**IV MÜHAZİRƏ**

**MONO- VƏ POLİFUNKSİONAL BBİRLƏŞMƏLƏR. KARBOHİDROGENLƏRİN HALOGENLİ TÖRƏMƏLƏRİ. AZOT-ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏR. SPİRTLƏR VƏ FENOLLAR. ALDEHİDLƏR VƏ KETONLAR.**

Birləşmənin kimyəvi xassəsini müəyyən edən,hər hansı bir sinfə mənsub olan üzvi birləşmələr funksional qruplu birləşmələr adlanır. Tərkibində bir dənə funksional qrup olan birləşmələrə monofunksional birləşmələr, bir neçə eyni funksional qrup olan birləşmələ isə polifunksional birləşmələr deyilir.

 Karbohidrogenlərin halogenli törəmələri.

CH3Cl metilxlorid

CH3CH2Cl etilxlorid

CH3CH2CH2Cl propilxlorid

CH3CHClCH3 izopropilxlorid

C6H5Cl fenilxlorid

CH2Cl2 metilenxlorid

CH2Cl-CH2Cl etilenxlorid

CH3CHCl2 etilidenxlorid

CHCL3 xloroform

CCL4 karbon-4-xlorid

Karbohidrogenlərin halogenli törəmələrini beynəlxalq nomeklatura ilə adlandırmaq üçün halogen atomunun daxil olduğu ən uzun zəncir tapılır və halogen yaxın olduğu yerdən nömrələnir. Məsələn,

 СH3 – CH2 – CH – C – CH – СH3

6 5 4 3 2 1

СH2

СH3

Br

Cl

СH3

 2-хlor-4-brom-3-меtil-3-еtilheksan

Alınması.

1.Karbohidrogenlərin halogenləşməsi:



 + Cl2

FeCl3, 250C

 Cl

 + HCl

2.Spirtlər və doumamış karbohidrogenlərə halogenid turşularla təsir etməklə:

 CH3CH2ОH + HJ → CH3CH2J + H2O

 CH2OH-CH2OH + 2HCl → CH2Cl-CH2Cl + 2H2O

 CH3-CH=CH2 + HJ → CH3-CHJ-CH3

 CHCH + 2HCl → CH3-CHCl2

3.Xloroform və yodoformun alınma reaksiyası:

 



4.Spirtlərə PCL5-lə təsir etməklə:

 



Xassələri..

 Karbohidtogenlərin halagenli torəmələrinin fixziki xassələri

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Аdı | Quruluş formulu | Тər, 0C | Тqay, 0C | sıxlıq |
| 1. Меtilхlorid | CH3Cl | –97 | –24 | 0,952 |
| 2. Меtilbromid | CH3Br | –94 | 4 | 1,732 |
| 3. Меtilyodid | CH3J | –66 | 42,5 | 2,279 |
| 4. Еtilxlorid | C2H5Cl | –139 | 13 | 0,918 |
| 5. Еtilbromid | C2H5Br | –119 | 38 | 1,461 |
| 6.1-Хlorpropan | C3H7Cl | –123 | 47 | 0,912 |
| 7.2-Хlorpropan | C3H7Cl | –117 | 36 | 0,908 |
| 8. Vinilxlorid | CH2=CHCl | –154 | –13 | 1,066 |
| 9. Хlorbenzol | C6H5Cl | –46 | 132 | 1,495 |

Karbohidrogenlərin halogenli törəmələrində böyük elektromənfiliyə malik olan halogen atomunun təsiri nəticəsində onunla birləşmiş karbon atomu müsbət yüklə yüklənir. Ona görə də, nukleofil əvəzolma realsiyası halogenli törəmələr üçün səciyyəvidir. Bu reaksiyaları ümumi şəkildə belə göstərmək olar:

 R+ : X-  + Y: → R : Y + X—

Halogen atomlarından ən ən qüvvətli eletrofil flor, ən zəif isə yoddur. Ona görə də, karbonla ən qüvvətli rabitəni flor, ən zəif rabitəni isə yod əmələ gətirir.

Aşağıda halogenli törəmələrin oksigenli, azotlu nukleofillərlə bəzi reaksiyaları da verilmişdir.

 

Cl + NH3

NH2 + HCl

180-2000C, (Cu)

2. Sadə efirlərin alınma reaksiyas:

J + C2H5ONa →

O– C2H5 + NaJ

Mürəkkəb efirlərin alınma reaksiyası:

 

COOK +CH3Cl→

COOCH3+KCl

**3.** Halogenidlərə qələvilərin təsiri:

CH3 - CH2Cl + KOH → CH2 =CH2 + КCl + H2О

**

4. Halogenidlər NaCN ilə sianidlər (nitrillər) əmələ gətirir.

 R-CI + NaCN → R-CN + NaCI

5. Halogenidlər natriumsulfidlə sulfidlər (tioefirlər) əmələ gətirirlər.

 2RBr + Na2S → R-S-R + 2NaBr

6. NaHS ilə tiollar (tiospirtlər) əmələ gətirirlər.

 C2H5CL + NaHS → C2H5SH + NaCL

DDT Antarktidada pinqvinlərin piy toxumalarından tapılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, DDT pinqvinlərə balıqlardan keçmişdir.

Alkilhalogenidlər, xüsusən də xlorlu törəmələr zülaların və nuklein turşularının amin qrupları ilə əvəzolma reaksiyalarına girirlər. Deməli onlar bioloji aktiv , toksiki maddələrdir.

Onların bu xassəsindən istifadə edərək, toksiki birləşmələr olan kükürdlü iprit, azotlu iprit və lyuizit hazırlanmış və I dünya müharibəsində istifadə edilmişdir.

 S(CH2-CH2-CI)2 N(CH2-CH2-CI)3

 Kükürdlü iprit; Azotlu iprit;

 Β,βı-dixlordietilsulfid β,βı,βıı-trixlortrietilamin

Pestisidlər də xlorlu toksiki birləşmələrə aiddir. Pestisidlər kənd təsərrüfatı ziyanvericilərinə qarşı istifadə edilir. Həmin ziyanvericilər insanlar və heyvanlar üçün bir çox qorxulu xəstəliklərin daşıyıcısıdırlar.

Heksaxlortsikloheksan (heksaxloran, C6H6CI6) da pestisidlərə aiddir. Xlor və hidrogen atomlarının fəzada yerləşməyinə görə 8 stereoizomeri olur. Bu izomerlər bir-birindən insan üçün toksikilik dərəcəsinə görə fərqlənir.

Bir çox pestisidlərdə polixlorbenzol nüvəsi vardır. Bəzən tropik meşələrin yarpaqlarında virus daşıyıcıları olan həşəratlar yayılır. Pestisidlərdən, o cümlədən Eycent oranc adlanan 2,4,5-trixlorfenoksisirkə turşusunun butil efirindən istifadə edərək, həşəratları qırırlar. Bu zaman yarpaqlar da məhv olur.

 ‌‌‌‌‌‌‌‌‌‌‌‌‌ ‌‌‌‌‌‌ ‌‌ Eycent oranc DDT

  **‌‌‌‌‌ ‌‌**

Amma, xlorlu pestisidlərin istehsalı zamanı aralıq maddə kimi dioksinlər də əmələ gəlir. Süni sintez edilmiş dioksin aşağıdakı quruluşa malikdir:

 

 Dioksin

Meşələrdə həşəratları qırmaq üçün istifadə edilən pestisidlərin tərkibində dioksinin olması çox qorxuludur.Ona görə də, əməliyyatdan sonra meşələr ciddi dizinfeksiya olunmalı, dioksindən tamamilə təmizlənməlidir. Çünki, dioksinlər zəhərləyici təsirdən başqa, insan və heyvanlarda nəsiltörətməyə də məhvedici təsir göstərir və gələcək nəsildə də öz əksini tapır.

Spirtlər və fenollar

Alkanlarda hidrogen atomlarını hidroksil qrupu oilə əvəz etdikdə sirtlər, arenlərin nüvəsində əvəz etdikdə isə fenollar alınır:

Biratomlu spirtlərə metil spirtini(metanol, karbinol) CH3ОH,

etil spirtini (еtanol,metilkarbinol) CH3CH2ОH, propil spirtini CH3CH2CH2ОH, Izopropil spirtini CH3-CHОH-CH3, benzil spirtini C6H5-CH2ОH, karbol turşusunu misal göstərmək olar.

 HОCH2-CH2ОH etilenqlikol

HОCH2-CH2-CH2ОH propilenqlikol

  

HОCH2-CH(ОH)-CH2ОH qliserin

  

Dördatomlu spirtlərə eritritləri. Beşatomlu spirtlətə pentitləri, altıatomlu spirtlərə isə heksitləri misal göstərmək olar. Onlar hamısı açıq zəncirli birləşmələrdir.

HOCH2-CH(OH)-CH(OH)-CH2OH Eritrit

HOCH2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH2OH Pentit, ksilit

 HOCH2-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH2OH

 Heksit, sorbit

Tsikloheksan molekulunda karbon atomları yanındakı bir hidrogeni hidroksil qrupu ilə əvəz etdikdə altıatomlu spirt olan inozit alınır. İnozit molekulunda asimmetrik karbon atomları olduğuna görə o stereoizomerlər əmələ gətirir. Onlardan ən əsası mezoinozitdir.Mezoinozit vitaminəbənzər (B qrupu vitaminləri) birləşmələrə aiddir. Onlar mürəkkəb lipidlərin quruluş komponentlərindəndir (mürəkkəb lipidlər bəhsinə bax).Mezoinozitin heksafosfatı fitin turşusu adlanır. O bitkilərdə geniş yayılmışdır. Fitin turşusunun kalsium və yaxud qarışıq kalsium-maqnezium duzu fitin adlanır. Fitin orqanizmdə qanyaranmanı tənzimləyir, fosfor çatışmadığına görə yaranan xəstələrdə əsəb fəaliyyətini yaxşılaşdırır.

СH3 – CH – CH – CH – СH3

5 4 3 2 1

СH2

СH3

CH3

OH

СH3 – C– C – CH – СH3

1 2 3 4 5

С2H5

OH

OH

СH3

 СH3

 2,3-Диметил-3-етилпентандиол-2,4.

Alınması. Qıcqırma yolu ilə qlükozadan alınma reaksiyası:



2**.** Lipidlərin hıdrolizindən:

СH2OCOR

СHOCOR

СH2OCOR

3H2O

СHOH + 3 RCOOH

СH2OH

СH2OH

4H2O

СH2OCOR

СHOCOR

СH2O – P – O–CH2–CH2NH2

O

OH

 + 2 RCOOH + H3PO4 + HOCH2– CH2NH2

СH2OH

СH2OH

СHOH +

3. Alkenlərin su ilə reaksiyasından:



4.Halogenidlərin əsaslarla qarşılıqlı təsirindən:

P; Cu; t

Cl+NaOH

C6H5OH+NaCl



5. Aminlərə nitrit turşusu ilə təsir etməklə:

 CH3CH2NH2 + HONO ⭢ CH3CH2OH + N2 + H2O

6.Sadə və mürəkkəb efirlərin hidrolizindən:

 C2H5–O–CH3 + H2O → CH3 ОH + C2H5OH

CH3COOC2H5 + H2O → CH3COOH + C2H5OH.

7.Allil sirtinin alınma reaksiyası:

 

8.Qliserinin alınması reaksiyası:



 9.Qlükozanın reduksiyasından altıatomlu spirt olan sorbit alınır.

HOCH2(CHOH)4CHO + H2 → HOCH2(CHOH)4CH2OH

Xassələri.Spirt və fenollar üçün nukleofil əvəzolmA reksiyası xarakterikdir:

 C2H5OH + PCl5 → C2H5Cl + PОCl3 + HCl

OH

+ PCl5

Cl

+ POCl3 + HCl

2. Esterləşmə reaksiyası:

C2H5OH + CH3COOH ⭢ CH3COOC2H5

OH + CH3COOH → CH3COO

+ H2O

3. Sadə efirlərin alınması:



OH

2

(CH3)2SO4+2KOH

O–CH3 + K2SO4 +2H2O

**2**

4.Dehitratlaşma reaksiyası:

****

5. Ammonyakla qarşılıqlı təsirindən aminlərin alınması:

OH

+ NH3 →

 + H2O

NH2

6.Fenolların təyini reaksiyası:

6C6H5OH + FeCl3

–3HCl

C6H5 – O

C6H5 – O

C6H5 – O

Fe

O – C6H5

O – C6H5

O – C6H5

H

H

H

–3H+

[Fe(OC6H5)6]-3

Aminlərin oksidləşərək dezaminləşməsi, dezalkilləşməsi və azotoksid əmələ gətirməsi fermentativ prosesdir və orqanizmdə dərman maddələrinin, alkaloidlərin və orqanizmə düşən bəzi zəhərli maddələrin metabolizmi zamanı baş verir. Məsələn, birli aminlər oksidləşdikdə dezaminləşərək, aldehidlər və ya ketonlar əmələ gətirir.

CH3-CH2-NH2 + O → CH3-CHO + NH3

(CH3)2CH-NH2 + O → CH3-CO-CH3 + NH3

İkili aminlər oksidləşdikdə dezalkilləşmə prosesi gedir.

C6H5-NH2-CH3 + O → C6H5-NH2 + CH2=O

Üçlü aminlər oksidləşdikdə azot atomu oksidləşir və azotoksid əmələ gəlir. Bu üçlü aminlər üçün xarakterik reaksiyadır.

R3N + O → R3N→O

Amin qrupuna görə β-vəziyyətdə yerləşən funksional əvəzediciləri olan bəzi aminli törəmələr qüvvətli bioloji aktivliyə malik olur. Məsələn, tərkibində iki β–xloretil qalığı oıan **embixin** bəd xassəli şişlərin inkişafına mane olur.

 CH3N(CH2CH2CL)2 Metildi(β-xloretil)amin;

 Embixin

Embixindəki metil qrupunu müxtəlif əvəzedicilərlə əvəz etməkləonkologiyada istifadə olunan sitotoksiki preparatlar alınır.

Embixindəki metil qrupunu daha bir β–xloretil qrupu ilə əvəz etdikdə qüvvətli zəhərləyici maddə olan **azot ipriti** alınır.

 N(CH2CH2CL)3 Tri( β-xloretil)amin, azot ipriti.

Bəzi –aminspirtlər və onların törəmələri əvəzolunmaz fizioloji rol oynayırlar.Məsələn, kolamin və xolinin fosfat efirləri sinir toxumaları lipidlərinin tərkibinə daxil olur.(Lipidlər bəhsinə bax).

Efedrin, adrenalin, noradrenalin,dofamin, mezaton, fenasetin, fenetidin, parasetamol kimi geniş yayılmış dərman preparatlarının tərkibində amin qrupları var.(Aminspirtlər və aminfenollar bəhsinə bax).

NH2

SO2NH

N

N

 Сулфаzин

+HOSO2Cl

–H2O

NHCOCH3

 +NH3

–HCl

NHCOCH3

SO2Cl

Ağ streptosid, sulfanilamid

 NaOH

–CH3COONa

NH2

SO2NH2

NHCOCH3

SO2NH2

NH2

SO2NH

N

N

OCH3

OCH3

 Sulfadimetoksin

NH2

SO2NH

N

N

OCH3

 Sulfopiridazin

NH2

SO2NH

N

 N

S

C2H5

 Etazol

N

S

NH2

SO2NH

 Norsulfazol

 Müəyyən olunmuşdur ki, para-aminbenzoy turşusu bakteriyaların çoxalmasına və inkişafına səbəb olur.

P-aminbenzoy turşusu nuklein turşularının biosintezi üçün vacib olan fol turşusunun tərkibinə daxil olur və bakteriyaların yaşamasına və çoxalmasına kömək eləyir.

–CH2–NH

CO–NH–CH–COOH

CH2–CH2–COOH

N

N

N

N

NH2

OH

↑ ↑ ↑ ↑

 ------------------------------------- ------------------------------ ------------------------------

 Pteridin qalığı P-Aminbenzoy turşusu L-Qlutamin turşusu

p-Aminenzoy turşusunun bəzi bakteriyaların inkişafına kömək etməsinə sulfanilamid, yəni streptosid dərman preparatı mane olur. Buna səbəb onların molekullarının ölçülərinin və quruluşlarının biri-birilərinə çox yaxın olmalarıdır.

(4) NH2-C6H4-COOH (1) (4) NH2-C6H4-SO2-NH2 (1)

 P-Aminbenzoy turşusu Sulfanilamid (streptosi

İnsan orqanizminin özü fol turşusunu biosintez eləmir. Fol turşusunun alınmaması pnevmakokk və steflakokk kimi bakteriyaların qırılmasına və xəstənin sağalmasına səbəb olur.

Üzvi turşuların karboksil qrupundakı hidroksili amin (NH2) qrupu ilə əvəz etdikdə amidlər alınır.

Azot atomu yanında əvəzolma dərəcəsindən asılı olaraq karbon turşularının amidləri birli CH3CONH2 (asetamid), ikili CH3CONHCH3 (N-metilasetamid) və üçlü CH3CON(CH3)2 (N,N-dimetilasetamid) olurlar.

İkiəsaslı turşuların hər iki karboksil qrupunun hidroksilləri və bir molekul ammonyakın (NH3) iki hidrogen atomu hesabına əmələ gələn törəmələr isə imidlər adlanır.

Amidlərin adlarını oxumaq üçün amid qrupunun birləşdiyi müvafiq üzvi turşuların adının axırına amid sözü əlavə edilir.

Bu birləşmələrdən bəzilərinin kimyəvi düsturları və adları aşağıda verilmişdir.

 HCO-NH2 Formamid; qarışqa turşusunun amidi.

 CH3CO-NH2 Asetamid; sirkə turşusunun amidi.

 C6H5CO-NH2 Benzamid; benzoy turşusunun amidi.

 C6H5-NH-CO-CH3 N-Fenilastanilid (asetanilid)

 C6H5CO-N(CH3)2 Dimetilbenzamid; benzoy turşusunun

 dimetil amidi

 Nikotınamid; PP vitamini

 İzonikotinamid

****

 Ftalimid İmidol

Canlı orqanizmin əsasını təşkil eləyən peptidlərdə və zülallarda külli miqdar amid qrupları vardır.

NH2-CH-CO-NH-CH-CO-NH-CH-CO---NH-CH-COOH

 │ │ │ │

 R1 R2 R3  Rn

Alınması.

1. Aminlərə üzvi turşuların anhidridləri ilə təsir etdikdə amidlər alınır.

( CH3-CO)2O + 2C2H5-NH2 → 2CH3-CO-NH-C2H5 + H2O

2. Aminlərə halogenanhidridlərlə təsir etdikdə asilləşmə reaksiyası gedir və amidlər alıənır. Aromatık aminlərin asilləşmiş törəmələri anilidlər adlanır. Reaksiya nukleofil əvəzolma mexanizmi üzrə gedir. Nukleofil rolunu amin oynayır.

 C6H5-NH2 + CH3C+OCI → C6H5-NH-CO-CH3 + HCI

 Sirkə turşusunun anilidi

 (asetanilid)

 CH3CH2-NH2 + CH3COCI → CH3CO-NH-CH2CH3

3. Nitrillərin hidrolizindən amidlər alınır.

 C6H5-CN + HOH → C6H5C=NH → C6H5-CO-NH2

 │

 OH

4. Mürəkkəb efirlərə ikili aminlərlə təsir etdikdə amidlər alınır.

 CH3COOC2H5 + NH(CH3)2 → CH3CO-N(CH3)2 + C2H5OH

5. Turşuların xloranhidridlərinə ammonyakla təsir etdikdə amidlər alınır.

C6H5-COCI + 2NH3 → C6H5-CONH2 + NH4CI

6. Ammonyakın tsiklik anhidridlərlə, məsələn kəhrəba, ftal, malein anhidridləri ilə asilləşməsindən imidlər alınır.



Fiziki xassələri. Amidlərin əksəriyyəti kristal birləşmələrdir.Ərimə və qaynama temperaturları müvafiq karbon turşularının ərimə və qaynama temperaturlarından yüksək olıur. Bu amid molekulları arasında möhkəm hidrogen rabitələrinin yaranması ilə əlaqədardır

Kimyəvi xassələri.Amidlərdə və imidlərdə azotun bölünməmiş elektron cütü ilə karbonil qrupu arasında mezomer effekt (+M) onların kimyəvi xassələrinə təsir göstərir .Bu da onu göstərir ki, bu təsir nəticəsində bir tərəfdən amidlərdə əsasilik zəifləyir, digər tərəfdən isə, amin qrupunun hidrogeni daha mütəhərrik olur. Buna görə də amidlər çox zəif turşu və zəif əsasi xassəyə malik olurlar.

1. Turş mühitdə qızdırdıqda amidlər hidroliz olunaraq, turşulara və ammonium duzlarına ayrılır.

RCONH2 + H2O RCOOH + NH4+

C6H5CONH2 +HCI + H2O C6H5COOH + NH4CI

2. Amidləri əsasi mühiddə su ilə qızdırdıqda duzlar və ammoniak alınır.

CH3CH2CONH2 + NaOH CH3CH2COONa + NH3

3. Amidləri sirkə anhidridi ilə qaynatdıqda nitrillər əmələ gəlir.

R-CONH2 + (CH3CO)2O R-CN + CH3COOH

4. İmidlərdə -CO-NH-CO- qrupundakı hidrogen atimu mütəhərrik olur. Ona görəd o metal atomu ilə əvəz olunur.

Tibbi-bioloji əhəmiyyəti və tətbiqi. Formamid, dimetilformamid (HCONH2 , HCON(CH3)2 ) sənayedə həlledici kimi istifsdə olunur.

Nikotinamid PP vitaminidir və vitamin kimi təbabətdə istifadə olunur.

Amid qrupu bir çox dərman preparatlarının tərkibinə daxil olur. Belə preparatlara fenasetini, parasetamolu misal göstərmək olar.

(1)HO-C6H4-NH-CO-CH3 Parasetamol

(1)C2H5O-C6H4-NH-CO-CH3  Fenasetin

Asetanilid C6H5-NHCOCH3 ilk sintetik istiliksalıcı dərmanlardan biridir. Əvvəllər o antifebrin adı istifadə olunmuşdur. Antifebrinin özü az toksiki maddədir. Ancaq o, orqanizmdə tədricən hidrolizə uğrayaraq, qüvvətli zəhərlər olan anilin və sirkə turşusu əmələ gətirir.

C6H5-NHCOCH3 + H2O → C6H5-NH2 + CH3COOH

Asilləşmə reaksiyası amin qrupunu zərərli reaksiyalara daxil olmaqdan qoruyur. Bu xassə amin və amid qruplarının elektron quruluşları ilə izah olunur:

Formaldehiddən alınan izotropin təbabətdə sidikqovucu kimi istifadə olunur.

Asetaldehid etil spirti, etilasetat, xloral (trixlorsirkə aldehidi) və s. maddələrin alınmasında tətbiq edilir.

Beşüzvlü heterotsiklik birləşmə olan furandanfurfurol, furfurildan 5-nitrofurfurol, ondan isə təbabətdə geniş tətbiq olunan furasilin alınır.(Beşüzvlü heterotsiklik birləşmələr bəhsinə bax).

Piridoksal (2-metil-3-hidroksi-5-hidroksimetilpiridin-4-karbaldehid) B6 vitamininin vacib quruluş vahididir.(Altıüzvlü bir heteroatomlu heterotsiklik birləşmələr bəhsinə bax). O, bitkilərdə, insan və hehvan orqanizmlərində bir çox olduqaca vacib funksiyalar yerinə yetirir. Onun iştirakı ilə orqanizmdə transaminləşmə prosesi gedir.(Aminturşular bəhsinə bax).