atomun müsbət yükünün varlığı	Güclü yavaşdır	Meta-
	(-M)		NO ₂ , CN, COCH ₃ , Məsələn: 	(-M effekt üçün aromatik nüvədə ikili əlaqə ilə bilavasitə birləşmiş daha yüksək elektromənfi elementin varlığı	Güclü yavaşdır	Meta-

80. Əsasən 2-sulfo-4-asetil-1-metilbenzol (1) alınır. Onun quruluşu aşağıdakı kimidir:



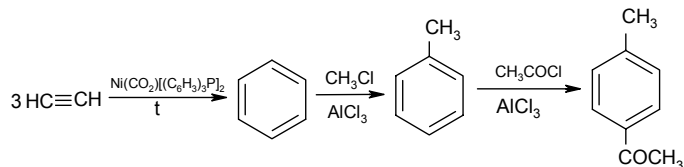
İzopropilbenzolda olan fəza çətin izopropil qrupu sulfollaşmaya mane olur. Asetil qrupu isə meta- vəziyyətinə göndərən əvəzedici olduğu üçün (1) birləşməsi alınır.

81.



82. o- və p-dibrombenzollar alınır. Monobrombenzolun sintezi üçün yalnız 1 mol brom və 1 mol benzol tələb olunur.

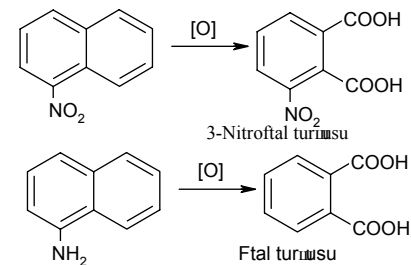
83.



84. n-İzomer alınır. Çünki o-izomerin əmələ gəlməsi üçün fenil qalığının fəza çətinliyi var.

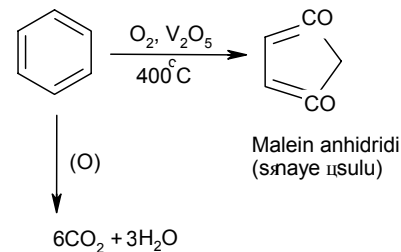
85. Difeniletan, propilbenzol və n-butan.

86.



NO_2 -qrupu aromatik nüvənin oksidləşməyə qarşı davamlılığını artırır, NH_2 -qrupu isə əksinə oksidləşdiricilərin təsirinə həssasdır.

87. Benzol oksidləşməyə qarşı olduqca davamlıdır. Normal şəraitdə hidrogen peroksid, nitrat turşusu, kalium-permanqanat məhlulu və digərləri benzola təsir etmirlər. Lakin aşağıdakı proseslər məlumdur:



3. Halogen törəmələr.

88. RX sırasında (alkilhalogenidlərin) yüksək nisbi sıxlığa malik olması halogen atomunun varlığı ilə ifadə olunur. Sonuncu olduqca çox, karbohidrogen qalığı az təsir edir.

89. Bromun (-)J effekt hesabına ($\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{Br}^{\delta-}$) əlaqənin polyarlığı böyük dipol momentinin yaranması ilə şərtlənir və nukleofillə

(S_N2 mexanizmi ilə) asan reaksiyaya girir. Vinilbromiddə də bu əlaqənin polyarlığı qoşulma effektinə görə azalır. Bu effekt brom elektronların bölünməmiş cütünün ikiqat əlaqənin π-elektronları ilə qarşılıqlı təsirinə görə əks istiqamətdə təsir edir. Burada μCH₂=CHBr < μC₂H₅Br. Ona görə də brom etilbromiddən fərqli olaraq, vinilbromiddə S_N reaksiyalarında çox az fəallığa malikdir.

90. İzobutil spirtədən suyun ayrılması ilə alınan olefinə hidrogenxloridin birləşməsi ilə üclübutilxlorid alınır.

91. S_N1 tipli reaksiya üçlükarbon atomunda asanlıqla alınan karbkationun əmələ gəlməsi ilə gedir. Ona görə də reaksiya (a) birləşməsi üçün asan gedir.

92. Qarışıqın sıxlığı aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur:

$$1.13 = 1.09X + 1.25(1-X)$$

$$1.13 = 1.09X + 1.25 - 1.25X$$

$$1.13 - 1.25 = 1.09X - 1.25X$$

$$0.12 = 0.16X$$

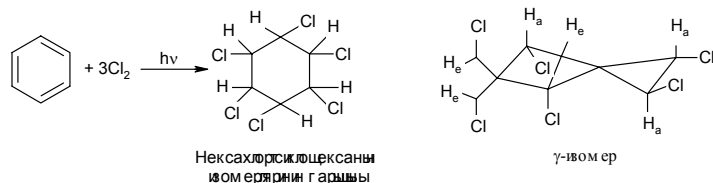
$$X = 0.75$$

X = benzilxloridin miqdarı

Beləliklə, qarışıqda benzilxlorid 75% təşkil edir.

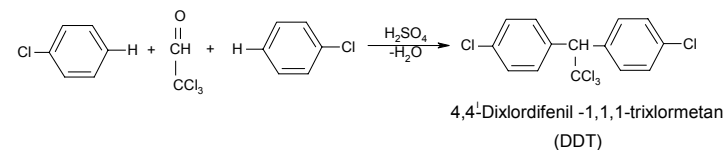
93. A və B-kontakt insektsidləridir.

A-nın sintezi benzolun fotokimyəvi xlorlaşması ilə əldə edilir:



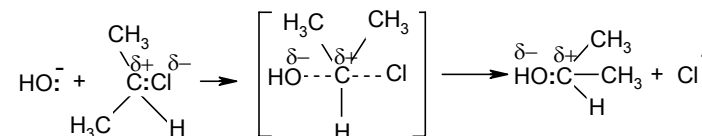
Aktiv γ-izomerin cəmi 12% təşkil edir.

B-nin sintezi xlorbenzolun xloralla kondensləşməsi ilə əldə olunur:



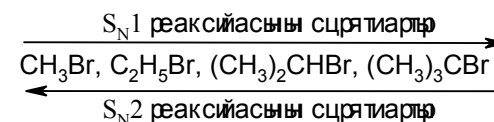
Lakin DDT çox davamlı birləşmədir. Ətraf mühitdə piy toxumalarında yığılır. Bundan əlavə həşəratların bu preparata öyrəşməsi də müşahidə olunur. Bununla əlaqədar olaraq DDT-nin kənd təsərrüfatında istifadəsinə bir sıra ölkələrdə qadağa qoyulubdur, o cümlədən, keçmiş SSRİ-də 1970-ci ildən istifadə olunmur.

94. Propilxloriddə daha çox fəza əlverişli olan halogen atomu konfigurasiyanın dönməsi ilə S_N2 mexanizmi ilə hidrolizə məruz qalır. Hesab olunur ki, keçid halda daxil olan hidroksil qrupu və gedən halogen mərkəz karbon atomu ilə eyni düz xəttə yerləşir, qalan əvəzedicilər isə 120° bucaq altında, yəni:



S_N2 tipli reaksiyalar birli karbon atomunda ikiliyə nisbətən daha asan gedir.

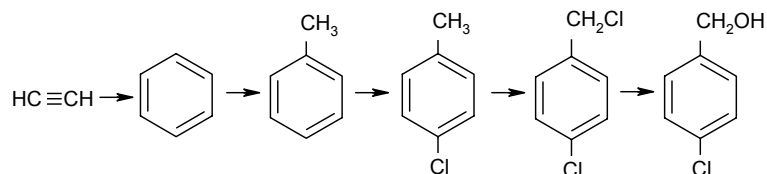
Aşağıda göstərilən alkilbromidlər sırasında S_N2 və S_N1 reaksiyaların sürətinin dəyişməsi istiqaməti göstərilir:



95. a > d > c > e > b > f

96. a) Allilxlorid, b) 1-xlor-2,4,6-trinitrobenzol

97.



98. Nüvədə halogenləşmə üçün “üç K” qaydası (almanca-Katalizator, kalte, kern-katalizator, soyuq, nüvə) istifadə olunur və “üç SSS” qaydası-günəş işığı, qaynama, yan zəncir, yəni Sönnenlicht, sieden, seite-yan zəncirə halogenləşmə şəraitini göstərir.

4. Hidroksil törəmələri

99. a) Propilizopropenilkarbinol; 2-metil-1-heksen-3-ol;
b) benzilkarbinol; 2-feniletanol-1.

100.

a) $C_6H_5CH_2-CH(OH)-CH_2C_6H_5$ Dibenzilkarbinol

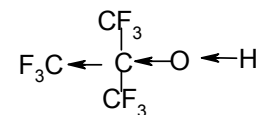
b) $CH_3-\overset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}(OH)-CH_2CH_3$ Metiletilfenilkarbinol

c) $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{H_3C}{\underset{|}{C}}}-\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)-(CH_2)_2CH_3$ Етилпропилцибутилкарбинол

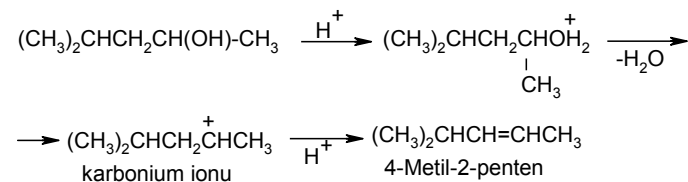
101. Şaxələnmiş zəncirli birləşmələr normal zəncirli birləşmələrə nisbətən daha aşağı temperaturda qaynayır. Digər tərəfdən, tərkibində böyük fraqment saxlayan üçlübutil spirti hidrogen əlaqənin əmələ gəlməsinə az qabildir.

102. $a > b > d > c$.

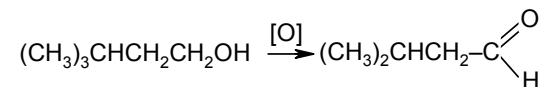
Elektrodonor alkil qruplar protonun asan qopmasını azaldır, ona görə də, üçlü spirtlərdə turşuluq xassəsi əksinə azdır. Tərkibində elektronakseptor atomlar olan spirtlərdə isə turşuluq xassəsi müşahidə olunur. Məsələn, trimetilkarbinolun perflüor törəməsi karbonat turşusunun duzlarını parçalayır.



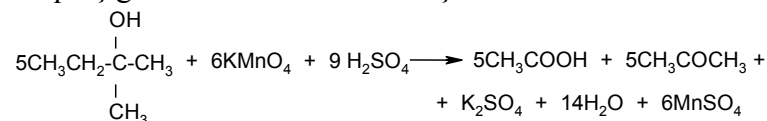
103. Spirtlərin dehidratlaşması zamanı hidrogen az hidrogenli karbon atomundan qopur (Zaytsev qaydası, 1873).



104. Birli spirtlər aldehidlərə oksidləşir, sonrakı oksidləşmədə isə eyni saylı karbon atomu ilə turşu alınır:



Üçlü spirtlər çətinliklə karbon zəncirinin qırılması, turşu və keton qarışığının alınması ilə oksidləşir:



Beləliklə, oksidləşmənin asan getməsinə və reaksiya məhsullarına görə spirtlərin quruluşu haqqında fikir söyləmək olar.

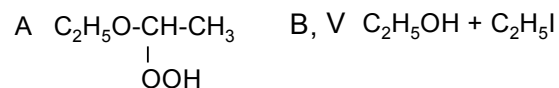
105. A-izobutilen, H_2SO_4 ; B-NaOH; C- CH_3J .

Fenol, n-üçlübutilfenol, onun fenolyatı, metil-p-üçlübutilfenil efiri alınır.

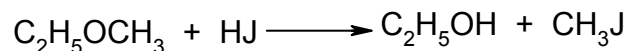
106. b) və c) dəmir 3-xlorid ilə (boyama) reaksiyaya girir, a) və d) isə yalnız hidrogenhalogenid turşularla reaksiyaya girir.

107. Ardıcıl olaraq qələvinin sulu məhlulu ilə təsir etmək, reaksiya kütləsini efiqlə işləmək, efiql məhlulundan benzil spirtini ayırmaq, fenolyat məhlulundan isə turş mühitdə fenol almaq lazımdır.

108.



Sadə efiqlər hava ilə əlaqədə olduqda özbaşına oksidləşməyə məruz qalır. Alınmış hidroperoksidlər (partlayıcıdır) hidrogen yodidlə parçalanır, yod kiçik radikalla birləşir.



Duru turşular və qələvilər sadə efiqləri parçalamır.

109. Üç krezol, fenolun metil efiri və benzil spirti.

110. Fenilkarbinol.

111. A-yod turşusu, 1,2-qlikolu parçalayan xarakterik reagentdir. Digər quruluşlu qlikollar (α -) və spirtlər bu reaksiyaya daxil olmur.

112. Qaz fazada etanolunda hidrogen əlaqəsi olmur, bunu İQ-spektrində 3700 sm^{-1} -də müşahidə edilən xarakterik udma zolağı da təsdiq edir. Bu sərbəst, qeyri-assosiasiya etmiş OH-qrupun (şəkil 1) varlığını sübut edir. Əksinə, 10%-li CCl_4 məhlulunda

(şəkil 2) udma zolağını çətin seçmək olur (3460 sm^{-1} -də). Lakin bu spektrdə O–H əlaqəsini zəiflədən, hidrogen əlaqəsi ilə bağlı olan OH-qrupuna xarakterik 3350 sm^{-1} -də çox geniş udma zolağı aşkar olunur. Bu tezliyin 300 sm^{-1} -ə qədər sürüşməsində ifadə olunur, yəni udma daha aşağı tezlikdə baş verir. Bunun səbəbi isə OH-qrupların müxtəlif ölçülü və formalı aqreqatlara assosiasiya etməsi ilə əlaqədardır. Zolağın tezliyi hidrogen əlaqəsinin möhkəmliyinin vahididir: assosiasiyalı hidrosilin udma zolağının tezliyi nə qədər aşağı tezliklərə tərəf çox sürüşsə (sərbəst OH qrupun udulmasına nisbətən), o qədər hidrogen əlaqəsi möhkəm olur.

5. Aldehid və ketonlar

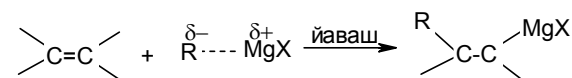
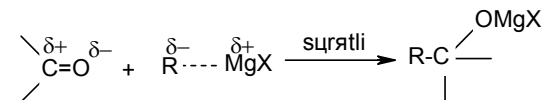
113.



114. a) Feniletanal, fenilsirkə aldehidi

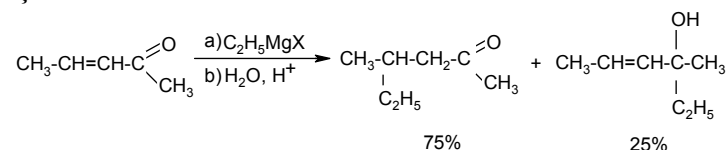
b) 1-fenil-2-propanon, metilbenzilketon.

115. Qrinyar reaktivi praktiki olaraq əvəz olunmayan olefinlərə birləşmir, belə ki, $>C=C<$ əlaqəsi ($RMgX$ -dən) R^- nukleofil həmləyə az məruz qalır, ancaq o, həmçinin ^+MgX elektrofil qrupu ilə çətin həmlə olunur. Reaksiya qabiliyyətində fərqlilik oksigenin karbona nisbətən böyük elektromənfililiyi ilə əlaqədardır, nəticədə isə karbonil qrupu daha polyar olur, yəni daha çox reaksiyaya qabildir:



Lakin ikiqat əlaqəyə birləşmə reaksiyası qonşu elektronakseptor qrupu ilə (CN, NO₂ və s.) aktivləşmə halında baş verir.

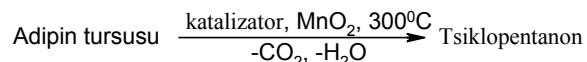
Birləşmə reaksiyaları α,β-doymamış aldehid və ketonlarla da baş verə bilər. Adətən normal birləşmə 1,2-birləşmə ilə rəqabət aparır. Bu birləşmələr üçün 1,4-birləşmə xarakterikdir. Məsələn, penten-3-on-2 halında 1,4- və 1,2-birləşmə məhsullarının nisbəti 3:1 təşkil edir:



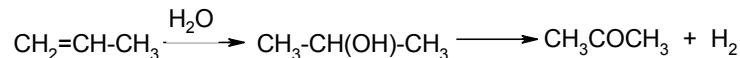
Qeyd etmək lazımdır ki, 1,2- və 1,4-birləşmə məhsullarının nisbəti bir çox faktordan, əsasən, fəza çətinliyindən asılıdır. (Bax: «Химия алкенов», Л.; «Химия», 1969, 294 с.)

116. Mexanizm II daha əlverişlidir, belə ki, reaksiya sabitinin müsbət işarəsi (ρ=+2.389) göstərilən reaksiya elektronakseptor əvəzedicilərlə asanlaşmasını göstərir. Bu reaksiya mərkəzində elektron sıxlığı çoxalan zaman baş verir, yəni CN⁻ reagenti ilə həmlə edilən substrat (aldehid) elektrondonordur. Beləliklə, aralıq kation yox, anion alınır.

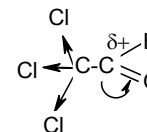
117.



118.

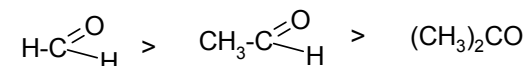


119. Elektronakseptor qruplar nukleofilin karbonil qrupun karbonuna birləşməsini asanlaşdırır, bu zaman karbon atomunda qismən müsbət yük çoxalır:



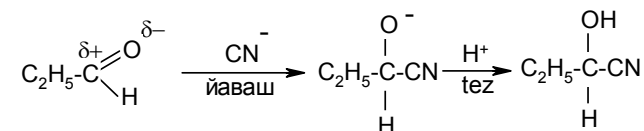
Ona görə də göstərilmiş reaksiyanın sürəti xloralda çox olacaq.

120.

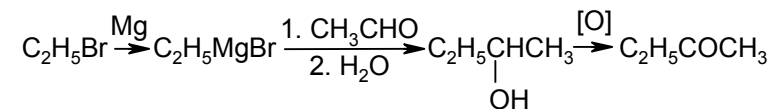
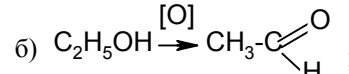
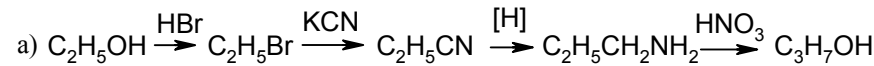


Qeyd etmək lazımdır ki, CO-qrupunun reaksiya qabiliyyətinə onunla əlaqəli olan radikalların ölçüsü də təsir göstərir və onların həcmi böyük olduqda nukleofilin karbonil qrupun karbonuna həmləsi çətinləşir. Ona görə də aldehidlər göstərilən reaksiyada ketonlardan daha aktivdir. Aldehid qrupu keton qurupuna nisbətən hücumu daha asan məruz qalır, çünki hidrogen atomu reagentin yaxınlaşmasına çox da mane olmur.

121.

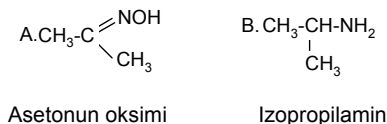


122.

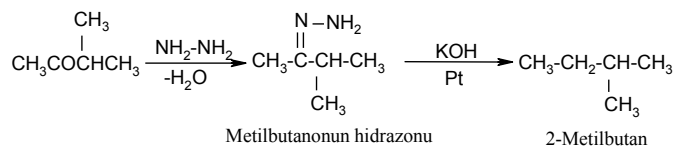


123. 1) metiletilketon və propilmaqneziumbromid
2) metilpropilketon və etilmaqneziumbromid
3) etilpropilketon və metilmaqneziumbromid

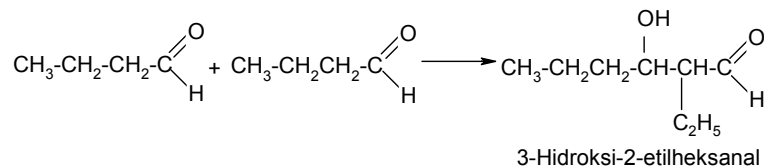
124.



125.

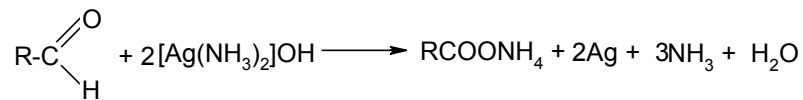


126.

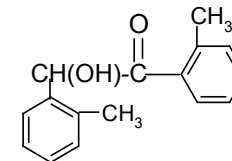


127. Yalnız sirkə aldehydi aldol kondensləşməyə girir. Benzoy aldehydində α -hidrogen atomu yoxdur.

128. Aldehyd və ketonlar oksidləşdiricilərə qarşı müxtəlif münasibətdə olur. Birincilər hətta $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ tərkibli gümüş-oksidin ammoniyaklı məhlulu kimi zəif oksidləşdirici ilə də oksidləşir. Bu zaman şüşə kolbanın səthində metallik gümüş (güzgü) yığılır:

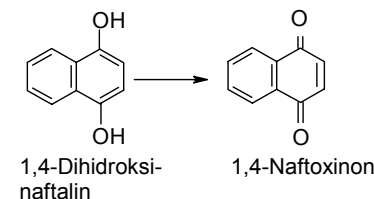


129. Benzoin kondensləşməsi zamanı benzoin, o-toluil aldehyddən isə aşağıdakı quruluşlu birləşmə alınır:

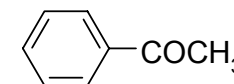


Benzoin kondensləşməsi aromatik aldehydlər üçün xarakterikdir. Bu reaksiya Zinin tərəfindən açılmışdır. Bu reaksiyalar yağlı sırada yalnız enzimlərin təsiri altında gedir.

130. 1,4-Dihidroksinaftalinin bir mərhələdə oksidləşməsindən 1,4-naftoxinon alınır.



131. Asetofenon.

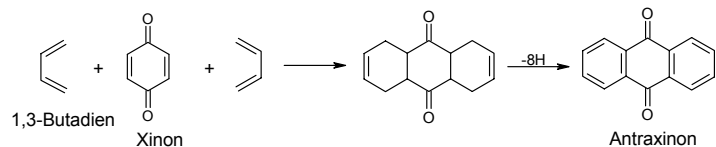


132. Birinci keton qələvi mühitdə yodun təsiri ilə yodoform əmələ gətirir.

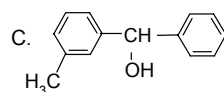
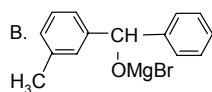
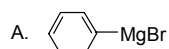
133. Kanissaro reaksiyası ilə.

134. Turşunu duza çevirir, benzil spirtini efirlə ekstraksiya edirlər. Duza turşulaşdırdıqdan sonra benzoy turşusunun duzu çökür. Efir məhlulundan isə benzil spirti ayrılır.

135. Dien sintezi.



136.



Fenil-m-tolilkarbinol

6. Karbon turşuları və onların törəmələri

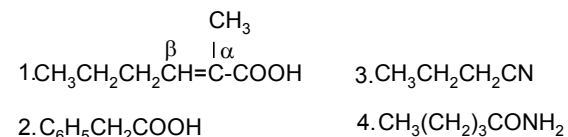
137. a) 1-Heksankarbon turşusu (heptan turşusu);
 b) 3-difenilkarbon turşusu;
 s) tsikloheksankarbon turşusu.

Turşuların alınma mənbəyini göstərən trivial adlardan istifadə edilir. Məsələn, qarışqa, yağ və s. turşular.

Şaxələnməmiş və əvəzəndirilmiş turşular, onların törəməsi kimi adlanır. Məsələn:

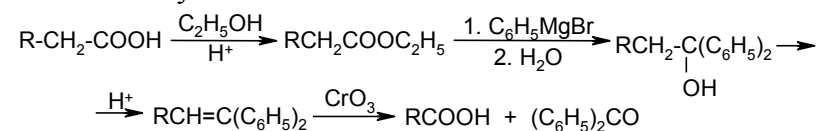


138.

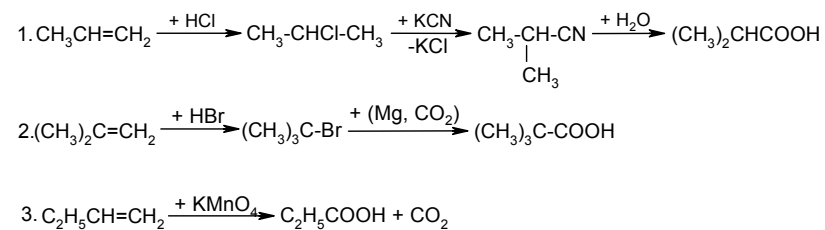


139. Alınmış mürəkkəb efir 2 mol Qrinyar reaktivi ilə reaksiyaya girir və üçlü spirt alınır. Üçlü spirdən dehidratlaşma və sonrakı oksidləşmə yolu ilə tərkibində ilkin turşudan 1 metilen qrupu az olan turşu alınır.

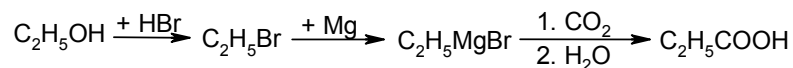
Reaksiyanın sxemi:



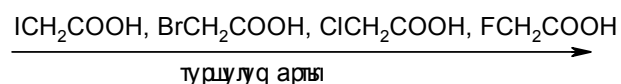
140.



141.



142.



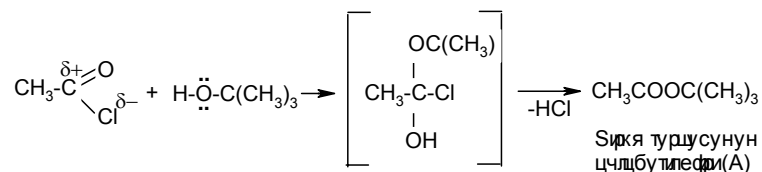
143. 3,4 və 5-ci turşular sis- və trans- izomer formasında olur.

144.



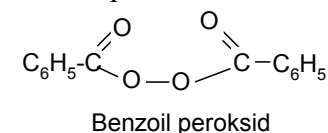
Reaksiya prosesində ftal turşusu su itirir və ftal anhidridi əmələ gəlir.

145. Asetilxloridin yüksək reaksiya qabiliyyəti xlorun (C→Cl) (-I-effekti nəticəsində karbonildəki karbon atomunda müsbət yükün əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Bu da özünə nukleofilin (spirtin) birləşməsini asanlaşdırır. Əvvəlcə aralıq məhsulun alınması ilə nukleofilin karbonil qrupuna birləşməsi və sonra isə HCl-un qopması ilə baş verir:

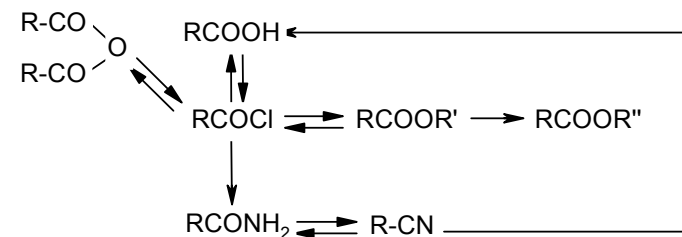
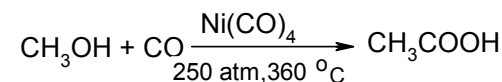


146. Malein anhidrid sənayedə benzolun oksidləşməsi yolu ilə alınır.

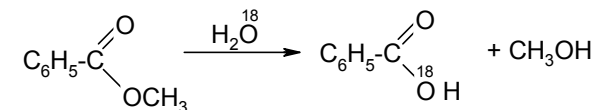
147. A maddəsi benzoil peroksiddir:



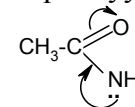
148.



149.

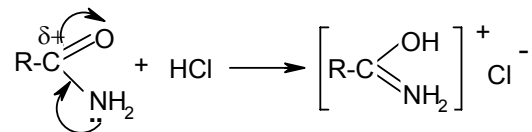


150. Turşu amidlərinin ammoniyakdan fərqli olaraq əsasi xassəsi yoxdur. Bu azot atomunun qoşalaşmamış elektron cütünün karbonil qrupunun elektronları ilə qoşalaşması ilə izah olunur. Azotun elektron cütü karbonil qrupuna tərəf yönəlir və ona görə də onun proton birləşdirməsi qabiliyyəti azalır:



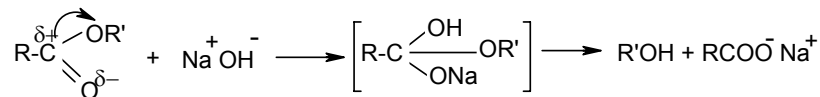
Yalnız sirkə turşusunun ammoniyaklı duzuna qələvi ilə təsir etdikdə ammoniyak ayrılır.

151. Turşu amidləri susuz mühitdə qüvvətli turşularla duz əmələ gətirir:



Bu duzlarda proton oksigenə birləşir və elektron sıxlığı maksimuma çatır. Ancaq bu duzlar su ilə parçalanır və asanlıqla ilkin amid alınır.

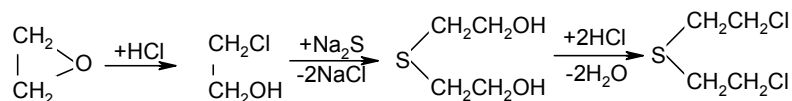
152.



153. Benzoy turşusu qələvi ilə duz şəklində ayrılır. Benzaldehyd NaHSO_3 vasitəsilə bisulfit birləşməsini əmələ gətirir. Yerdə qalmış benzil spirti qələvi mühitdə efirlə ekstraksiya edilir.

7. Kükürdüzvi birləşmələr

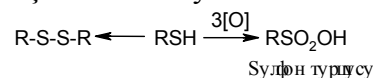
154.



İprit protoplazmatik zəhərdir. İlk dəfə Almaniyada İpr çayı yaxınlığında zəhərləyici maddə kimi istifadə olunmuşdur. Məhz buna görə də maddəyə iprit adı verilmişdir.

155. A- HOSO_2Cl , B- NH_3 , B-[O], Q-dehidratasiya edən agent, D- NaOH .

156. A-disulfid $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$, B-etansulfo turşusu $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SO}_2\text{OH}$, D-sirkə turşusu. Reaksiyanın sxemi:

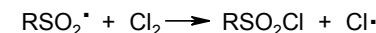
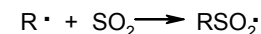
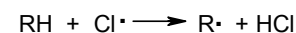
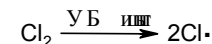


Tiolların oksidləşməsində əvvəlcə kükürd oksidləşir, spirtlərdə isə karbonun oksidləşmə dərəcəsi artır (etanolda 2-yə, asetaldehidə 1-ə qədər).

“Oksidləşmə dərəcəsi” anlayışını yada salaq. Kimyəvi əlaqənin elektrostatik nəzəriyyəsi oksidləşmə dərəcəsi anlayışının formalaşmasına gətirib çıxarır. Bu isə valentlik və onu tamamlayan anlayışına yaxındır.

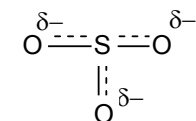
Oksidləşmə dərəcəsi atom qəbul edən yükə müvafiqdir, əgər kimyəvi əlaqələrin elektron cütüyü daha elektromənfi atomuna tərəf yerini dəyişir. Beləliklə, demək olar ki, oksidləşmə dərəcəsi– molekulda atomun şərti yükü olub, molekul təkcə ionlardan ibarətdir, bütövlüklə molekul neytraldır müddəsinə əsasən hesablanır.

157. Sərbəst radikal mexanizmi (S_R):

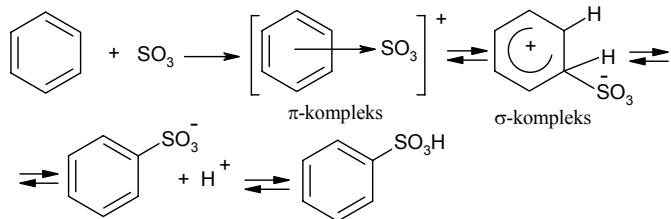


Sulfonatlar (RSO_3Na) $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ yuyucu vasitələrin tərkibinə daxil olur. Bu reaksiya 40-cı illərdə Almaniyada sabun əvəzəcilərin alınmasında istifadə olunmuşdur.

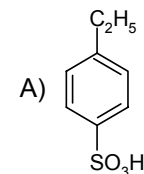
158. Sulfollaşdırıcı agent- SO_3 , yəni



Elektrofil əvəzetmə reaksiyası:

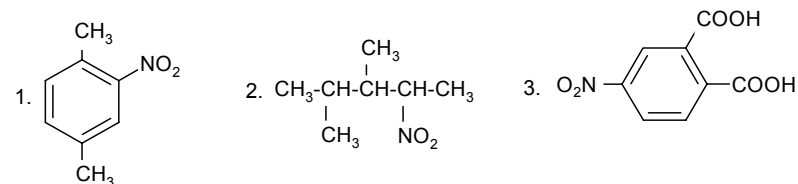


159.



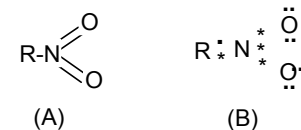
8. Nitrobirləşmələr

160.

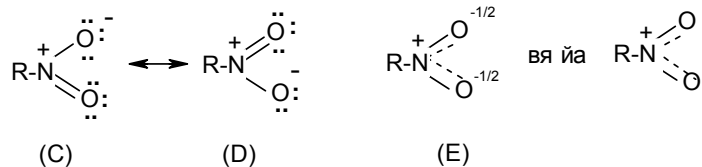


161. 1. 3-nitro-2,5-dimetil-3-heksen
 2. α -bromfenilsirkə turşusunun p-nitrofenil efiri
 3. 4-nitro-2,6-dimetilfenol.

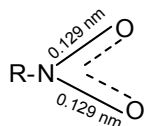
162. Əvvəllər nitrobirləşmələrin 5-kovalentli azot (A) düsturundan istifadə edirdilər, bu isə düz deyildir. Belə ki, (II dövr elementi Li-Ne) 4-dən çox kovalent əlaqə əmələ gətirə bilməz. Əks halda oktet qaydası pozulur. (B) molekulun təsvirində bu qaydaya riayət edilir:



Nitro qrupun quruluşunu həm də (V, Q, D) kimi göstərmək olar:

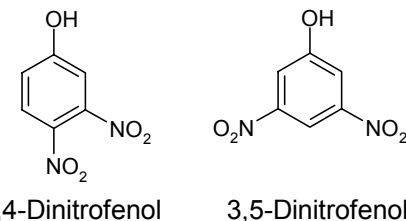
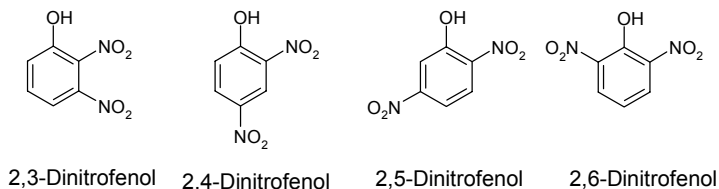


Bu formullarda π -elektronların real paylanması göstərilmiş, bu paylanma aralıqdır və hər iki N=O əlaqələri tamamilə eyni qiymətlidir. Ona görə də nitro qrupun quruluşunu (D)-formulu ilə göstərmək daha düzgündür. Bu, mezomeriya (və ya qoşulma) halıdır. Əlaqələr aralıq xassəsi daşıyır. Elektron sıxlığının paylanması bərabərləşir nitro qrupun mezomer strukturu rentgenstruktur məlumatlarına görə təsdiq olunubdur. Hər iki N-O əlaqələrin uzunluğu sadə N-O və iqiqat N=O əlaqələrin arasında olan məsafəyə bərabərdir:



Azot və oksigenin üstündə olan əks yüklü hissəciklərin olmasına görə nitrobirləşmələr polyar həlledicilərdir. Nitro qrup elektroakseptor qrupdur, (-I) və (-M)-effektlərə malikdir.

163. Dinitrofenolun cəmi 6 izomeri var:

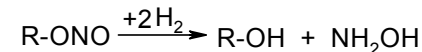
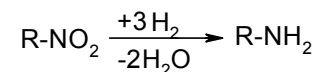


164. A) 2-brompropan, B) 2-nitropropan, V) 2-aminpropan.

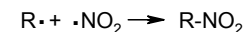
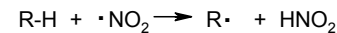
165. Verilmiş birləşmələr içərisində 2,4-dinitro-1-xlorbenzol (1) S_N reaksiyasına asan daxil olur. (1-3) birləşmələri isə ikinci qrup əvəzedicilər vasitəsilə aromatik nüvəni yüksəzləşdiyi üçün elektrofil əvəzetməyə, xüsusən, Fridel-Krafs reaksiyasına daxil olmur.

166. n-Nitrofenol ən yüksək turşuluq xassəsinə malikdir. Çünki p-nitrofenolda (-M) və (-I) effektlərinin cəminin təsiri nəticəsində p-nitro qrupu elektron sıxlığını özünə çəkir. m-Nitrofenolda isə yalnız (-J) effekt təsir göstərir.

167. Reduksiya məhsulları ilə nitrobirləşmədə və onun izomeri olan nitrat turşusunun efirində əlaqələrin düzülüşünü sübut etmək olar:



168. Reaksiya qabiliyyətinə və nitrollaşma məhsulunun tərkibinə görə propanda nitro qrupla əvəz olan hidrogen atomlarının sayını bilmək olar. Propanda altı birli və iki ikili C-H əlaqələr 1:5 təşkil edir. Bundan başqa, ehtimal edilir ki, nitroetan destruksiya edir. Parafinlərin nitrolaşması radikal prosesdir:



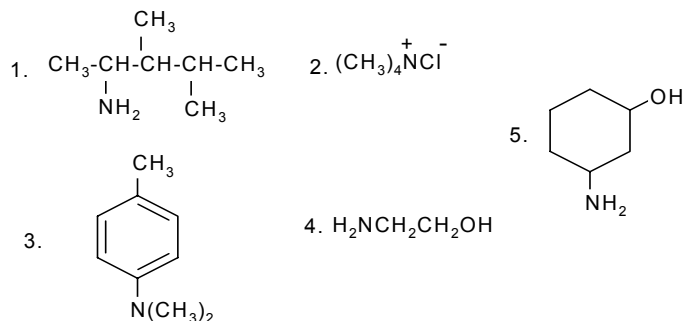
Əlavə məhsul olaraq nitrit turşusunun efirləri də alınır.

169. Həcmli üçlübutil qrupu əvəzedicinin o-vəziyyətinə daxil olmasına mane olur.

9. Aminlər

170. 1) Metilamin, 2) 2-aminpropan, 3) trimetilamin, 4) difetilamin, 5) 2-aminpentan, 6) 2-hidroksi-N-metilamin, 7) 1-amin-2-naftol, 8) p-aminsalisil turşusu.

171.



172. Bu, nitro qrupun güclü (-) İ effekti ilə əlaqədardır.

173. N,N-Dimetilanilində (2) azotun sərbəst elektron cütünün aromatik nüvə ilə qoşulması hesabına əsaslığı zəifləyir. 2,6-Dietil-1-dietilaminbenzolda (1) isə iki dietil qruplarının fəza çətinliyi hesabına dietilamindəki elektron cütləri benzol halqası ilə qoşulmur. Ona görə də (1) birləşməsi yüksək əsaslılıq göstərir.

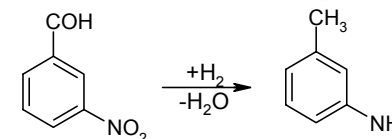
174. Ardıcıl olaraq xlorlaşma, nitrolaşma, xlorun nukleofil əvəz olunması və reduksiya kimi reaksiya mərhələləri istifadə olunur. Beləliklə, benzol ardıcıl olaraq xlorbenzola, 2,4-dinitrofenola çevrilir, sonra isə nitro qrupu reduksiya edilir.

175. Əvvəlcə anilin duza çevrilir. Bu zaman nitrobenzol ayrılır. Sonra isə duzu qələvi ilə işlədikdə sərbəst anilin alınır.

176. Nitrobirləşmələrin aminlərə qədər reduksiyası nəcib olmayan metalların (Fe, Sn, Pb və s.) təsiri ilə həyata keçirilir. Reaksiya adətən turş mühitdə, katalitik reduksiya yolu ilə, elektrolitik, həmçinin digər reduksiyaedicilərin köməyi ilə aparılır.

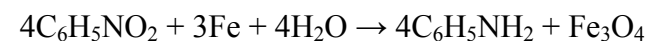
Metallarla və ya katalitik reduksiya-molekulyar hidrogenləşmənin mexanizmi karbonil birləşmələrin reduksiyasına oxşardır. Metallarda elektronlar asanlıqla hərəkətdə ola bilərlər və buna görə də karbonil birləşmələrə birləşən nukleofil reagent kimi özlərini aparırlar.

Aromatik nitrobirləşmələrin katalitik reduksiyası, bir qayda olaraq, onları birli aromatik aminlərə çevirir. Molekulyar hidrogen əvəzinə hidrazin də istifadə etmək olar. Hidrazin seçici olaraq reduksiyaedici kimi təsir edir, belə ki, karbonil qrupuna toxunulmur. Lakin bu seçicilik qələvi mühitdə və yüksək temperaturda özünü göstərmir. Beləliklə, m-nitrobenzalhid m-toluidinə qədər reduksiya olunur:



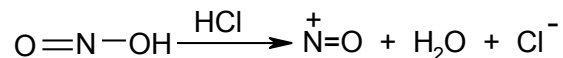
Nitrobirləşmələrin reduksiyası üçün həmçinin ammonium və natrium-sulfidlərdən istifadə olunur. Onların istifadə olunması imkan verir ki, polinitrobirləşmələri hissə-hissə reduksiya etsin. Məsələn, dinitrotörəmələri nitroanilinə kimi reduksiyasına imkan verir.

Turş mühitdə dəmir ilə reduksiya texniki əhəmiyyət daşıyır (Beşəm):

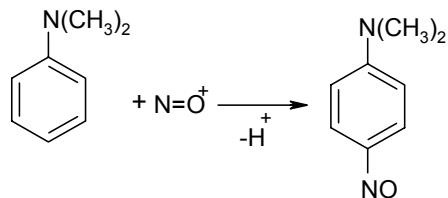


Bu üsulun üstünlüyü metalın ucuzluğunda və turşunun az istifadə edilməsindədir. Laboratoriya şəraitində xlorid turşusunda qalay ilə reduksiya, sirkə turşusunda sink ilə reduksiyanın mühüm əhəmiyyəti vardır. Sonuncu halda asetillənmiş aminlər alınır.

177. Nitrit turşusu xlorid turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda elektrophil hissəcik olan nitrozo kation əmələ gəlir:



Üçlü aromatik aminlər S_E reaksiyasına müvafiq nitrozo birləşmə əmələ gətirir:

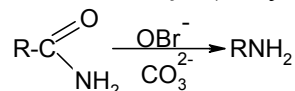


Alifatik üçlü aminlər nitrit turşusu ilə davamsız duz əmələ gətirirlər. Lakin son məlumatlardan məlum olur ki, xüsusi şəraitdə üçlü alifatik aminlər nitrit turşusu ilə reaksiyaya girir və ikili aminlərin N-nitrozo törəmələrini əmələ gətirir. Azotun ayrılması nəticəsində aldehid və keton ayrılır. Bu reaksiyanın mexanizmi hələ də aydın deyil.

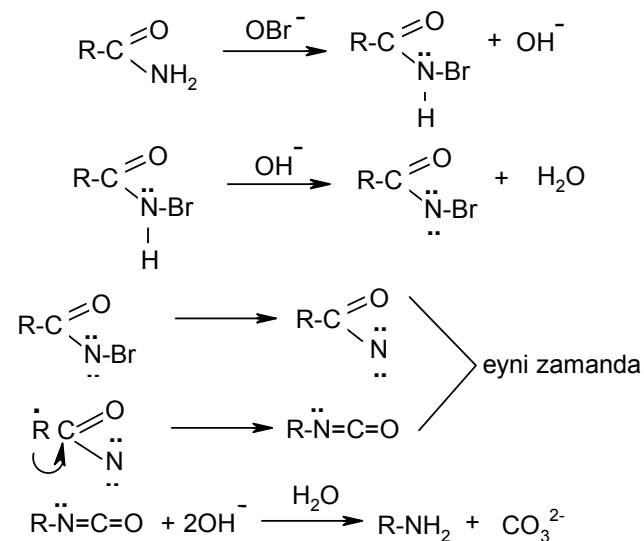
178.

- A) $\text{C}_4\text{H}_5-\text{CH}_2\text{NH}_2$ B) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ V) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
Benzilamin N-Benzilidenbenzilamin Asetofenon

179. Bu reaksiya (amid-amin) yenidən qruplaşma ilə gedir. Belə ki, karbon atomunun karbonil qrupu ilə əlaqədə olan qrup son birləşmədə azot atomuna birləşir (1,2-yerdəyişmə):



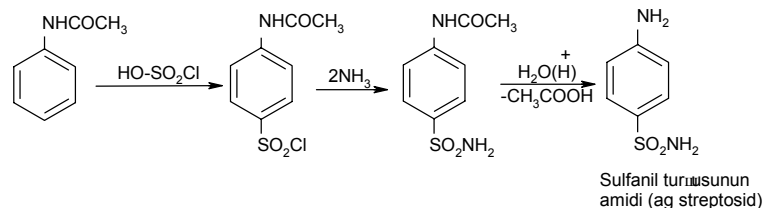
Ehtimal edilir ki, reaksiya beş mərhələli mexanizm üzrə gedir: amidlərin halogenlənməsi, elektronakseptor brom atomu ilə hidrogen ionunun qopması, azot atomunda elektron çatışmazlığı yaranması ilə halogen ionun uzaqlaşdırılması, izosianata yenidən qruplaşması və onun hidrolizi:



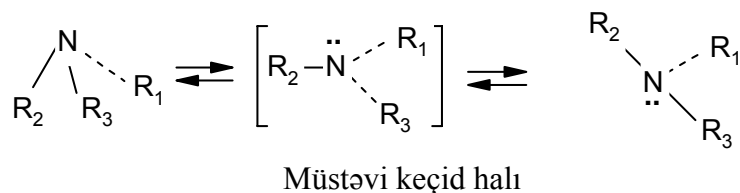
Reaksiya nəticəsində bir sıra aralıq məhsullar ayrılmışdır (Hofman).

180. Aromatik aminlərdə azot atomunda sərbəst elektron cütünün benzol nüvəsinin π -elektron sistemi ilə qarşılıqlı təsiri hesabına nukleofillik azalır (ρ - π qoşulma).

181.

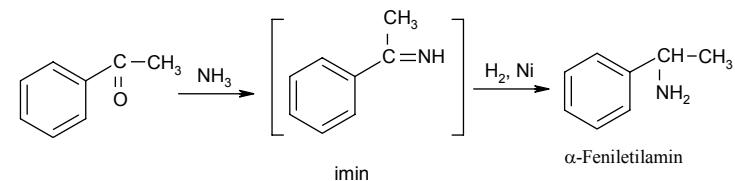


182. Aminlər ammonyakin törəməsi olub piramida şəkilli konfigurasiyaya malikdir. Sterokimyəvi nəzəriyyəyə görə, NR₁, R₂, R₃ molekulaları qeyri-simmetrik quruluşa malikdir və optiki antipodlara parçalana bilirlər. Lakin parçalanma amin molekulunun fasiləsiz inversiyası səbəbindən baş vermir. Bir piramida konfigurasiyanın digər konfigurasiyaya çevrilməsi üçün enerji keçidi 15,4 kc/mol təşkil edir. Əgər aktivləşmə enerjisi 75 kc/mol-dan çoxdursa, onda optiki izomer isə otaq temperaturunda davamlıdır.

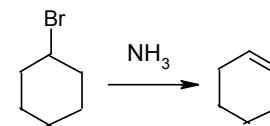


Başqa sözlə, optiki izomerlər tez bir-birinə keçir. İnversiya prosesi bu zaman müstəvi keçid halını özünə daxil edir. Belə konfigurasiya dönməsinin sürəti saniyənin 10³-10⁵-ni təşkil edir. Bu sürət izomer qarışığının bölünməsi sürətindən daha çoxdur. İndiyə qədər qeyri-simmetrik üçlü alifatik aminlərin optiki izomerlərini bir-birindən ayırmaq mümkün olmamışdır. Yeganə hal olaraq Treqer xüsusi halda bu problemin həllinə nail olmuşdur.

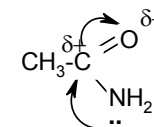
183. Asetofenon. Ehtimal olunan mexanizm aralıq iminin alınması ilə gedir:



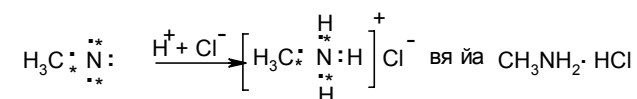
Qeyd etmək lazımdır ki, ketonların reduksiyaedici aminləşməsi tərkibində ikili alkil qrupu saxlayan aminləri verir. Ümumiyyətlə, belə aminlər çətin alınır. Belə ki, ikili alkilhalogenidlərdən aminlər sintez edildikdə eliminləşmə reaksiyası baş verir. Məsələn, tsikloheksilbromidin ammonolizi tsiklohekseni verir:



184. Asetamiddə azot atomunun elektron cütünün karbonil qrupunun π-elektronu ilə qoşulması nəticəsində əsasi xassədən məhrum olur. Bu, azotun elektron cütünün C=O qrupuna tərəf yerdəyişməsinə və həmin cütüün proton birləşdirmə qabiliyyətinin azalmasına gətirib çıxarır:

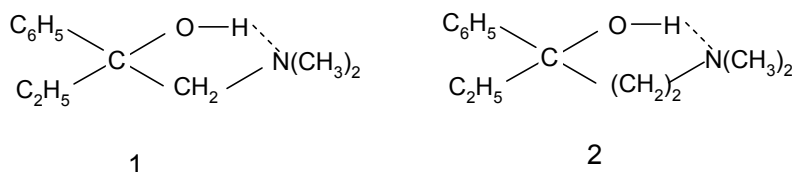


Aminlər isə üzvi əsasdır. Əsasi xassələr azot atomunun elektron cütü ilə izah olunur. Metilamin davamlı ammonium duzları əmələ gətirir.



Dördlü ammonium birləşmələrində azot 4-valentli olaraq 4 eyni kovalent əlaqə əmələ gətirir. 5-ci valenti ion təbiətli əlaqədir. Müsbət yüklü ammonium qrupu Cl⁻ anionunu adi elektrostatik dərəcələrlə saxlayır.

185. 1 və 2 birləşmələrində OH...N molekul daxili hidrogen əlaqəsi (HƏ) var. Çox duru məhlullarda 0,1-0,001 M molekullararası HƏ praktiki olaraq reallaşmır. İQ spektrdə 3500-3300 sm⁻¹ yayılmış udulma zolağı molekul daxili HƏ-nin varlığı göstərilir. Molekul daxili HƏ-nin davamlılığı, əsasən, bu əlaqə ilə əmələ gələn tsiklin konfigurasiyasından asılıdır. (1) və (2) aminspirtlərdə molekul daxili HƏ-nin davamlılığı CH₂-qrup sayına münasibdir. Yəni 5-dən 6-üzlü tsiklə keçdikcə molekul daxili hidrogen əlaqəsinin davamlılığı artır:



Molekul daxili HƏ-nin davamlılığının nisbi qiymətinin sərbəst hidroksilə ($\nu=3600-3700 \text{ sm}^{-1}$) görə hesablanır.

Bunu (1 və 2 birləşmələrdə) müvafiq HƏ udulma zolağının uzun dalğalı sahəyə tərəf yerdəyişməsinə artması ilə sübut etmək olar: OH...N. Udulma zolağının nisbi yerdəyişməsinin sərbəst hidroksilə nisbətən qiyməti aşağıdakı düstura uyğun təyin olunur:

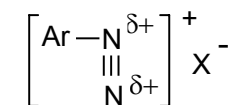
$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_0} = \nu_0 - \frac{\nu_{\text{HƏ}}}{\nu_0}$$

Burada ν_0 sərbəst hidroksilin udulma tezliyidir. $\nu_{\text{HƏ}}$ isə hidrogen əlaqəsində iştirak edən hidroksilin tezliyidir (ЖОХ, 1965, №.2066, Л. Hayка).

10. Azo- və diazobirləşmələr

- 186.** 1) Fenildiazoniumxlorid, benzoldiazoniumxlorid;
2) Benzoldiazohidrat; 3) 4,4'-dimetildifenilhidrazin.

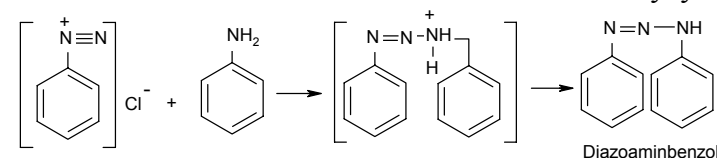
187. 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-ONa}$, 2) Diazokation qoşulmuş iondur, hər bir azot atomu qismən müsbət yük daşıyır:



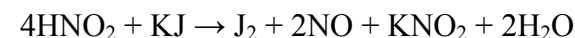
3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$

188. 10⁰C-dən yuxarı temperaturda davamlı olmayan diazonium duzlarından C-N əlaqəsi qırılmaqla fenol əmələ gələ bilər.

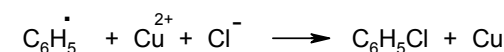
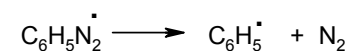
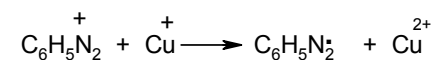
189. Anilin əsas hissəsi diazonium duzu ilə reaksiyaya girir:



190. Nitrit turşusu oksidləşdiricidir. Onun artığı J⁻ ionunu J⁰ qədər oksidləşdirir, nişastaya göy rəng verir və kağız göyərir. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



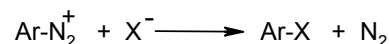
191. Diazonium duzlarının parçalanması çox ehtimal ki, aril radikallarının əmələ gəlməsi mərhələsi ilə gedir. Mis duzlarının katalitik təsiri onunla bağlıdır ki, onlar aril radikalların əmələ gəlməsinə imkan yaradır:



Mis duzları C-N əlaqənin homolizinə kömək edir.

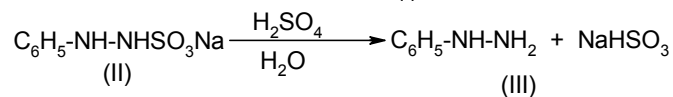
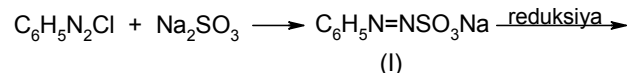
192. 1) C-N əlaqəsinin qırılması ilə; 2) bu əlaqənin saxlanması ilə (bax: 193).

193. Müxtəlif sinif aromatik birləşmələri diazo birləşmələrdən azotun ayrılması ilə (diazoəvəzləmə) reaksiyaları vasitəsilə alınır. Yəni diazo qrupu bir çox qalıqlarla (X) əvəz etmək olar. Sübut edilmişdir ki, əgər diazonium duzlarının parçalanması sxemi üzrə sərbəst getmirsə, onda onu Zandmeyer reaksiyası üzrə mis duzlarının əlavə olunması ilə aparmaq olar:



Qeyd etmək lazımdır ki, elə qrup yoxdur ki, onun varlığı diazotlaşma reaksiyasına mane olsun, bu mənada diazonium duzları Qrinyar reaktivlərindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir.

Bundan başqa, diazonium duzlarının sulfid turşusunun duzları ilə reaksiyası zamanı arildiazosulfat (I) əmələ gəlmişdir. Arilhidrazinsulfonatı (II) reduksiya edildikdə fenilhidrazinə (III) çevrilir.

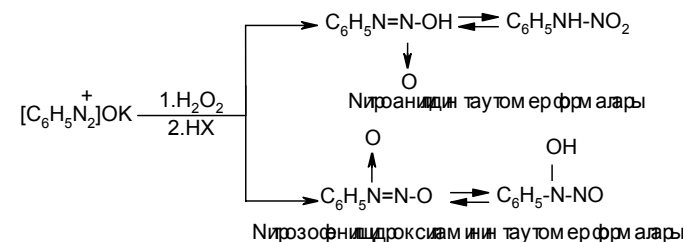


Diazo qrupun əvəzlənməsinin ən mühüm reaksiyaları

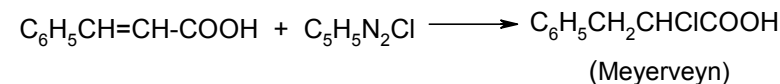
X	Reaksiya şəraiti
H	a) qaynayan etanolda spirtə sirkə aldehidinin əmələ gəlməsi. Eyni zamanda fenolun efiri alınır; b) H ₃ PO ₂ turşusunda
OH	Durulaşdırılmış sulfat turşusunda
Cl	CuCl-un iştirakında xlorid turşusunda
Br	CuBr-un iştirakında hidrogen bromid turşusunda

I	Yod ionları ilə
F	Susuz flüorid turşusunda və başqa üsullarla
CN	CuCN iştirakında qələvi sianidlərin sulu məhlullarında
SH	Qələvi sulfidlərin sulu məhlullarında
SO ₂ H	Sulfid turşusunun sulu məhlullarında SO ₂ və mis tozu ilə
SO ₂ Cl	Sirkə və xlorid turşularının qarışığında SO ₂ ilə CuCl-un iştirakında (Meyerveyn)
NO ₂	Cu ₂ O iştirakında natrium-nitritin sulu məhlulunda
H ₂ AsO ₃	Arsenitlərin qələvi sulu məhlulunda
H ₂ SbO ₃	Antimonitriillərin qələvi sulu məhlulunda
N ₃	Natrium-azidin sulu məhlulunda
HgCl ₂	Suleymaninin və mis tozunun təsirindən (Nesmyanov)

Diazotat atomlarının oksidləşməsi zamanı nitroamin və nitrozohidroksilaminlər alınır:



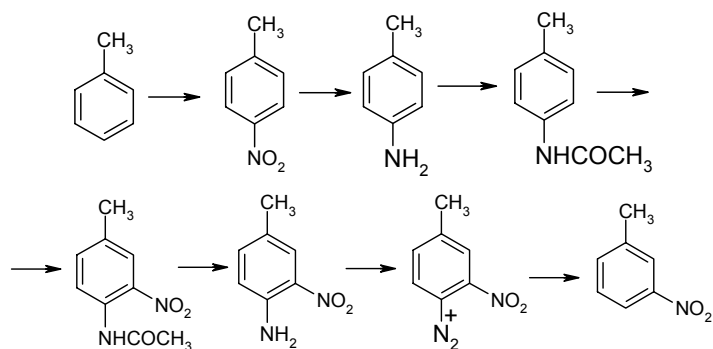
Oksidləşməyə bir və ya digər azot atomu məruz qalır. Bundan diazo birləşmələr doymamış turşuların arilləşməsi üçün istifadə olunur. Yəni ikiqat əlaqəli qoşulmuş sistemli birləşmələrin çevrilmələri üçün lazım gəlir:



Meyerveyn və Zandmeyer reaksiyaları rəqabətdə olan prosesdir.

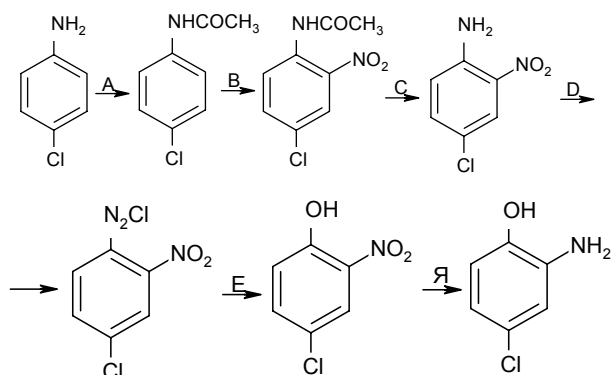
194. Reaksiya S_N1-mexanizmi üzrə gedir. Su və metanol molekulları rəqabətdə olan nukleofillərdir.

195.



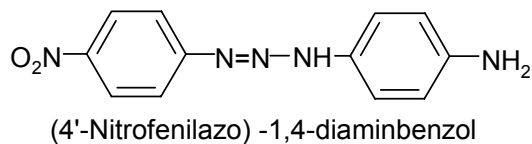
Aşağıdakı reaksiyalar istifadə edilir: nitrollaşma, reduksiya, asilləşmə, hidroliz, diazotlaşma və hidrogenin diazo ilə əvəzlənməsi.

196.



A - CH_3COCl , Б - HNO_3 , В - H_2O , Д - $\text{NaNO}_2(\text{HCl})$, E - H_2O , Я - $[\text{H}]$

197. Tələb olunan boyanın formulu və adı aşağıdakı kimidir:

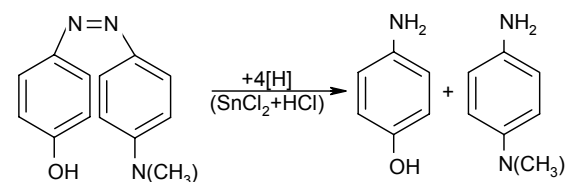


A_2N_2^+ müsbət yüklü diazonium kationu elektrofildir. Mexanizminə görə azobirləşmə S_{E} -elektrofil əvəzləmə reaksiyasına aiddir.

198. $2 > 3 > 1$.

Diazo komponentlərin fəallığı aromatik halqada yerləşən birinci növ əvəzləyicilərin olması ilə azalır. Çünki diazonium kationunun müsbət yükünün azalması onun reaksiya qabiliyyətinin azalmasına səbəb olur.

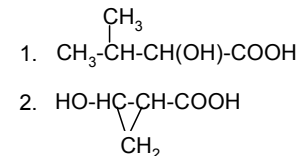
199.



200. Trinitrofenildiazonium kationunun tərkibində 3 elektroakseptor qrup olduğuna görə qüvvətli elektrofildir. Mezitilen isə daha güclü nukleofil olduğuna görə trinitrofenildiazoniumla azobirləşmə reaksiyasına daxil olur.

11. Hidroksi- və ketoturşular

201.

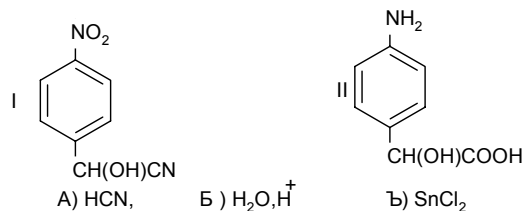


202. 1) Hidroksisirkə turşusu; 2) γ -hidroksiyağ turşusu; 3) α -hidroksiyağ turşusunun nitrili.

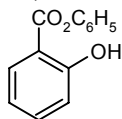
203. A) 2-brompropion aldehydi; B) 2-brompropion turşusu; C) 2-hidroksi propion turşusu.

204. $n=2$ və 3 olanda əmələ gəlmiş beş və altıüzvlü laktonlar və ya başqa sözlə, daxili efirlər daha davamlı olurlar.

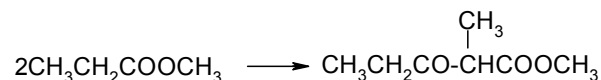
205.



206. Salisil turşusu və onun fenil efirinin (salol) molekul kütləsi müvafiq olaraq 138,2 və 214,2 olacaq. Beləliklə, 10 q turşudan 14,6 q salol əmələ gəlir (nəzəri çıxıma görə 94%).

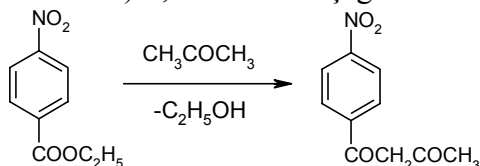


207.



Mürəkkəb efir kondensləşməsi - əsasi katalizator (natrium-alkoholyat və s.) iştirakı ilə α -metilen qrupu tərkibli 2 mol alifatik karbon turşusunun mürəkkəb efirinin qarşılıqlı təsirindən β -ketoturşuların mürəkkəb efirinin alınmasından ibarətdir.

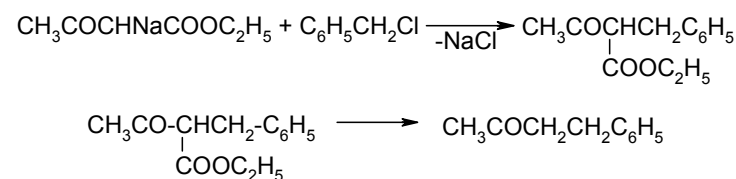
208. 1-(4'-Nitrofenil)-1,3-butadion aşağıdakı sxem üzrə alınır:



209. Son məhsul olan izoyağ turşusu aşağıdakı çevrilmələr nəticəsində alınır:

Asetosirkə efiri \rightarrow dinatrium asetosirkə efiri \rightarrow dimetilasetosirkə efiri (metil yodla ikiqat alkülləşmə ilə alınan) və onun turşu parçalanması.

210. Benzilxloridin natriumasetosirkə efirinə təsir etdikdə keton parçalanmasından sonra keton birləşməsi alınır:



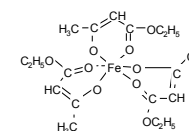
211. A-CH₂-B quruluşlu birləşmələr keto-enol tautomerliyi göstərir, harda ki, A və B qruplar RCO, CN, NO₂, COOR-dir. Məsələn, asetilaseton (CH₃COCH₂COCH₃), siansirkə turşusunun etil efiri (NCCH₂COOC₂H₅) və s.

212. Doymamış birləşmə kimi (enol forma) asetosirkə turşusunun etil efiri (ASE) brom birləşdirir, ikiqat əlaqəli (enol) karbon atomunda hidroksil olan spirt kimi isə dəmir 3- xloridlə çəhrayı rəng verir (enolun xarakterik efiri)*).

ASE-nin FeCl₃ iştirakı ilə çəhrayı rəngli törəməsinə brom əlavə olunduqda rəng itir, sonra yenidən əmələ gəlir. Belə ki, ASE keton forması yenidən enola çevrilir. Beləliklə, ASE keton və enol kimi reaksiyaya girir. Adi ASE dinamik tarazlıq halında olan keton və enol qarışığından ibarətdir.

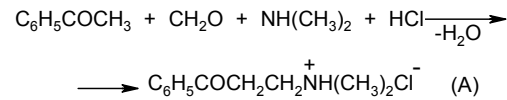
213. I və II molekullar həmçinin III və IV enantiomerdir, onlar bir-birinin güzgü əksidir. II – III və II – IV molekulları isə diastereomerlərdir.

*) Дям пр 3-хлориди аяфсуда мящулунун АСЕ-дя ям яя эялрдийком пекс дузу чярай-рнго верр, суда вя цзв пядендря пшо,ур



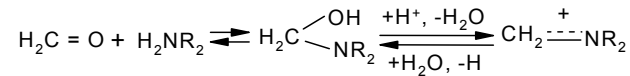
12. Aminketonlar, aminspirtlər və aminturşular

214.

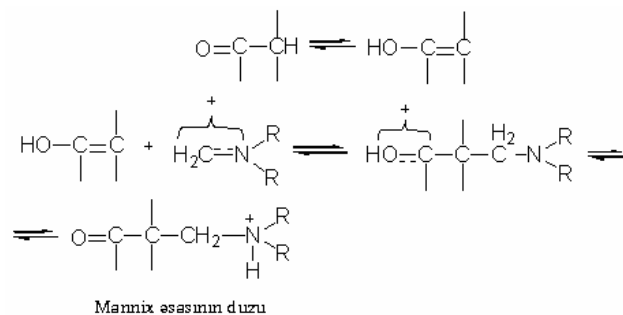


Mannix reaksiyası əsasında formaldehid və aminlərin təsiri ilə karbon atomunda aktiv hidrogen atomu olan birləşmələrin aminmetilləşmə məhsulu alınır.

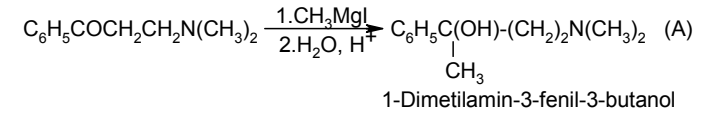
Ehtimal edilir ki, formaldehidin aminlə qarşılıqlı təsiri zamanı aralıq məhsul, azotun sərbəst elektron cütünün yerdəyişməsi ilə stabilləşən, turş mühitdə karbonium kationuna çevrilən və metilol törəməsi əmələ gəlir:



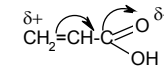
Sonra isə bu kation turşu iştirakında, C-H-turşu birləşməsinin enol forması ilə aldol tipli reaksiyaya daxil olur və aminmetilləşmə C-H-turşu birləşməsi əmələ gətirir:



215.

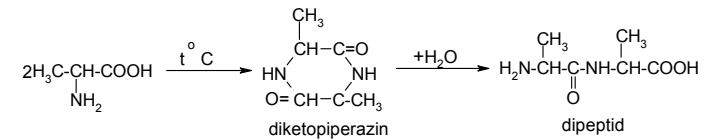


216. A-H₂N-CH₂-CH₂COOH β-aminpropion turşusu. Ammonyakın α,β-doymamış turşulara birləşməsi β-aminturşularının alınma üsuludur. Belə birləşmə sırası (Markovnikov qaydasına əks olaraq) karboksil qrupunun təsiri ilə ikiqat əlaqənin pol-yarlaşması ilə təyin edilir:

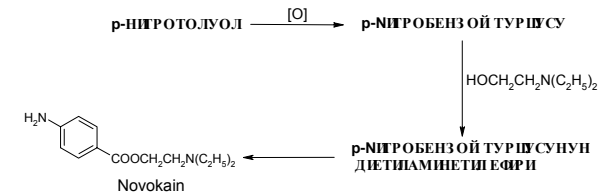


217. Tripeptid alanin, alanin və fenilalanindən ibarətdir.

218.



219.



Novokain – p-aminbenzoy turşusunun dietilaminitil efiridir. Onun hidroxlorid duzu effektiv yerli keyləşdirici kimi istifadə olunur. Novokainin müxtəlif sintez üsulları məlumdur.

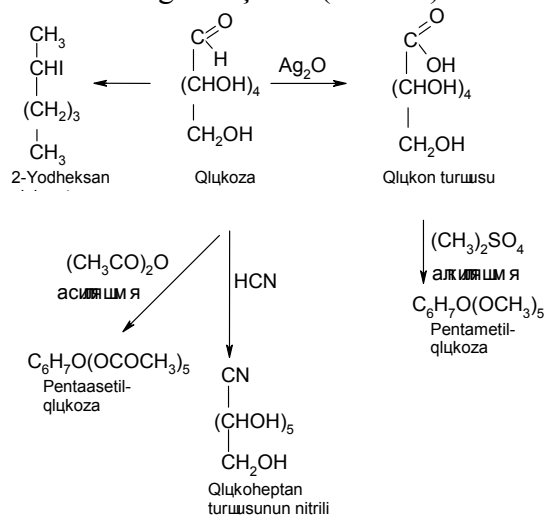
220. A-HNO₃, B-(H₄N)₂S, V-HNO₂ və qızdırma, Q-SnCl₂, D-[H].

m-Aminfenol benzoldan dinitrobenzol və m-nitroanilin vasitəsilə, o- və p-aminfenollar isə müvafiq nitrofenolları reduksiya etməklə alınır.

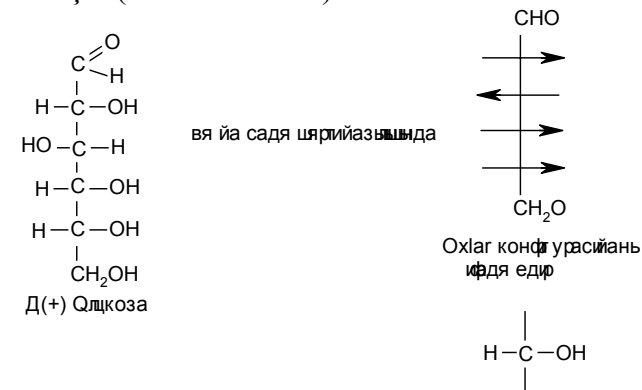
13. Karbohidratlar

221. Qlükoza ilk dəfə Kirxhof tərəfindən nişastanın hidrolizindən (1811) alınmışdır. Qlükoza hidrogen yodid ilə reduksiya olunduqda 2-yodheksana çevrilir. Dimetilsulfat və sirkə anhidridi ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda, pentametil və pentaasetilqlükoza alınır. Bu da qlükoza molekulunda beş hidroksil qrupunun olduğunu sübut edir. “Gümüş güzgü” reaksiyası, sianid turşusunun birləşməsi və s. birmənalı olaraq aldehid qrupunun varlığını təsdiqləyir.

Beləliklə, qlükozanın aldehid formasını qəbul edirik. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu törəmələr digər formalarda da mövcud ola bilər. Əslində isə qlükozanın və fruktozanın alkülləşməsi karbonil qrupuna xas olan xassələrinin itməsinə gətirib çıxarır (bax: 223):

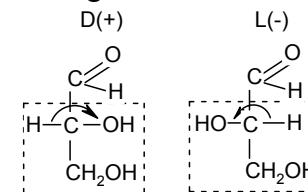


222. E.Fişer (XIX əsrin sonu).



(+) və (-) optiki fırlanmanın istiqamətini göstərir. D,L konfigurasiyanı göstərir.

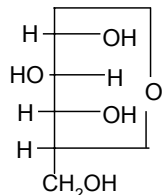
D şərti işarə şəkərin proeksiya formulunda asimmetrik karbon atomundakı hidroksil qrupun sağ tərəfində yerləşməsinə, L isə əksinə sol tərəfdə yerləşməsinə göstərir. Bunu siranın təməli olan qliserin aldehid misalında göstərək:



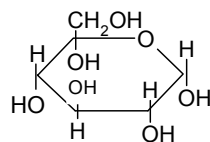
223. Qlükoza fuksinsulfid turşusu ilə rəng vermir, bisulfid birləşməsi əmələ gətirmir. Beş hidroksil qrupundan biri xüsusi xassələrə malikdir. Onun reaksiya qabiliyyəti yüksək olur. Fişer düsturundan 2 dəfə çox olan izomerlərin sayı, mutarotasiya təzə hazırlanmış məhlulların fırlanma bucağının dəyişməsi və s. məsələləri izah etmək lazımdır.

Bu əks fikirlərin izahı zamanı nəzərə almaq lazımdır ki, monosaxaridlər yalnız aldehid- və ketospirtlər quruluşunda deyil, həm də tərkibində sərbəst aldehid- və ketoqrup olmayan, lakin tsiklin qırılması ilə asanlıqla hidroksil qrupu əmələ gətirən, daxili tsiklik yarımasetal kimi ikili quruluşa malik ola bilər. Məhlullarda

monozlar dinamik tarazlıqda olan tsiklik və açıq okso-formada, kristallarda isə onlar tsiklik quruluşda olurlar. Bu, halqavi-zəncirli adlanan tautomeriyadır. Tarazlıq reaksiyada iştirak edən forma tərəfə yönəlir və nəticədə isə monosaxarid bütövlükdə bir formada reaksiyaya girir:

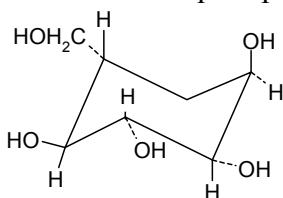


α -D-qlükoza. Tollens



α -D-qlükoza.

α -D-qlükopiranoza, Xeuors



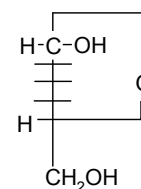
α -D-qlükopiranozanın kürsü konformasiyası

Polyarografiya üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, D-qlükoza məhlulunda sərbəst aldehyd cəmi 0,0026%-ni təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, Xeuors düsturları halqanın müstəvi quruluşunu ifadə edir. Lakin rentgenquruluş analiz göstərmişdir ki, monoz və piranozalar “kürsü” formasında mövcuddur. Tsikloheksan kürsü konformasiyasında olur. Piranozada həcmli əvəzedicilərin maksimum sayı dörd ekvial vəziyyətində yerləşibdir.

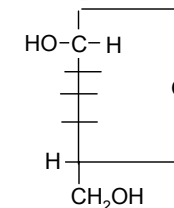
224. Yarımasetal hidroksili monosaxaridin konfigurasiyasını, yəni D- və ya L-sirasına aid olmasını təyin edən hidroksil qrupu ilə bir tərəfdə yerləşərsə, bu tsiklik formaya α forma (sis-vəziyyət) adlanır. Həmin qruplar trans- vəziyyətindədirsə β -forma adlanır.

α - və β -formalar antipod deyil, onlar diastereomerdir. Diastereomerlərin xüsusi halı anomerdir. Bu birinci karbon atomunda

konfigurasiyası ilə fərqlənən diastereomer aldehydlərə aiddir. Anomerlərin fiziki və kimyəvi xassələri fərqlidir.

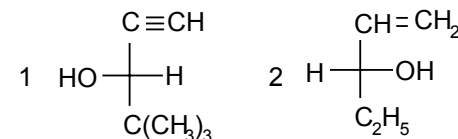


D-heksozanın
 α -formasının δ -oksidi

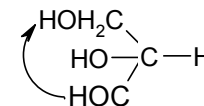


D-heksozanın
 β -formasının δ -oksidi.

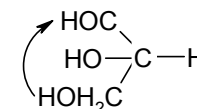
225.



226. Ədəbiyyatda Kan-İnqold-Preloqa görə stereokimyəvi təyin üçün model elə yerləşməlidir ki, asimmetrik atomda olan kiçik əvəzedicilə müşahidəçidən ən uzaqda olsun. Qalan üç əvəzedicilə müşahidəçiyə baxan tetraedr əsasında olmalıdır. Qrupların böyümə sırası saat əqrəbinin əksinə azaldıqda konfigurasiya S işarəsi ilə, saat əqrəbi istiqamətində, azaldıqda isə R işarəsi ilə ifadə olunur. Beləliklə, qliserin aldehydi üçün bu işarələr aşağıdakı kimidir:



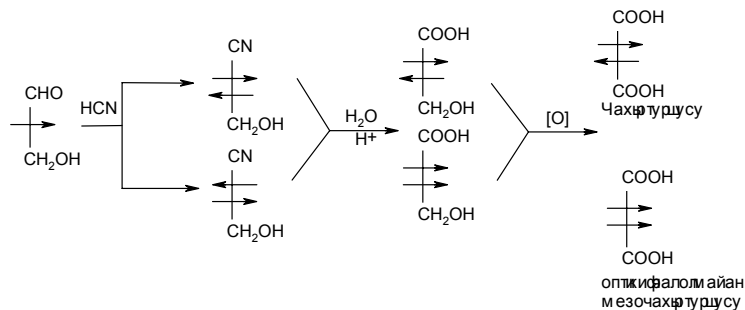
R-konfigurasiya
(+)-Qliserin aldehydi



S-konfigurasiya
(+)-Qliserin aldehydi

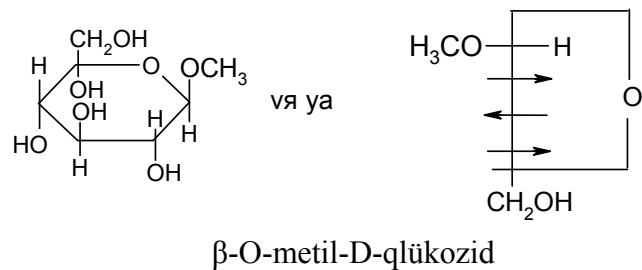
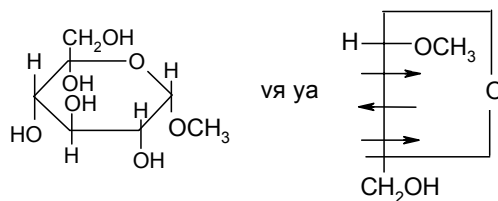
227. 1) R, R; 2) S, S; 3) 2R, 3S, 4R, 5R-qlükoza.

228.



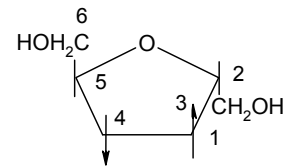
Beləliklə, yeni asimmertik mərkəz əmələ gəlir və iki mümkün konfigurasiyada iki sıra maddə əmələ gəlir.

229.



230.

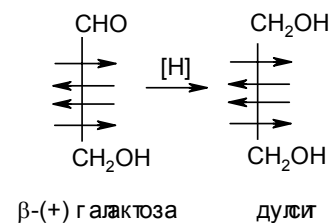
118



$\beta\text{-D-fruktofuranosa}$ ($\beta\text{-D-fruktoza}$).

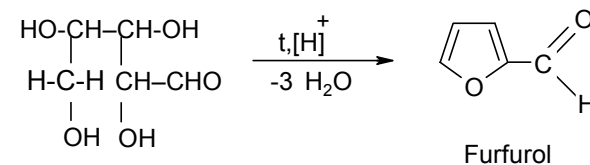
231. $\alpha\text{-D-qlükopiranoza}$.

232.



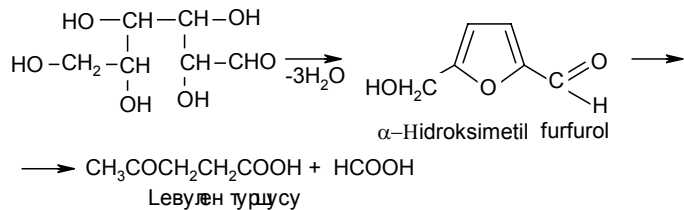
Alınan spirt (dulsit) qeyri-aktiv mezo formadır.

233. Pentoz və heksozların turşulara qarşı münasibəti fərqlidir. Pentozdan furfural əmələ gəlir:

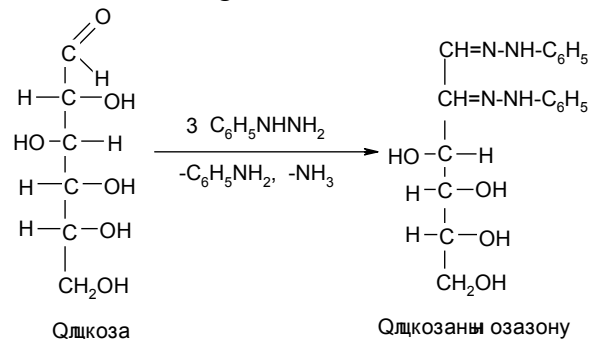


Analoji şəraitdə heksoza levulin və qarışqa turşularına çevrilir. Aralıq məhsul kimi oksimetilfurfural əmələ gəlir.

119



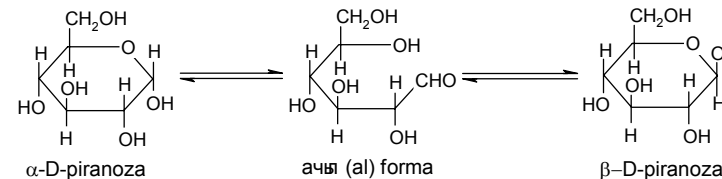
234. Qlükoza, fruktoza və mannoza epimerlərdir. Onlar eyni ozazon əmələ gətirir. Belə ki, fenilhidrazinlə reaksiyada artıq ozazonun əmələ gəlməsi ilə molekulun “yuxarı” hissənin quruluşu “bərabərləşir”. Aşağıda qlükozanın fenilhidrazinlə reaksiya sxemi göstərilib. Bu zaman əvvəlcə onun aldehid qrupu fenilhidrazinlə adi qayda ilə reaksiyaya girərək fenilhidrazon əmələ gətirir. Sonra ikinci molekul fenilhidrazin oksidləşdirici kimi təsir göstərir və qonşu hidroksil qrupunu karbonilə çevirir və fenilhidrazinin üçüncü molekulunu ilə reaksiyaya girərək qlükozanın ozazonunu əmələ gətirir:



Bu reaksiyaların köməyi ilə aldozlardan ketozlara keçmək olar.

235. Təzə hazırlanmış şəkər məhlulunun firlanma bucağının dəyişməsinə mutarotasiya deyilir. Bu prosesin, məsələn, α -qlükoza üçün xarici göstəricisi α -qlükozanın yeni hazırlanmış məhlulunun firlanma bucağının məhlulun qalmasından asılı olaraq $+113^\circ$ -dən $+52^\circ$ -dək azalmasıdır. Tautomer tarazlığı vəziyyəti yaranana qədər monozun bir tautomer formasından digər formaya keçməsi ilə əla-

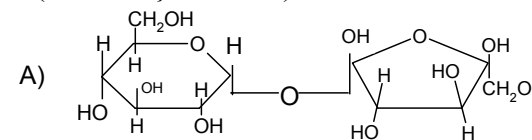
qədardır. α - və β -formalarının mövcudluğu mutarotasiya hadisəsinə əsasən kəşf edilmişdir.



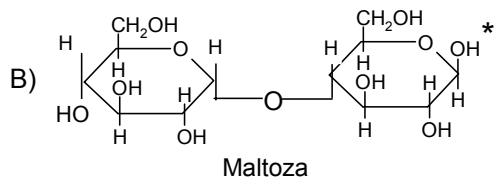
Aldoz molekulunun böyük hissəsi α - və β -piranoz formalarında və yalnız 0,4%-açıq α -aldehid formasındadır. Ona görə də aldozların sulu məhlulu aldehid qrupuna aid olan bir çox reaksiyaları göstərmir.

236. Maltoza reduksiya olunmuş disaxariddir. Ona görə də o “gümüş güzgü” reaksiyasını verir, saxaroza isə əksinə vermir. Bu səbəbdən onun ozazonunu almaq olmur.

İki tip disaxarid məlumdur. Onların fərqi hər iki qlikozid hidroksili və ya bir qlikozid və bir spirt hidroksili əlaqəsinin yaranmasında iştirak edib-etməməsindən asılıdır. Birinci tipə saxaroza misal ola bilər (A), bu qlikozido-qlikozid disaxariddir. Gümüş güzgü reaksiyasını vermir, Felinq mayesini reduksiya etmir. Bu, reduksiya etməyən şəkərdir. Maltoza (B) - ikinci tipə aiddir, qlikozido-qlikozid və ya reduksiya edən disaxariddir, mannozların bütün reaksiyalarına malikdir. Belə ki, tərkibində sərbəst qlikozid hidroksili var (ulduzla işarə edilib):

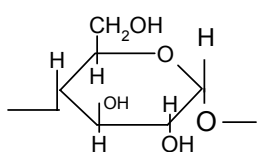


Saxaroza
(α -D-qlükopiranozil)- β -D-fruktofuranozid, saxaroza

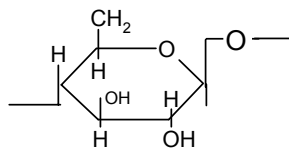


4-O-[α -D-qlükopiranozil]-D-qlükopiranoza

237. Nişasta və selüloz qlükoza qalıqlarından düzəlmişdir. Polisaxarid molekulları adətən qlükozid və dördüncü hidroksil hesabına əmələ gəlir. Selüloz və nişastanın ümumi formulu $(C_6H_{10}O_5)_n$ -dir. Onların elementar özəyi – $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ olub, qiyməti yüzələrə və minlərə çatır.



nişastanın elementar özəyinin quruluşu (α -1,4-qlükozid əlaqəsi)

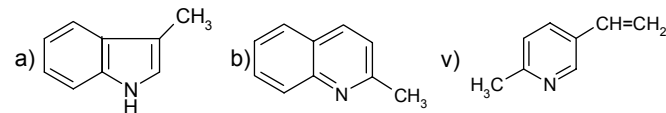


selülozun elementar özəyinin quruluşu (β -1,4-qlükozid əlaqəsi).

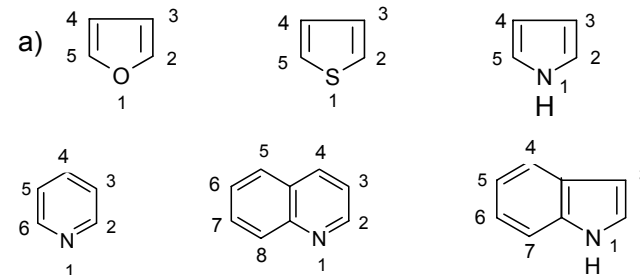
Nişasta –amilopektin (78-85%) və amiloza (15-25%) polisaxarid qarışığından ibarətdir. Onlarda qlükozid qalıqlar, α -1,4-qlükozid-qlükoz əlaqəsindən əmələ gəlmiş, oksigen körpüsü ilə birbirinə birləşmişdir. Selüloz molekulu β -1,4-qlükozid əlaqə ilə birləşən minlərlə β -D-qlükoza qalığından təşkil olunmuşdur. Selüloz zənciri – əlaqə oxu ətrafında spiralvar burulmuş lifdir, bu da qlükoza qalığının hidroksil hidrogen əlaqələri vasitəsilə həmin vəziyyətdə qalır. Ayrı zəncirlər molekullarası hidrogen əlaqə ilə birləşir. Bu da öz növündə selüloz lifinin yüksək möhkəmliyini təmin edir.

13.Heterotsikllər

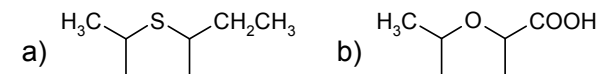
238.



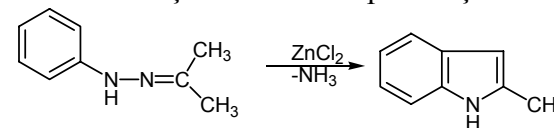
239.



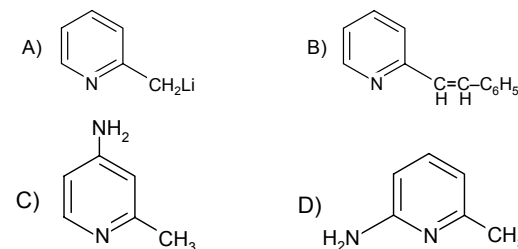
240.



241. İndol törəmələrinin fenilhidrazondan, aldehidlərdən və ketonlardan alınması Fişer tərəfindən aparılmışdır:

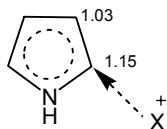


242.



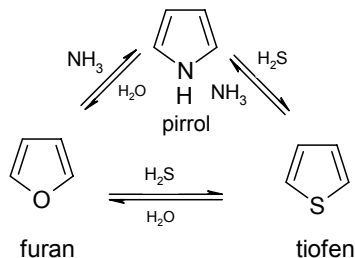
243. Bu, daha davamlı σ -kompleksin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Belə ki, α -vəziyyətdə əvəz olunduqda müsbət yükün

daha dərindən delokallaşması baş verir. Bu, özünü α -vəziyyətdə ən yüksək reaksiya qabiliyyəti pirrolda elektron sıxlığının paylanması ilə təstiqləyir:



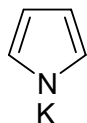
244. Furfurolun propion aldehydi ilə kroton kondensləşməsini aparmaq lazımdır.

245. Pirrol, tiofen və furan bir-biri ilə genetik olaraq bağlıdır. Alüminium-oksidin 300°C -də katalitik təsiri ilə aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



Belə reaksiyalar hidrogenləşmiş tsikllərlə - pirrolinlə, tetrahidrofuranla daha yaxşı gedir.

246. Pirrolun əsaslığı (pK_a -16,5) çox azdır. Bu, onunla izah edilir ki, pirrolun azot atomunun p-elektronları ümumi sekstetə dərtilibdir. Pirrol hətta kaliumun təsiri ilə kalium-pirrol əmələ gətirərək turşuluq xassəsi kəsb edir:



247. Beşüzvlü heterotsikllərə super aromatiklər deyilir. Çünki beşüzvlü heterotsikllər aromatik birləşmələr üçün xarakterik olan S_E reaksiyalara daha asanlıqla gedir. Dediklərimiz

bromlaşma reaksiyalarında müqayisəli reaksiya qabiliyyətindən görünür:

Birləşmələr:	Bromlaşma reaksiyasının sürəti
Benzol	1
Tiofen	5
Pirrol	10^8

Beşüzvlü heterotsikllərin (furan, tiofen, pirrol) tərkibindəki iki karbon atomları p-elektron cütü ilə heteroatom olan sp^2 hibrid halında olduğuna görə qoşulma zənciri qırılır. Qeyd edilən heterotsikllərin nüvəsi müstəvi şəklindədir. Elektron seksteti nüvə müstəvisinin altında və üstündə yüksək elektron sıxlığı əmələ gətirir. Beləliklə, NH-, O- və -S- qrupları istənilən aromatik halqada formal olaraq -CH=CH- qrupu ilə əvəz edilərsə aromatik xassələri pozulmadan əvəz edə bilər. Bu qruplar izoelektronlardır, yəni, ümumi sistemə eyni sayda elektron, yəni iki elektron verirlər. Bu heterotsikllərdə “elektron-artıqlığı var” və onlar elektrofillərlə asan həmlə olunur. Lakin qeyd edilməlidir ki, onların protonlaşması heteroatomun p-elektron cütünün bağlanması ilə müşayiət olunur və aromatiklik pozulur.

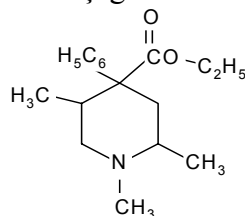
248. Bir dəfə alman kimyaçısı V.Meyer mühazirədə benzol üçün xarakterik olan rəngli reaksiyanı göstərərəkən aşkar etmişdir ki, onun assistenti benzolu həmişəki kimi daş kömür qatranından deyil, benzoy turşusunun dekarboksilləşməsi ilə almışdır. Daş kömür benzolun sonrakı tədqiqatları benzola uyğun tiofenin alınmasına gətirmişdir və ümumilikdə üzvi kimyanın yeni bölümünü inkişaf etdirmişdir.

249. Bu göstərilən birləşmələrdə azot atomunun müxtəlif hibridləşməsi ilə bağlıdır: piridində sp^2 , trimetilamində sp^3 .

Məlumdur ki, s-orbitalar p-orbitaldan daha aşağı energetik səviyyəyə malikdir. Ona görə də piridindəki azot atomunun sp^2 -orbitalının sərbəst elektronları azot nüvəsi ilə daha güclü

əlaqədərdir. Trimetilamin azot atomunun sp^3 -orbitalında s-orbitalinin payı azdır. Beləliklə, piridində sərbəst elektron cütü protonla əlaqə üçün daha az sərbəstdir. Ona görə də piridinin əsaslığı alifatik amindən 10^5 dəfə zəifdir.

250. Promedolun formulu aşağıdakı kimidir:



4-Propioniloksi-1,2,5-trimetil-4-fenilpiperidin

MÜNDƏRİCAT

SUALLAR	3
1. Ümumi suallar	3
2. Karbohidrogenlər	4
2.1. Alkanlar	4
2.2. Tsikloalkanlar	6
2.3. Alkenlər	7
2.4. Dienlər	8
2.5. Alkinlər	10
2.6. Aromatik karbohidrogenlər	11
3. Halogen törəmələri	12
4. Hidroksil törəmələri	13
5. Aldehidlər və ketonlar	15
6. Karbon turşuları və onların törəmələri	17
7. Kükürdüzvi birləşmələr	19
8. Nitrobirləşmələr	20
9. Aminlər	21
10. Azo- və diazobirləşmələr	24
11. Hidroksi- və ketoturşular	26
12. Aminketonlar, aminspirtlər və aminturşular	28
13. Karbohidratlar	29
14. Heterotsikllər	31
CAVABLAR	33
Ümumi suallar	33
2. Karbohidrogenlər	46
2.1 Alkanlar	46
2.2 Tsikloalkanlar	51
2.3 Alkenlər	56
2.4 Dienlər	61
2.5 Alkinlər	63
2.6 Aromatik karbohidrogenlər	66
3. Halogen törəmələri	77
4. Hidroksil törəmələri	80
5. Aldehid və ketonlar	83
6. Karbon turşuları və onların törəmələri	89
7. Kükürdüzvi birləşmələr	92
8. Nitrobirləşmələr	95
9. Aminlər	98
10. Azo- və diazobirləşmələr	104
11. Hidroksi- və ketoturşular	109
12. Aminketonlar, aminspirtlər və aminturşular	112
13. Karbohidratlar	114
13. Heterotsikllər	122

Çapa imzalanmışdır: 03.02.2008.
Formatı 60x84 1/16. Sifariş №28
Həcmi 7,75 ç.v. Sayı 200.

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