

С. Г. Бандаев, Д. С. Муродов, Т.Ё. Гулов,  
А.Н. Касирова

# ХИМИЯИ ОРГАНИКӢ



С. Г. Багдаев, Д. С. Муродов, Т.Е. Гулов,  
А.Н. Касирова

# ХИМИЯИ ОРГАНИКӢ ҚИСМИ Ш

Китоби дарсӣ барои донишҷӯёни ихтисосҳои омӯзгории  
муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ

Вазорати маориф ва илми  
Ҷумҳурии Тоҷикистон  
тасдиқ кардааст

ДУШАНБЕ  
МАОРИФ  
2024

ББК Я7324.2 (2 тоҷик)

Б-24

С. Г. Баидаев, Д. С. Муродов, Т. Ё. Гулов, А. Н. Касирова. Китоби дарсӣ барои донишҷӯёни ихтисосҳои омӯзгории муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ. Душанбе, Маориф 304.

Муқарризон:

Ҳолиқов Ш.Х. - профессори кафедраи химияи органикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, доктори илми химия.

Ҳочибоев Ю.Х. - профессори кафедраи химияи Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон, доктори илми химия.

ISBN 978-99975-341-0-1

## МУНДАРИҶА

Боби 1. Карбоҳидратҳо.....	6
1.1. Моносахаридҳо. Таснифи моносахаридҳо.....	7
1.1.2. Сохти моносахаридҳо.....	9
1.1.3. Хосиятҳои физикавӣ ва химиявии моносахаридҳо.....	13
1.2. Дисахаридҳо.....	23
1.2.1. Хосиятҳои физикавии сахароза.....	24
1.2.2. Хосиятҳои химиявии сахароза.....	24
1.3. Полисахаридҳо.....	28
1.3.1. Крахмал.....	29
1.3.2. Селлюлоза.....	33
Боби 2. Карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ – циклопарафинҳо (пайвастаҳои алициклӣ).....	40
2.1. Сиклоалканҳо.....	40
2.1.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	44
2.1.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	47
2.1.3. Хосиятҳои химиявии сиклоалканҳо.....	55
Боби 3. Пайвастаҳои қатори ароматӣ.....	63
3.1. Карбоҳидрогенҳои қатори бензол.....	63
3.1.1. Усулҳои ҳосил кардани бензол.....	69
3.1.2. Хосиятҳои физикӣ.....	70
3.1.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	70
3.2. Қондан тамоюл (ориентатсия) дар реаксияҳои ҷойивазкунӣ, электрофилии ароматӣ.....	89
Боби 4. Алкил ва алкенилбензолҳо.....	103
4.1. Алкилбензолҳо.....	103
4.1.1. Хосиятҳои физикавӣ.....	108
4.1.2. Хосиятҳои химиявӣ.....	109

4.2. Алкенилбензолҳо.....	114
4.2.1. Усулҳои ҳосилкардани стирол ва ҳосилаҳои он.....	114
4.2.2. Хосиятҳои химиявӣ.....	115
4.3. Пайвастаҳои ароматии гайрибензолӣ.....	116
4.4. Аннуленҳо.....	120
4.5. Фуллеренҳо ва нанотубулаҳо.....	122
Боби 5. Арилҳалогенидҳо.....	127
5.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	127
5.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	128
5.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	130
5.4. Нақши ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ дар муҳити зист.....	139
Боби 6. Сулфокислотаҳои ароматӣ.....	144
6.1. Хосиятҳои химиявӣ.....	145
Боби 7. Нитропайвастаҳои ароматӣ.....	153
7.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	154
7.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	158
7.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	159
Боби 8. Фенолҳо ва спиртҳои ароматӣ.....	169
8.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	170
8.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	173
8.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	175
8.4. Фенолҳои бисёратома.....	188
8.5. Спиртҳои ароматӣ.....	191
Боби 9. Алдеҳид ва кетонҳои ароматӣ.....	194
9.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	195
9.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	197
9.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	198
9.4. Хинонҳо.....	215
Боби 10. Аминҳои ароматӣ.....	221
10.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	222

10.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	224
10.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	225
Боби 11. Диазопайвастаҳои ароматӣ.....	233
11.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	234
11.2. Хосиятҳои химиявӣ.....	235
11.3. Диазоалканҳо.....	242
11.3.1. Усулҳои ҳосил намудани диазоалканҳо.....	242
11.3.2. Хосиятҳои химиявӣ диазоалканҳо.....	243
Боби 12. Пайвастаҳои ароматии бисёрҳалқагии Конденсатсияшуда.....	247
12.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	247
12.2. Хосиятҳои химиявӣ.....	249
Боби 13. Пайвастаҳои ароматии бисёрҳалқагии Конденсатсияшуда.....	251
13.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	251
13.2. Хосиятҳои химиявӣ.....	253
Боби 14. Пайвастаҳои ҳетеросиклӣ.....	262
14.1. Пайвастаҳои ҳетеросиклини панҷузваи дорон як гетероатом.....	266
14.2. Усулҳои ҳосил кардан.....	268
14.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	270
14.4. Пайвастаҳои ҳетеросиклини панҷузваи конденсатсияшуда.....	280
14.4.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	280
14.4.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	282
14.4.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	282
Боби 15. Пайвастаҳои ҳетеросиклини шашузвара, ки як гетероатом дошта	
15.1. Усулҳои ҳосил кардан.....	286
15.2. Хосиятҳои физикавӣ.....	288
15.3. Хосиятҳои химиявӣ.....	289
15.4. Асосҳои пуринӣ ва пиримидинӣ.....	295

## БОБИ I КАРБОУИДРАТХО

Пайвастаҳои органикӣ, ки дорои формулаи умумии молекулавии  $C_n(H_2O)_m$  мебошанд, *карбоҳидратҳо* номида мешаванд. Номи дигари онҳо *ангитобҳо* мебошад. Карбоҳидратҳо (ангитобҳо, қандҳо, сахаридҳо) дар табиат хеле фаровон мебошанд. Муҳимтарини онҳо қанди ангур ё ин ки глюкоза, қанди лаблабу, найшакар ё ин ки сахароза, инчунин крахмал ва селлюлоза мебошанд. Онҳо дар табдилоти биологӣ, ки дар организмҳои зинда мегузаранд, роли муҳимро мебозанд. Глюкоза яке аз ҷузъҳои таркиби хун мебошад. Карбоҳидратҳо як қисми кислотаҳои нуклеиниро (КДН ва КРН) ташкил мекунанд, ки онҳо дар раванди синтези сафеда нигоҳдорӣ ва фиристодани маълумоти генетикиро пазорат мекунанд. Аденозинтрифосфат, ки нигоҳдорӣ ва интиқоли энергияро дар организм танзим мекунад, низ аз ҳосилаҳои карбоҳидратҳо мебошанд.

Истилоҳи «карбоҳидрат» - ро бори аввал олими Эстониягӣ К. Шмидт пешниҳод карда буд ва ин ба он асос ёфта буд, ки таркиби қисми зиёди пайвастиҳои ин синф аз атомҳои карбон ва молекулаҳои об иборат буда, бо формулаи умумии  $C_n(H_2O)_m$  ифода мешавад. Вале тадқиқотҳои минбаъдаи карбоҳидратҳо нишон доданд, ки чунин номгузори на ҳама вақт дуруст мебошад. Масалан, карбоҳидратҳое ёфт шудаанд, ки ба формулаи  $C_n(H_2O)_m$  мувофиқат намекунанд. Аз тарафи дигар, пайвастиҳос низ маълуманд (алдеҳиди мӯрча  $CH_2O$ , кислотаи ацетат  $C_2H_4O_2$ ), ки аз ҷиҳати таркиб ба формулаи  $C_n(H_2O)_m$  мувофиқанд, вале бо хосиятҳои худ аз карбоҳидратҳо фарқ мекунанд.

Вобаста ба сохтани карбоҳидратҳоро ба моносахаридҳо, дисахаридҳо ва полисахаридҳо ҷудо мекунанд.

Таснифи карбоҳидратҳо дар расми 1 оварда шудааст:

Расми 1. Таснифи карбоҳидратҳо



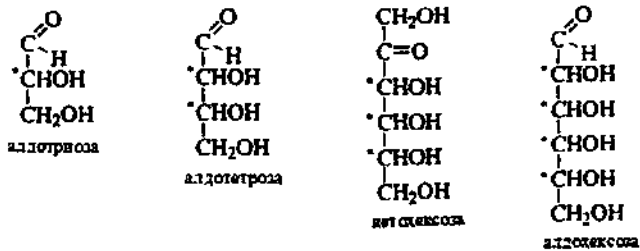
### 1.1. Моносахаридҳо. Таснифи моносахаридҳо

Вобаста ба миқдори атомҳои карбон моносахаридҳо ба *триозаҳо* (дар молекулашон се атоми карбон доранд), *тетрозаҳо* (чор атоми карбон), *пентозаҳо* (панҷ атоми карбон), *ҳексозаҳо* (шаш) ва ғайра ҷудо мешаванд. Дар табиат асосан пентозаҳо ва ҳексозаҳо воқеъанд. Ба пентозаҳо *рибоза*  $C_5H_{10}O_5$  ва *дезоксирибоза* -  $C_5H_{10}O_4$  дохил мешаванд.

Муҳимтарини намоёнҳои ҳексозаҳо, ки формулаи молекулавиашон  $C_6H_{12}O_6$  мебошад, глюкоза ва фруктоза мебошанд.

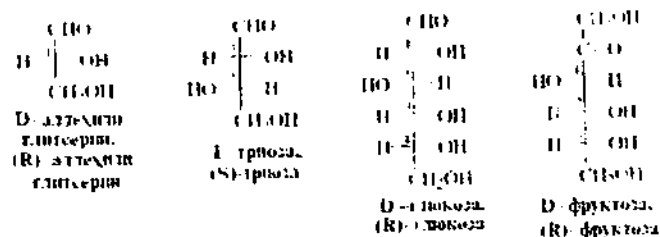
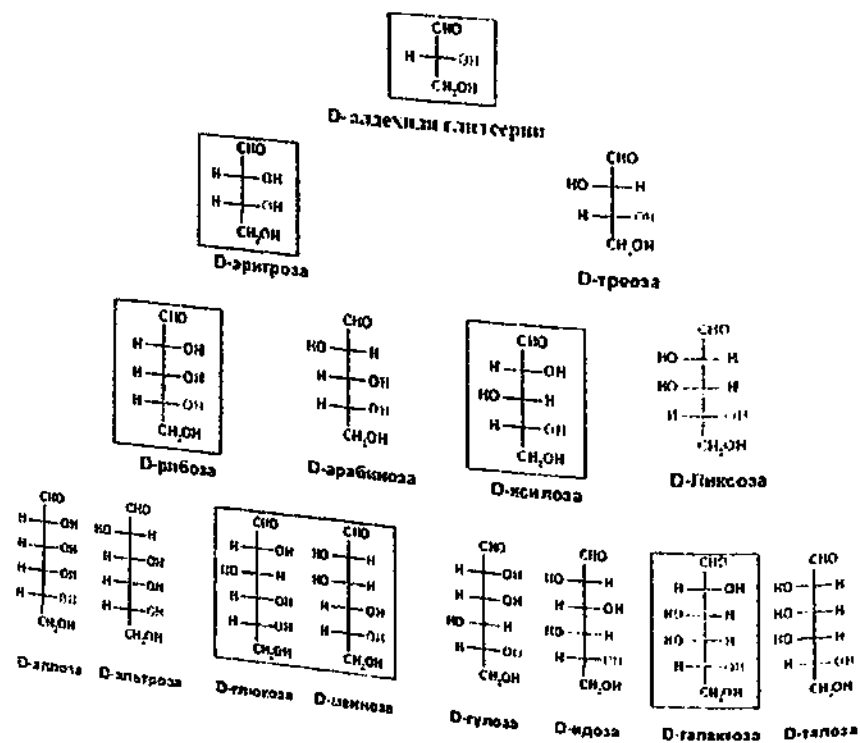
Моносахаридҳое, ки гуруҳи алдеҳидӣ доранд, бо пешванди *алдо-* ва моносахаридҳое, ки гуруҳи кетонӣ доранд, бо пешванди *кето-* ифода карда мешаванд. Бинобар ин, моносахаридҳои гуруҳи алдеҳидӣ доштаре алдозаҳо ва гуруҳи кетонӣ доштаҳоро кетозаҳо меноманд.

Масалан, глюкоза, ки шаш атоми карбон ва гуруҳи алдеҳидӣ дорад, онро алдоҳексоза низ меноманд.

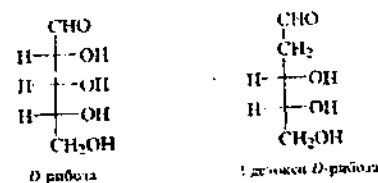


Чуноне, ки аз формулаи структурии моносахаридҳо бар меояд, дар молекулаи онҳо аз як то чор марказҳои хиралӣ дидла мешавад (онҳо дар формулаҳо бо ситораҷаҳо ишора карда шудаанд\*). Конфигурацсияи ҳар як моносахаридро аз рӯи конфигурацсияи маркази хиралӣ калонтарин (ҳамоне, ки нисбат ба гурӯҳи карбонилӣ дуртар ҷойгир шудааст) муайян мекунанд.

Дар поён формулаи структурии як қатор моносахаридҳо бо формулаи проексионии Фишер, аз рӯи конфигурацсияи маркази хиралӣ калонтарин, мутобиқи номенклатураи *D/L* ва *R/S* тасвир карда шудааст:



Дар табиат моносахаридҳо низ во меҳӯранд, ки дар молекулаи онҳо як гурӯҳи хидроксил бо атоми хидроген ё гурӯҳи аминӣ иваз шудааст. Масалан, 2-дезоксид-рибоза, ки дар таркиби кислотаи дезоксирибонуклеинат дохил мешавад.



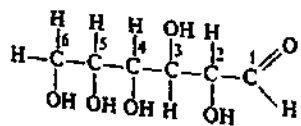
### 1.1.2. Сохти моносахаридҳо

Дар вақти омӯختани таркиби глюкоза маълум гардид, ки формулаи молекулавии он  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  мебошад.

Барои муайян кардани сохти ин карбохидрат, мо бояд пеш аз ҳама бо ҳосияти он шинос шавем. Агар ба маҳлули глюкоза хидроксидаи мис (II), ки нав тақшин шудааст, илова кунем маҳлули кабудӣ баланд ҳосил мешавад, ки онро дар мавзӯи «Глицсерин» мушоҳида карда будем. Яъне, таҷриба тасдиқ мекунад, ки глюкоза мансуби спиртҳои бисёратома будааст. Аз тарафи дигар бо роҳи таҷрибавӣ муқаррар карда шудааст, ки як мол глюкоза бо панҷ мол кислотаи ацетат ба реаксия дохил шуда, эфири мураккабе ҳосил мекунад, ки дар он панҷ боқимондаи кислотаи ацетат мавҷуд аст. Аз ин бармеояд, ки молекулаи глюкоза панҷ гурӯҳи хидроксилӣ дорад. Агар маҳлули глюкозаро бо маҳлули аммиаки

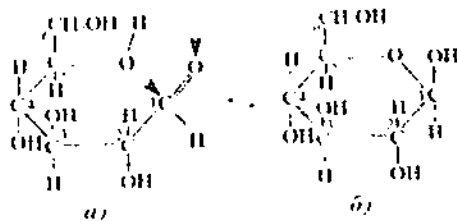
оксида нукра (I) гарм кунем, реаксияи "оинаи нукрагин"-ро медахад. Яъне, молекулаи глюкоза гурӯҳи алдеҳидӣ низ доштааст. Муқаррар гардидааст, ки силсилаи атомҳои карбон дар молекулаи глюкоза на шохадор, балки рост аст.

Дар асоси ҳаман ин далелҳо сохти химиявии глюкозаро бо формулаи зерин ифода карда метавонем (*формулаи Фишер*):



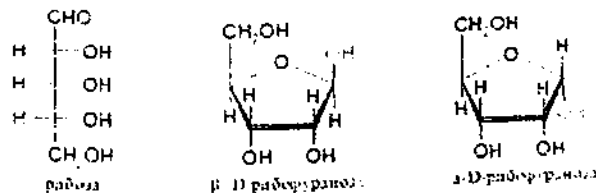
Пас, чӣ тавре ки аз формулаи структурӣ мебинем, глюкоза ҳам алдеҳид ва ҳам спирти бисёратома, яъне алдеҳидоспирт мебошад. Дар он гурӯҳи ҳидроксилӣ дар назди атоми карбони сеюм буда дар дигар тарафи занҷир ҷойгир мебошад.

Тадқиқотҳои минбаъда нишон доданд, ки ба ғайр аз силсилаҳои кушода атомҳо, барои глюкоза молекулаҳои доронӣ шакли ҳалқагӣ низ ҳос мебошанд, ки онҳо гурӯҳи алдеҳидӣ надоранд. Маълум гардид, ки дар натиҷаи даврзании озод дар атрофи банди оддӣ молекулаи глюкоза шакли ҳамчун метирад ва гурӯҳи ҳидроксилӣ атоми карбони панҷум ба гурӯҳи алдеҳидӣ (карбонилӣ) наздик мешавад (а). Он гоҳ атоми оксигени гурӯҳи ҳидроксилӣ бо атоми карбони гурӯҳи алдеҳидӣ, ки қисман заряди мусбӣ дорад, банд барқарор мекунад. Атоми ҳидрогени гурӯҳи ҳидроксилӣ бошад ба атоми оксигени қисман манфизарядноки гурӯҳи алдеҳидӣ мегузарад ва дар он ҷо гурӯҳи нави ҳидроксилӣ ба вуҷуд меояд. Дар натиҷа молекула ба воситаи атоми оксиген васл шуда, ҳалқаи шашуза ба вуҷуд меояд, ки дар он гурӯҳи алдеҳидӣ вучуд надорад (*формулаи Толленс*) (б).



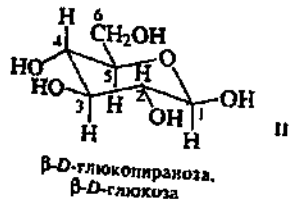
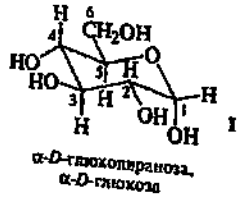
Дар ҳолати кристаллӣ молекулаи глюкоза шакли ҳалқагӣ ( $\alpha$ - ё  $\beta$ -глюкоза)-ро дорад, ки онҳоро *аномерҳо* ( $\alpha$ - ё  $\beta$ -аномер) меноманд.

Аломати  $\alpha$ - дар номи шакли ҳалқагӣро ифода мекунад, ки дар он гурӯҳи ҳидроксил (-OH)-и атоми карбони якум ва гурӯҳи -CH<sub>2</sub>OH-и атоми карбони панҷум дар тарафҳои гуногуни сатҳи ҳалқа қарор доранд. Дар  $\beta$ -аномер бошад, онҳо дар як ҷониб (тараф) қарор доранд.



Раванди ба шакли ҳалқагӣ (сиклӣ) табдил ёфтани шакли алдеҳидӣ баргардонида аст. Дар маҳлӯл мувозинати мутақарриқи байни онҳо вучуд дорад.

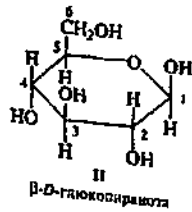
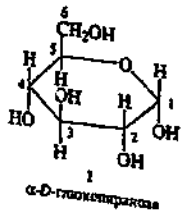
Барои ифода кардани сохти ҳалқагӣи глюкоза, дар айни замон, бештар *курсияшакли* онро (*формулаи Хеуорс*) истифода мекунанд, чунонс, ки циклохексан ва ҳосилаҳои онро ифода мекунад:



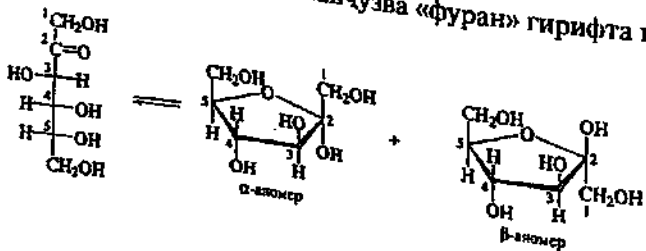
Дар структураи I гурӯҳи хидроксилӣ «ниматсеталӣ» (онро *хидроксилӣ гликозидӣ* низ меноманд), ки дар назди қабони C<sub>1</sub> ҷойгир мебошад, ба тарафи поёни сатҳи ҳалқа равона шудааст: ин шаклро *α-аномер* меноманд.

Дар структураи II бошад гурӯҳи хидроксилӣ назди атоми карбони C<sub>1</sub> ба тарафи болои сатҳи ҳалқа равона шудааст: ин шаклро *β-аномер* меноманд.

Структураҳои I ва II нисбати якдигар диастереомер мебошанд, чунки онҳо танҳо бо конфигуратсияи атоми карбони C<sub>1</sub> аз якдигар фарқ мекунанд.



Фруктоза бошад, ба ҷои гурӯҳи алдеҳидӣ гурӯҳи кетонӣ дорад. Бинобар ин шакли ҳалқагии он намуди *нимкеталро* дорад. Шакли ҳалқагии фруктоза панҷқуҷа мебошад; чунин шаклро *фуранозӣ* меноманд; он аз номи ҳетеросикли панҷқуҷа «фуран» гирифта шудааст.

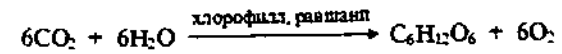


Карбоҳидратҳо дар ҳолати кристаллӣ шакли ҳалқагӣ доранд, дар маҳлул бошад, онҳо аз як шакл ба шакли дигар (аз ҳалқагӣ ба занҷир) мегузаранд.

Мавҷудияти глюкоза дар табиат. Глюкоза қариб дар ҳамаи узвҳои растаӣ: мева, реша, барг ва гул ёфт мешавад. Вай махсусан дар шираи ангур ва дар меваҳои пухтагии дарахту буттаҳо хело бисёр аст. Аз ҳамин сабаб баъзан онро қанди ангур ҳам меноманд. Асал асосан аз омехтаи глюкоза ва фруктоза иборат мебошад.

Дар организми одам глюкоза дар мушакҳо, хун ва қисман дар тамоми ҳуҷайраҳо дида мешавад.

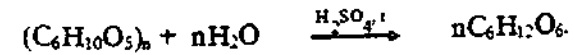
Ҳосил кардан. Дар табиат глюкоза дар қатори дигар карбоҳидратҳо дар натиҷаи реаксияи *фотосинтез* ҳосил мешавад:



Карбоҳидратҳои оддитаринро, аз алдеҳиди мурча бо иштироки хидроксиди калтсий, бори аввал А.М. Бутлеров (1861) ҳосил карда буд:



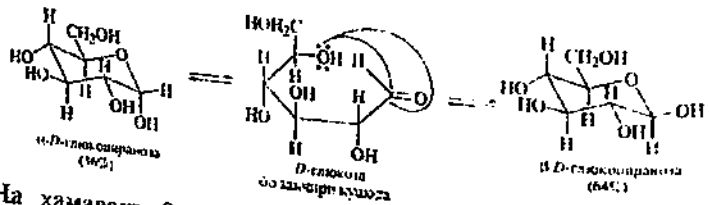
Дар истеҳсолоти глюкозаро асосан дар натиҷаи гидролизи крахмал дар иштироки кислотаи сулфат ҳосил менамоянд:



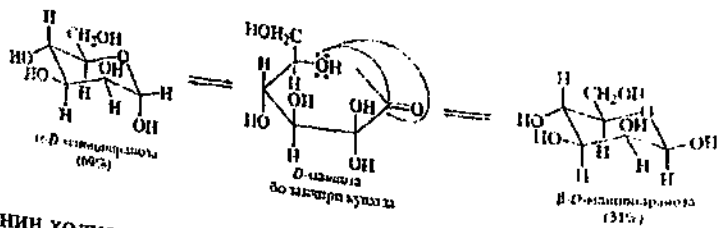
### 1.1.3. Хосиятҳои физикавӣ ва химиявӣи моносахаридҳо

Глюкоза моддаи беранги булурии мебошад, дар об нағз ҳалпаванда буда, таъми ширин («глюкоза»-ширин) дорад. Аз маҳлули обӣ дар намуди кристаллоҳидрат  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  тақсон мешавад. Шириниаш аз қанди лаблабӯ камтар мебошад.

$\alpha$ -D-Глюкопиранозаи тоза кунчи даврзании  $[\alpha]_D + 112.2^\circ$  дорад. Кунчи даврзании  $\beta$ -D-Глюкопиранозаи тоза бошад, ба  $[\alpha]_D + 18.7^\circ$  баробар аст. Дар ҳолати кристаллӣ ҳарду шакл устувор мебошанд. Кунҷҳои овардашуда ба маҳлули обии онҳо мансуб мебошад. Вале маҳлули обии онҳо кунҷҳои даврзаниро бо гузаштани вақт то қимати баробар гирифта ( $+52.5$ ) тағйир медиҳанд. Ин ҳодисаро, ки бори аввал соли 1846 мушоҳида карда буданд, *мутаротатсия* меноманд.

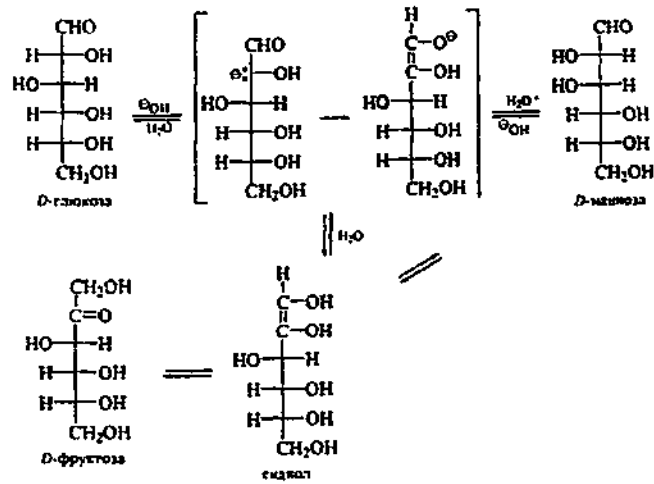


На ҳамавақт  $\beta$ -аномерҳо бо занҷири кушода устувортаргар мебошанд. Масалан, D-манноза дар системаи мувозинат беғтар  $\alpha$ -аномер дорад.



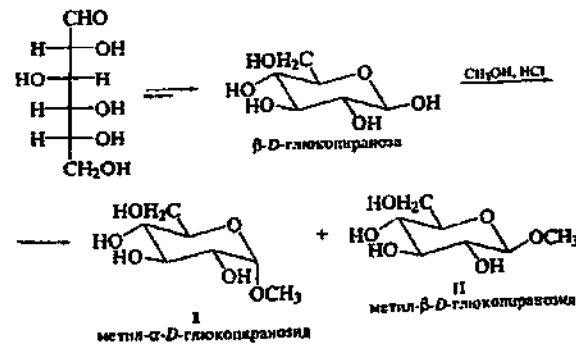
Чунин ҳодиса номи «*эффакти аномерӣ*» гирифтааст. Ба ҳамдигар мубадилшавии шаклҳои занҷирӣ ва ҳалқагии моносахаридҳоро баъзан *таутомерияи ҳалқагӣ-занҷирӣ* низ меноманд.

*Изомеризатсия*. Изомеризатсияи глюкоза дар маҳлули обӣ - боз як навъ реаксияи шакли занҷирии моносахаридҳо мебошад. Масалан, D-глюкоза дар маҳлули обии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  изомеризатсия шуда якчанд навъи дигарӣ моносахаридҳоро ҳосил мекунад. Сабаби изомеризатсияшавии глюкоза дар сарҳаракат (қобилияти кислотагӣ доштан) будани ҳидрогени атоми карбонӣ назди карбонил ( $\alpha$ -карбон) мебошад.



*Ҳосилшавии гликозидҳо*. Бояд дар назар дошт, ки гурӯҳи ҳидроксиле, ки ҳангоми шакли ҳалқагиро гирифтани моносахаридҳо ҳосил мешавад (дар глюкоза дар назди  $\text{C}_1$  ва дар фруктоза дар назди  $\text{C}_2$ ), гурӯҳи ҳидроксилӣ *ниматсеталӣ* ё гурӯҳи ҳидроксилӣ *гликозидӣ* номида мешаванд. Ин гурӯҳи ҳидроксилҳо бо ҳосиятҳои худашон аз дигар ҳидроксилҳои дар молекулаи моносахарид буда, фарқ мекунанд. Онҳо ҳосияти ҳидроксилҳои *ниматсеталиро* зохир мекунанд.

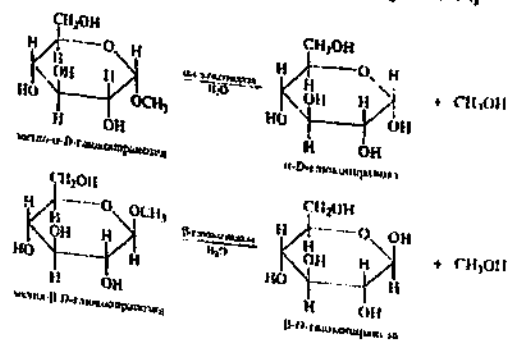
Масалан, агар  $\text{HCl}$  газшаклро аз қабати маҳлули D-(+)-глюкозай дар метанол ҳашуда гузаронем, реаксия бо ҳосилшавии метилатсеталҳои аномерӣ мегузарад:



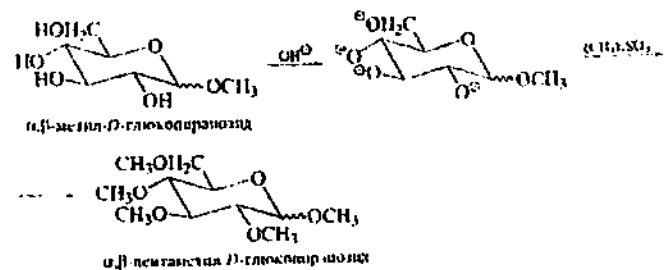
Дар умум атсеталҳои ҳалқагии карбохидратҳоро *гликозидҳо* меноманд. Атсетали глюкоза *гликозид*, атсетали манноза *маннозид* ва ғайра номида мешаванд.

Гликозидҳо мисли дигар атсетал ва кеталҳо дар муҳити ишқорӣ ҳидролиз намешаванд, онҳо шакли ҳалқагии худро нигоҳ медоранд. Бинобар ин реаксияи онҳан нукрагинро намедиханд. Вале дар муҳити кислотагӣ онҳо ҳидролиз шуда ба моносахариди дахлдор ва спирт мубадал мешаванд.

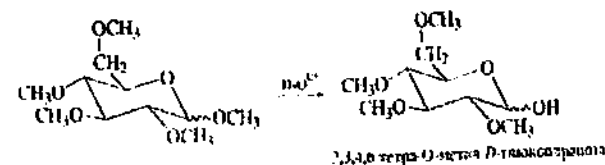
Ҳидролизи гликозидҳоро бо ёрии ферментҳо ба таври стереоспесификӣ гузаронидан мумкин аст. Аз ҷумла, ферменти  $\alpha$ -гликозидаза фақат метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозидро ва ферменти  $\beta$ -гликозидаза бошад фақат  $\beta$ -D-глюкопиранозидро ҳидролиз мекунанд:



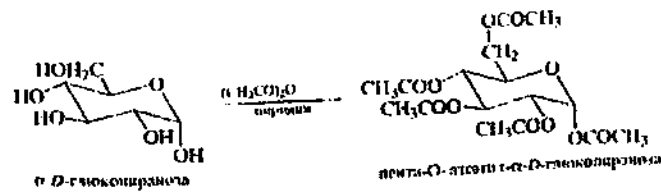
Чуноне, ки мебинем дар шароити нишондолашуда ( $\text{CH}_3\text{OH}$  ва  $\text{HCl}$  газшакл) танҳо гурӯҳи ҳидроксيلي гликозидӣ (ниматсеталӣ) мислонида мешаваду ҳалос. Метилонидани ҳидроксилҳои боқимонда дар шароити дигар мегузаранд. Масалан, метилгликозид ҳангоми бо диметилсулфат дар иштироки маҳлули оби  $\text{NaOH}$  ба реаксия рафтанд, ба пентаметилгликопиранозид табдил меёбад. Метоксигурӯҳҳои дар карбонҳои  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  ва  $\text{C}_6$  буда – эфирҳои соддаи муқарарӣ мебошанд: онҳо устувор буда дар муҳити кислотагӣ ҳидролиз намешаванд.



Вале метоксигурӯҳи дар назди  $\text{C}_1$  буда махсус мебошад (атсеталӣ аст), аз ин сабаб дар муҳити кислотагӣ ( $\text{HCl}$  – обнок) ҳидролиз мешавад:

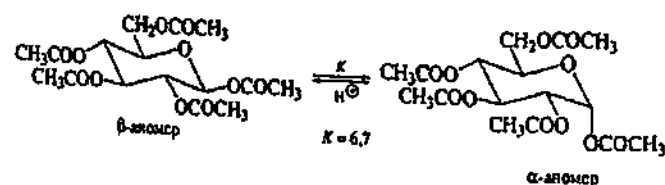


**Ацилонидани глюкоза.** Бар хилофи алкилонидани ацилонидани моносахаридҳо осонтар мегузарад. Аз ҷумла, ҳангоми бо миқдори барзиёди анхидриди кислотаи атсетат, дар иштироки асоси сусти (масалан атсетати натрий ё пиридин) таъсир кардан, яқиякбора пентаатсетилглюкоза ҳосил мешавад, ҳамаи панҷ гурӯҳи ҳидроксил ба реаксия дохил мешаванд. Реаксия дар ҳарорати паст бо таври стереоспесификӣ мегузарад:  $\alpha$ -аномер  $\alpha$ -пентаатсетат ва  $\beta$ -аномер бошад  $\beta$ -пентаатсетат ҳосил мекунанд:

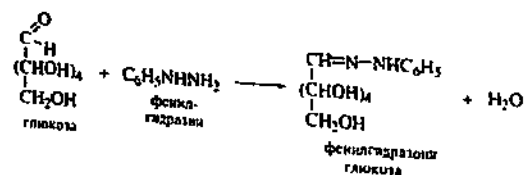


Бояд қайд намоем, ки  $\beta$ -пентаатсетат нисбат ба  $\alpha$ -пентаатсетат тезтар ҳосил мешавад: гурӯҳҳои ҳидроксيلي экваториалии маркази анмерӣ дар  $\beta$ -изомер барои реагентҳои ба реаксия дохилшаванда

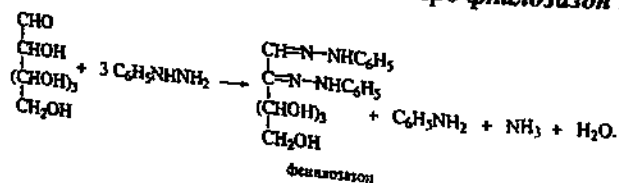
дастрастар мебошанд, нисбати гурӯҳҳои гидроксилӣ аксиалии дар  $\alpha$ -изомерҳо буда. Вале, аз нуқтаи назари термодинамикӣ,  $\alpha$ -пентаацетат нисбатан устувортар мебошад (боз як мисоли *эффекти аномери*).



**Реаксияи моносахаридҳо бо фенилхидрозин.** Гурӯҳи алдеҳидии глюкоза бо фенилхидрозин ба реаксия рафта *фенилхидразон* ҳосил мекунад:

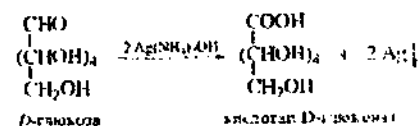


Агар бо миқдори барзиёди фенилхидрозин глюкозаро гарм кунем реаксия ба таври дигар мегузарад. Дар чунин шароит пайвасти ду гурӯҳи фенилхидразонӣ дошта ҳосил мешавад, ки онро *филлозон* меноманд.

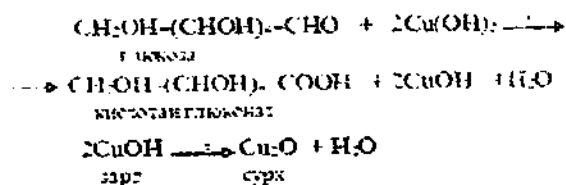


Моносахаридҳои, ки конфигуратсияи атомҳои карбони C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> ва C<sub>5</sub>-шон яхела мебошад *озонин* яхела ҳосил мекунанд.

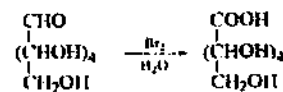
**Оксидкунии бо реагенти Толленс.** Глюкоза ҳамчун алдеҳид метавонад оксид шавад. Мо бо таъсири маҳлули аммиакии оксиди нуқра(I) (реаксияи оинаи нуқрагин) аллакай шиносем. Акнун метавонем муодилаи ин реаксияро бо глюкоза тартиб диҳем:



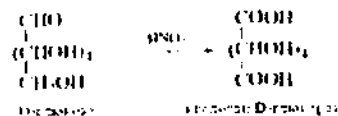
**Оксидкунии бо реагенти Бенедикт-Фелинг.** Ин реаксия дорони нонҳои дувалентии мис буда бо ҳосилшавии ранги сурхча мегузарад, ки аз мавҷудати гурӯҳи карбонил гувоҳӣ медиҳад. Агар ба маҳлули начандон зиёди гидроксиди мис (II)-и нав ҳосилшуда маҳлули глюкоза илова карда, омехтаро гарм кунем, оксиди мис (I) - и сурх ҳосил мешавад:



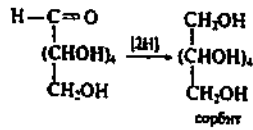
**Оксидкунии бо бромоб.** Бромоб барои оксидкунии моносахаридҳо реагенти беҳтарин мебошад, ки гурӯҳи алдеҳидиро то гурӯҳи кислотагӣ бо осои оксид мекунанд.



**Оксидкунии бо кислота нитрат.** Ҳангоми бо кислотаи обноки нитрат оксид кардани моносахаридҳо кислотаи дуасосан *глюкар* ҳосил мешавад.



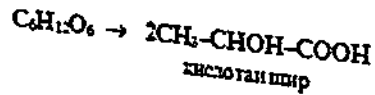
**Барқароркунии глюкоза.** Гурӯҳи алдеҳидии глюкоза метавонад барқарор шавад. Он гоҳ *спирти* пашатома ҳосил мешавад:



**Туршшавӣ.** Хосияти махсуси химиявии глюкоза аз он иборат аст, ки вай аз таъсири катализаторҳои биологӣ - ферментҳо турш мешавад. Туршшавии спиртӣ бо таъсири ферменти хамирмоя мегузарад. Химизми мураккаби ин ҷараёно ба таври мухтасар бо муодилаи зайл ифода мекунам:

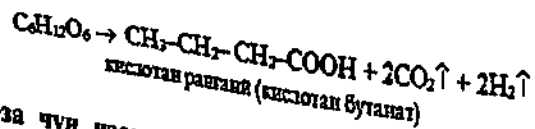


Туршшавии ширӣ барои коркард ва табдилоти маҳсулоти хоҷагии кишроқ аҳамияти калон дорад:

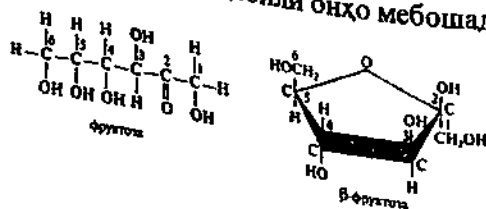


Истеҳсоли навҳои мухталифи маҳсулоти шир-чурғот, қаймоқ, панир ба ҳамин раванд вобаста аст.

Навҳои дигари туршшавӣ -ин туршшавии равғанӣ мебошад, ки бо муодилаи зерин ифода меёбад:



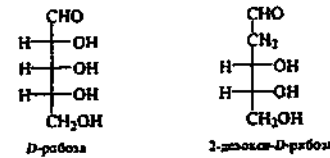
**Фруктоза** чун изомери глюкоза. Як қатор карбогидратҳои низ маълуманд, ки ба глюкоза изомеранд ва формулаи молекулавиашон  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  аст. Масалан, фруктоза аз қабилӣ онҳо мебошад:



Аз сохти фруктоза маълум мешавад, ки вай кетоспирт мебошад. Фруктоза дар таркиби меваҳои ширин мавҷуд аст, миқдори баробари фруктозаю глюкоза қисми асосии асали занбӯрро ташкил медиҳад.

Фруктоза аз глюкоза ва қанди муқаррарӣ ширинтар аст.

**Рибоза ва дезоксирибоза.** Аз пентозаҳо (моносахаридҳо, ки дар молекулашон панҷ атоми карбон доранд) муҳимтаринашон рибоза ва дезоксирибоза мебошанд. Рибоза  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  ва дезоксирибоза  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$  моддаҳои булури буда, таъмашон ширин ва дар об ҳалшаванда ҳастанд. Формулаи структурии пентозаҳо чуноин мебошад:



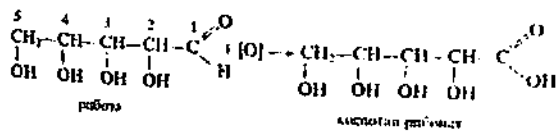
Дезоксирибоза аз рибоза бо набудани як гурӯҳи гидроксилӣ дар молекула, ки ба ҳидроген иваз шудааст, фарқ мекунад.

Молекулаҳои рибоза ва дезоксирибоза монанди глюкоза на фақат дар шакли алдеҳидӣ, балки дар шакли ҳалқагӣ (сиклӣ) ҳам вучуд доранд. Васлшавии ҳалқаи онҳоро низ мисли глюкоза тасвир қардан мумкин аст.

Фарқаш фақат ин аст, ки бо таъсири гурӯҳи гидроксилӣ атоми ҷаҳоруми карбон ва дар натиҷаи ҷойивазкунии атомҳо на сикли шашуза, балки сикли панҷуза ба вучуд меояд:

Чун дар мавриди глюкоза, пентозаҳо дар ду шакли сиклӣ ( $\alpha$  ва  $\beta$ ) маълуманд. Онҳо аз ҷиҳати хосияти химиявӣ ба глюкоза шабоҳат доранд.

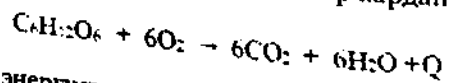
Рибоза ва дезоксирибоза ҷӣ аз рӯи сохт ва ҷӣ аз ҷиҳати хосиятҳои химиявӣ ба глюкоза монанд мебошанд. Масалан, ҳангоми оксидшавии гурӯҳи алдеҳидӣ онҳо кислота ҳосил мекунам:



Пентозаҳо дар натиҷаи барқароршавӣ низ мисли гексозаҳо ба спиртҳои бисёратома табдил меёбанд. Муодилаи реаксияи барқароршавӣ ва ба спирти панҷатомаи рибит табдил ёфтани рибозаро нависед.

Рибоза ва дезоксирибоза аҳамияти калони биологӣ доранд. Онҳо ба таркиби кислотаҳои нуклеинат, ки дар бофтаҳои организм синтези сафедаҳо ва интиқоли аломатҳои ирсиро ба амал меоранд, дохил мешаванд.

**Истифодабарӣ.** Глюкоза моддаи ғизоии пурқимат аст. Дар организм глюкоза ба воситаи хун ба ҳамаи бофтаҳо ҳуҷайраҳо паҳн шуда меравад. Дар ҳуҷайраҳо глюкоза табалулотҳои мураккаби биохимиявиро аз сар гузаронида, оксид мешавад. Ин ҳодиса пай дар пай дар чанд марҳила мегузарад ва энергия хориҷ мегардад. Маҳсулоти охири оксидшавии глюкоза дар организм оксиди карбон (IV) ва об аст, ки муодилаи мухтасари онро чунин тасвир кардан мумкин аст:



Аз ҳисоби энергияи моддаҳои оксидшаванда организм назифаҳои гуногуни худро иҷро мекунад.

Глюкозаро, ки таъми ширин дорад, дар саноати қаннодӣ барои тайёр кардани мармелад, ҳар гуна карамел, кулчаҳои қандин ва ғайра истифода мебаранд.

Раванди туршшавии глюкоза аҳамияти калон дорад. Масалан, дар вақти намак кардани карам, бодиринг ва силос кардани хӯроки чорво (туршкунӣ) туршшавии ширини глюкоза рӯй медиҳад. Агар массаи силосшаванда ба қадри кифоя зиҷ хобонда нашуда бошад, он гоҳ аз

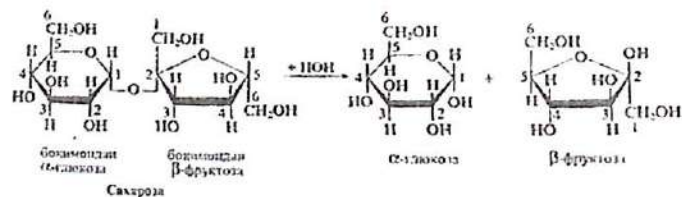
таъсири ҳавон дар таркишҳо мавҷуд буда туршшавии равганӣ рӯй медиҳад, ки дар натиҷа хӯроки чорво аз истифода мебарояд.

Дар саноат низ аз туршшавӣ васеъ истифода мебаранд. Масалан, истеҳсоли пиво бо туршшавии спирти алоқаманд аст.

## 1.2. Дисахаридҳо

**Сохти сахароза.** Формулаи молекулавии сахароза  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  мебошад. Дар вақти омӯختани хосиятҳои химиявии сахароза мо боварӣ ҳосил менамоем, ки барои он реаксияҳои спиртҳои бисёратома хос мебошанд. Агар ба маҳлули сахароза маҳлули гидроксидаи мис(II) илова кунем, маҳлули кабудӣ баланди сахарати мис ҳосил мешавад (глитсерати мисро ба хотир биёред). Сахароза дисахариди *барқарорнакунанда* мебошад. Чунки дар он моносахаридҳо (глюкоза ва фруктоза) бо ҳамдигар тавасути гидроксилиҳои гликозидӣ пайваст шудаанд. Агар сахарозаро бо маҳлули аммиакии оксиди нукра (I) гарм намоем, *оинаи нукрагин* ҳосил намешавад. Сахароза *озазон* ҳосил намекунад, мисли дигар гликозидҳо *мутаратсия* намешавад. Ин хосиятҳо ифодаи он мебошанд, ки дар молекулаи (+)-сахароза марказҳои аномериин ҳарду моносахарид (глюкоза ва фруктоза) бо банди гликозидӣ пайваст мебошанд. Аз ин рӯ, сахароза бар хилофи глюкоза гурӯҳи алдеҳидӣ надорад.

Агар маҳлули сахарозаро бо чанд қатра кислотаи хлорид ё сульфат чӯшонем ду модда ҳосил мешавад. Яке аз онҳо мисли алдеҳидҳо ҳам бо маҳлули аммиакии оксиди нукра (I) ва ҳам бо гидроксидаи мис (II) ба реаксия дохил мешавад. Ин реаксияҳо нишон медиҳанд, ки дар иштироки кислотаҳои минералӣ сахароза гидролиз шуда, дар натиҷа глюкоза ва фруктозаро ҳосил менамояд:



Бо ҳамин роҳ исбот шудааст, ки молекулаи сахароза аз боқимондаҳои глюкоза ва фруктозаи бо ҳам пайвастишуда иборат мебошад.

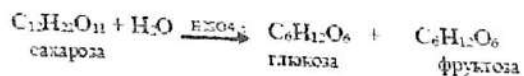
### 1.2.1. Хосиятҳои физикавии сахароза

Сахарозаи тоза моддаи беранги кристаллӣ буда, мазаи ширин дорад ва дар об хеле нағз ҳал мешавад.

### 1.2.2. Хосиятҳои химиявии сахароза

Дар молекулаи сахароза мавҷуд будани гуруҳи хидроксилро бо ёрии реаксияи он бо хидроксиди металлҳо исбот кардан осон аст. Агар ба маҳлули сахароза хидроксиди мис (II) илова кунем, маҳлули кабудӣ ба ранги саҳарати мис (II) ҳосил мешавад.

Муҳимтарин хосияти химиявии сахароза ҳидролиз шудани он мебошад, ки он дар иштироки кислотаҳои минералӣ мегузарад:



Глюкозаи дар ҷараёни хидролиз ҳосилшударо бо ёрии реаксияи “оинаи нукрагин” муайян мекунанд.

**Сахароза дар табиат.** Сахароза дар намуди қанди муқаррарӣ маълум аст. Вай моддаи кристаллӣ беранги ширин буда, дар об хеле нағз ҳал мешавад.

Сахароза дар таркиби бисёр растаниҳо- дар шираи дарахтони тӯс ва заранг, дар сабзӣ, харбуза мавҷуд аст. Аланхусус дар таркиби лаблабуи қанд (16-20%) ва найшакар (14-26%) сахароза бисёр аст.

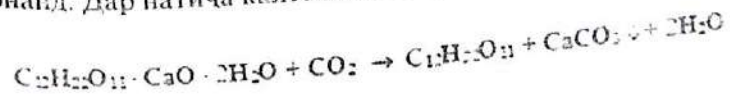
**Ҳосил кардан.** Сахароза (қанд)-ро асосан аз найшакар ва лаблабуи қанд ҳосил мекунанд. Дар ин маврид табодули химиявӣ рӯй намеред. Чунки сахароза аллақай дар таркиби маҳсулотҳои табиӣ (найшакар ва лаблабуи қанд) вуҷуд дорад. Вазифа дар он аст, ки сахароза аз таркиби маҳсулоти табиӣ дар шакли тозагар ҷудо карда шавад.

Рафти аз лаблабуи қанд ҷудо кардани сахароза дар заводҳои қанд панҷ зинаи асосиро дар бар мегирад.

1. Лаблабуи қанди тозагаршударо бо лаблабутозақунакҳои механикӣ тунук реза карда, ба зарфҳои махсуси омехтақунакҳои андохта, муддати муайян дар дохили оби гарм нигоҳ медоранд. Дар натиҷа аз лаблабу тамоми сахароза шуста мешавад. Вале дар баробари сахароза кислотаҳои гуногун, сафеда ва моддаҳои рангқунакҳои низ ба маҳлул мегузаранд, ки сахарозаро аз онҳо тоза кардан лозим меояд.

2. Маҳлули ҳосилшударо бо хидроксиди калтсий кор карда мебароянд. Дар натиҷа кислотаҳои гуногуни органикӣ дар маҳлул буда намакҳои калтсийин дар об бадхалшаванда ҳосил карда таҳшин мешаванд. Сахароза бошад бо хидроксиди калсий сахаратҳои дар об ҳалшаванда ҳосил мекунанд. Таркиби сахарати калтсийи ҳосилшударо бо формулаи зерин  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$  (сахаратҳои таркиби дигар донга ҳам мавҷуданд) ифода мекунанд.

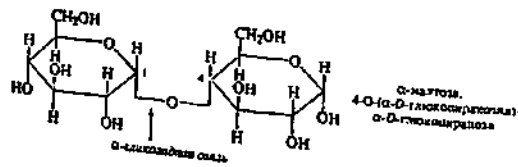
3. Барои вайрон кардани сахарати калтсийи ҳосилшуда ва нейтралонидани хидроксиди калсий аз қабаги маҳлул оксиди карбон (IV) мегузаронанд. Дар натиҷа калтсий ба намуди карбонат тақсон мешавад.



4. Баъди тақшин шудани карбонати калсий маҳлуло филтр карда, дар дастгоҳи вакуумӣ бугрон мекунад ва кристаллҷаҳон кандро бо воситан сентрифуга ҷудо мекунад. Вале аз маҳлул кандро пурра ҷудо намекунад. Дар маҳлул то 50% сахароза боқӣ мемонад, ки аз он асосан кислотаи лимӯ ва дигар маҳсулотҳо ҳосил менамоянд.

5. Шакари ҳосилшуда ранги зардча дорад, чунки ҳоло дар таркибаш моддаҳои рангкунанда мавҷуданд. Барои тоза кардан шакари ҳосилшударо аз сари нав дар об ҳал карда аз қабати ангишти фаъол мегузаронанд. Сипас маҳлуло аз нав бугрон карда кандро бо роҳи кристаллизатсия ҷудо мекунад.

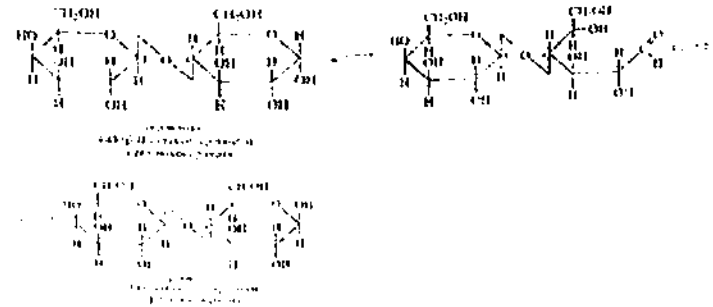
**Малтоза.** Малтоза – маҳсули гидролизи ферментативии крахмал мебошад.



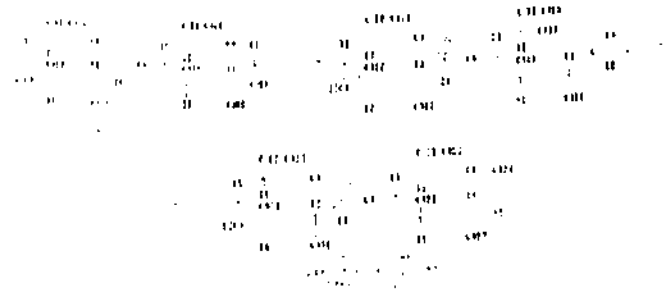
Дар ин дисахарид боқимондаҳои моносахаридҳо тавасути банди гликозидо-гликозидӣ (банди  $\alpha$ -1,4) бо ҳамдигар пайваست мебошанд. Аз сабаби дар молекулаи малтоза мавҷуд будани гурӯҳи функционалии полиатсеталӣ  $\alpha$ -аномери он бо  $\beta$ -аномераш дар мувозинат мавҷуд мебошанд. Бар хилофи сахароза малтоза дисахариди **барқароркунанда** мебошад. Чунки дар он як гурӯҳи ҳидроксилӣ гликозидӣ озод мебошад, вай метавонад мутарататсия шавад ва ҳалқаи ҳидроксилӣ гликозидии озод дошта, шакли занҷириро гирад.

**Лактоза.** Ин дисахарид аз боқимондаи  $\beta$ -D-галактопираноза (дар  $\beta$ -шакл фиксатсияшуда) ва D-глюкоза таркиб ёфтааст ва дар таркиби ширӣ тамоми ҳайвоноти ширхур дида мешавад. Дар лактоза, мисли малтозаяк гурӯҳи ҳидроксилӣ гликозидӣ озод мебошад. Бинобар ин

лактоза қобияти мутарататсия шуданро дора два ҳаман реаксияҳои ба глюкоза ҳос бударо медеҳад.



**Селлобиоза.** Селлобиоза дисахариде мебошад, ки аз боқимондаи ду молекула  $\beta$ -глюкоза таркиб ёфтааст; яке аз онҳо дар  $\beta$ -шакл фиксатсия гардидааст. Селлобиоза дисахариди барқароркунанда мебошад.



### Маълумотҳои таърихӣ

1. 200 сол пеш аз эрии мо хитойӣҳо ва ҳиндуён ширани найшакарро дар хӯрок истеъмол мекарданд. Баъдтар найшакарро дар Миср, Юнон, Ситилия парвариш мекардагӣ шуданд. Дар асри VIII форсоҳо кандро дар шакли сахт мефурухтанд.

2. То солҳои 1855 канди найшакарро инсбат ба канди лаблабу бисёртар истеҳсол мекарданд. Баъдтар истеҳсоли канди найшакар ба

қанди лаблабу баробар шуд ва аз соли 1890 сар карда, истехсоли қанд аз лаблабу қандин зиёдтар шуд.

3. Соли 1747 дорусози немис Марграф муайян кард, ки дар лаблабу хӯроки чорво микдори қанд то 6% мерасад. Соли 1801 бо роҳбарии К. Ахард аввалин заводи қанд сохта шуд. Соли 1828 дар Франция аллақай 58 заводи қанд ба қайд гирифта шуда буд.

4. Агар ба болон донаи қанд каме хокистари ситор пошида онро даргиронем қанд бо шӯълаи сабзи-зардҷатоб месӯзад. Хокистар вазифани катализаторро иҷро менамояд.

**Истифодабарӣ.** Сахароза асосан ҳамчун маҳсулоти хӯроқворӣ ва дар саноати қаннодӣ истифода мешавад. Бо роҳи гидролиз аз сахароза асаби сунӣ тайёр мекунанд.

**Изомерҳои сахароза.** Аз изомерҳои сахароза, ки формулаи молекулавиашон  $C_{12}H_{22}O_{11}$  аст, малтоза ва селлобиозаро қайд мекунем. Малтозаро аз крахмал дар вақти пухтани сумалак ба даст меоранд. Онро ба иборан дигар қанди сумалак ҳам меноманд. Малтоза аз ду молекула  $\alpha$ -глюкоза иборат буда, дар вақти гидролиз ду молекула  $\alpha$ -глюкозаро ҳосил мекунанд. Селлобиоза бошад аз ду молекула  $\beta$ -глюкоза иборат буда, ҳангоми гидролизи нопурраи селлолоза ҳосил мешавад. Дар вақти гидролизи селлобиоза ду молекулаи  $\beta$ -глюкоза ҳосил мешавад.

### 1.3. Полисахаридҳо

**Полисахаридҳо** – карбогидратҳои калонмолекула мебошанд, ки дар натиҷаи поликонденсатсияи моносахаридҳо ё ин ки ҳосилаҳои онҳо ҳосил шудаанд.

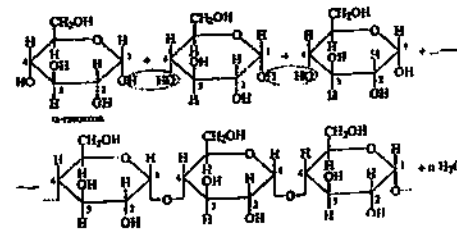
**Реаксияҳо**, ки дар натиҷаи онҳо аз моддаҳои молекулашон хурд моддаҳои калонмолекула ҳосил шуда, дар баробари ин моддаҳои иловагӣ (об, аммиак, ҳлориди ҳидроген ва ғайра) ҳудо мешаванд, реаксияҳои поликонденсатсияи ноқиди мешаванд.

Аз ҷиҳати табиати химиявиашон полисахаридро ҳамчун полиглюкозидҳо ҳисобидан мумкин мебошад. Дар онҳо ҳар як моносахарид тавасути банди глюкозиди аз пеш ва аз қафо бо молекулаҳои моносахаридҳои дигар пайваст мебошанд. Ҳар як молекулаи глюкоза барои бо молекулаи оянда пайваст шудар ҳидроксيلي глюкозидиашро (C1) сарф мекунад, вале бо молекулаи аз пешистода бо ҳидроксيلي спиртиаш пайваст мебошад, бештар бо ҳидроксيلي назди атоми карбони C4 ва баъзан бо атоми карбони C6. Дар полисахаридҳои растанигӣ пайвастишавии молекулаи глюкоза бештар тавасути бандҳои глюкозидии 1, 4- ё 1, 6- ба вучуд меояд, дар полисахаридҳои ҳайвонотӣ бошад, бағайр аз ин инчунин полисахаридҳои бандҳои глюкозидии 1, 3- ва 1, 2- дошта низ мушоҳида мешаванд.

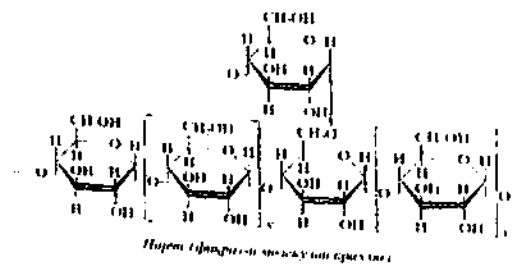
#### 1.3.1. Крахмал

Крахмал полимери табиӣ буда, формулаи химиявиаш  $(C_6H_{10}O_5)_n$  мебошад. Дар ин ҷо адади  $n$  ба якҷанд ҳазор баробар шуда метавонад. Дар вақти гидролизи пурраи крахмал фақат  $\alpha$ -глюкоза ҳосил мешавад, бинобар ин метавонем гуем, ки занҷир ё худ силсилаи крахмал аз боқимондаҳои молекулаи  $\alpha$ -глюкоза  $(C_6H_{10}O_5)$  иборат аст.

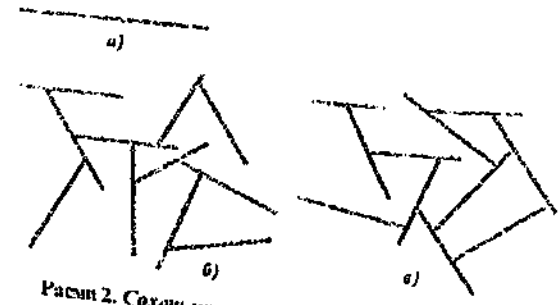
Тадқиқотҳои олимони нишон додаанд, ки макромолекулаҳои крахмал дар ҳақиқат аз боқимондаҳои яке аз изомерҳои глюкоза- $\alpha$ -глюкозани ҳалқагӣ иборатанд. Рафти ҳосилшавии крахмалро чунин тасвир кардан мумкин аст:



Ҳангоми омӯختани хосиятҳои химиявии этилен мо бо реаксияи полимеризавӣ шинос шуда будем. Реаксияи аз молекулаҳои  $\alpha$ -глюкоза ҳосил шудани крахмал низ яке аз усулҳои ҳосил кардани пайвасти калонмолекула ба ҳисоб меравад. Вале бар хилофи реаксияи полимершавӣ дар ин ҷо дар қатори пайвасти калонмолекула (крахмал) моддаи хурдмолекула - об низ ҳудо мешавад. Ин гуна реаксияҳо ба реаксияҳои поликонденшавӣ дохил мешаванд.



Макромолекулаҳои крахмал аз ҷиҳати андоза як ҳел нестанд: дар онҳо адади ҳалқаҳои  $C_6H_{10}O_5$  аз чандсад адал то чандҳазор адал мерасанд. Онҳо аз ҷиҳати сохт ҳам фарқ мекунанд: дар баробари молекулаҳои хаттӣ (расми 31а) дорони массаи молекулавӣ якчанд сад ҳазор буда, молекулаҳои сохташон шохадор (расми 2 б, в) низ ҳастанд, ки массаи молекулавӣ ба чанд миллион мерасад.

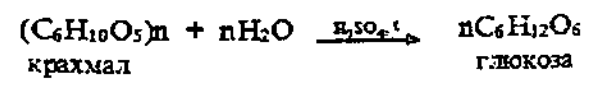


Расми 2. Сохти молекулаи крахмал; а) амилроза; б) амилпектин; в) гликоген

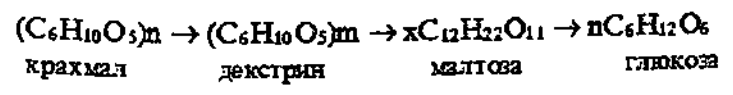
**Хосиятҳои физикӣ.** Крахмал ҳокан сафеди дар об ҳалнашаванда аст. Вай дар оби гарм варам карда, маҳлули коллоидӣ, яъне оҳар ҳосил мекунад.

**Хосиятҳои химиявӣ.** Реаксияи ҳосил кардани крахмал ин таъсири он бо йод мебошад. Агар оҳари крахмалро хунук карда ба болои он маҳлули йод илова намоем, ранги он кабуд мешавад. Агар оҳари йоддорро гарм кунем ранги кабуд гум мешавад, агар хунук кунем боз пайдо мегардад.

Барои муайян кардани крахмал дар таркиби маҳсулоти хӯрокворӣ аз ин хосияти крахмал истифода мекунанд. Масалан, агар қатраи маҳлули йодро ба мағзи картошка ё бурдаи нони сафед чакконем, пайдошавии ранги кабудро бо осонӣ метавонем мушоҳида намоем. Крахмал нисбатан бо осонӣ ҳидролиз мешавад:



Вобаста ба шароит таҷзияи макромолекулаҳои крахмал ботадрич сурат мегирад. Аввал маҳсулотҳои мобайнии массаи молекулавӣ аз массаи молекулавӣ крахмал камтар, яъне декстринҳо, сипас *малтоза* пайдо мешавад. Маҳсули охирини ҳидролиз *глюкоза* аст:



**Ҳосил кардан.** Крахмал яке аз муҳимтарин моддаҳои гизоии инсон ба шумор меравад. Вай дар олами наботот ҳеле фаровон аст. Лундаҳои картошка тақрибан 20%, донҳои гандум ва чуворимаққа тақрибан 70%, биринҷ 80% крахмал доранд.

Дар саноат крахмалро бештар аз картошка мегиранд. Барои ин картошкаро майда карда бо об мешӯянд ва дар зарфҳои маҳсус нигоҳ медоранд, ки дар онҳо крахмал тақсон мешавад. Крахмали

такшоншударо бори дигар бо об шуста, баъд такшон намуда бо ҳавон гарм хушк мекунанд.

**Истифодабарӣ.** Крахмал моддаи гизогии қиматбаҳо мебошад. Вале вай дар организм бевосита ҳазм намешавад. Крахмал монанди чарбҳо аввал гидролиз мешавад. Ин процесс аз вақти хондани хӯрок таҳти таъсири ферменти оби даҳон шурӯъ мешавад. Баъд гидролизи крахмал дар меъда ва рӯдаҳо идома меёбад. Глюкозаи ҳосилшуда ба воситаи девори рӯдаҳо ба хун чаббида шуда, ба чигар ва аз он ба тамоми бодфаҳои организм ворид мегардад. Қисми бештари глюкоза дар чигар дар намуди гликоген (крахмали ҳайвон) захира мешавад. Гликоген аз ҷиҳати таркиб ба крахмал монанд ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> буда, аз ҷиҳати сохт аз крахмал бо сершохадории молекулаҳо фарқ мекунанд. Ба қадри дар бодфаҳои организм сарф шудани глюкоза гликоген аз нав ба глюкоза табдил меёбад.

Дар саноати хӯрокворӣ аз крахмал глюкоза ва қиём тайёр мекунанд. Барои истеҳсоли глюкоза ба крахмал кислотаи сероби сулфат илова карда якҷанд соат мечӯшонанд. Баъди анҷоми гидролиз кислотаро бо бӯр нейтрал мекунанд, пас таҳшоии ҳосилшудаи сулфати калсийро бо роҳи софкунӣ чудо карда мегиранд ва маҳлуло чӯшонда бутрон мекунанд. Дар натиҷаи кунук шудани маҳлули глюкозаи кристаллӣ пайдо мешавад.

Агар гидролизи крахмалро ба охир нарасонем, ҷисми гализи ширин, яъне омехтаи декстринҳо ва глюкоза ба даст меояд, ки қиём ном дорад. Вай барои тайёр кардани баъзе навъҳои конфет, мармелад, қулчаҳои ширин ва гайра ба кор меравад. Маҳсулотҳои қаннодӣ қисмдор нисбат ба маҳсулоти аз қанди холис тайёркардашуда аз ҳад зиёд ширин нест ва муддати дарозтар нарм мемонад.

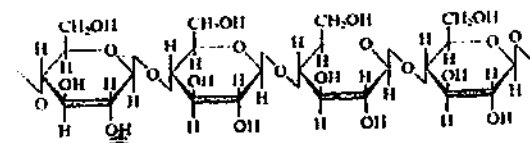
Декстринҳо, ки аз крахмал ҳосил мешаванд, ҳамчун ширеш ба кор мераванд. Крахмал барои оҳар задани раҳти хобу либос истифода мешавад: вай аз таъсири гармии дарзмон ба декстринҳо табдил меёбад.

ки онҳо нахҳои матоъро бо ҳам часпонда пардаи зич ба вуҷуд меоранд ва ин парда матоъро аз ҷиркин шудан ҳифз менамояд.

### 1.3.2. Селлюлоза

**Сохти молекула.** Селлюлоза мисли крахмал полимери табиӣ мебошад. Формулаи молекулавии онҳо ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> низ як хел аст. Макромолекулаи селлюлоза ҳам аз боқимондаҳои зиёди глюкоза таркиб ёфтааст. Вале дар ин сурат саволе ба миён меояд: ҳосиятҳои ин ду моддан гуногун аз ҳамдигар бо чӣ фарқ мекунанд?

Дарвоқеъ, қимати *n*-и селлюлоза одатан аз қимати *n*-и крахмал зиёдтар аст: массаи миёнаи молекулавии он ба чандин миллион мерасад. Вале фарқи асосии байни крахмал ва селлюлоза дар сохти молекулавии онҳост. Структураи молекулаи селлюлоза фақат хаттӣ буда, макромолекулаи он бар хилофи крахмал аз боқимондаҳои β-глюкоза таркиб ёфтааст.



Начин (фишра)-и молекулаи селлюлоза

Макромолекулаҳои селлюлоза дар як самт ҷой гирифтаанд ва нах ҳосил мекунанд (пахта, загир, канаб). Бандҳои гидрогении сершумор, ки дар байни гурӯҳҳои гидроксидии макромолекулаҳо ба вуҷуд меоянд, сабабгори устувории баланди механикӣ ин нах мегарданд. Аз селлюлозаи ҷӯб ришта намересанд. Дар селлюлозаи ҷӯб таркиби молекулаҳои таркибии вай сохти хаттӣ дошта бошанд ҳам, лекин онҳо бетартиб ҷой гирифтаанд ва ба як самт равона нестанд.

**Ҳосиятҳои физикавӣ.** Селлюлоза моддаи нахмонанд буда, дар об ва ҳалкунандаҳои муқаррарии органикӣ ҳал намешавад. Селлюлоза дар

маҳлули гидроксили мис(II) бо аммиак ҳал мешавад ва ҳамзамон бо он ба реаксия меравад.

### Маълумотҳои таърихӣ

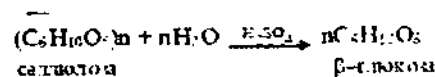
1. Аз қоғази филтри қоғази об ва равған нагузаронанда (қоғази пергамент)-ро ҳосил кардан мумкин аст. Барои ин ба косачаи чиниғӣ (фарфори) 20 мл об гирифта ба он бо оҳистаги 30 мл кислотаи концентронидан сулфат илова мекунанд. Сипас бо пинсет якчанд пора қоғази филтриро ба даруни маҳлули тайёр карда андохта, онро 15-30 шабонарӯз нигоҳ медоранд. Баъд порчаҳои қоғазро аз мағлул гирифта ба истакони обдор гузошта камтар маҳлули аммиак илова менамоянд. Дар чунин муҳит қоғази филтриро муҳлати дароз нигоҳ медоранд ва баъд гирифта хушк мекунанд.

2. Соли 105 амалдори хитой Сай Лун бори аввал аз наҳи зағир ва қанаб қоғаз тайёр карда буд.

3. То солҳои 2000 аллакай истеҳсоли қоғази пластмассаӣ сар шуд, ки ба таркиби онҳо полиэтилен, полипропилен ва поливинилхлорид дохил мешаванд. Қоғазҳои пластмассиро аллакай барои наشري картаҳои географӣ ва перфокартаҳо истифода мебаранд.

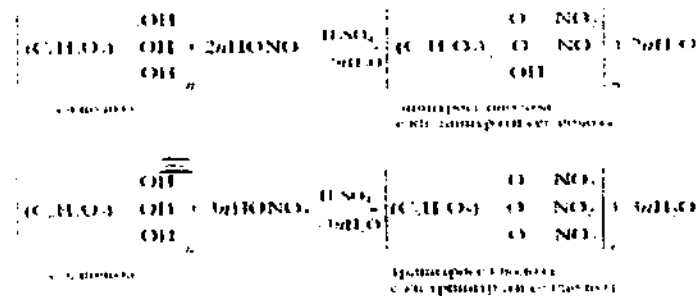
**Ҳосиятҳои химиявӣ.** Азбаски мономерҳои макромолекулаҳои селлюлоза ( $\beta$ -глюкоза) ба мономерҳои крахмал ( $\alpha$ -глюкоза) монанд мебошанд, он қобилияти гидролиз шуданро дорад ва маҳсули гидролизи он, чун маҳсули гидролизи крахмал глюкоза мебошад. Раванди гидролиз чун дар мавриди крахмал, зина ба зина гузашта то ҳосил шудани глюкоза сурат мегирад. Фарқ фақат дар он аст, ки агар дар натиҷаи гидролизи пурраи крахмал  $\alpha$ -глюкоза ҳосил шавад, дар вақти гидролизи пурраи селлюлоза бошад,  $\beta$ -глюкоза ҳосил мешавад. Ҳамин тариқ,

гидролизи селлюлозаро дар намуди умумӣ монанди муодилаи гидролизи крахмал ифода кардан мумкин аст:

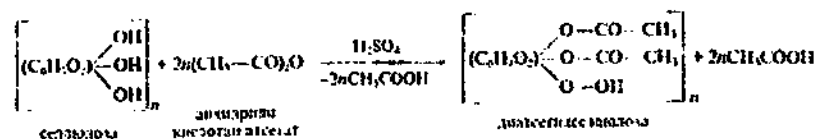


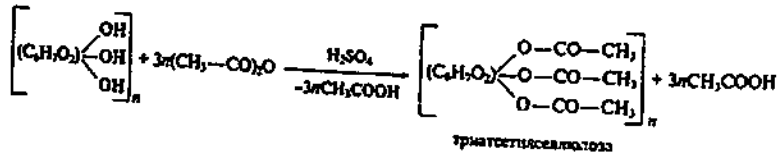
Ҳалқаҳои структурии селлюлоза (монанди ҳалқаҳои крахмал) сетогӣ гуруҳи гидроксил доранд. Бинобар ин ба вай реаксияҳои этерификация хос мебошад. Дар байни онҳо реаксияҳои селлюлоза бо кислотаи нитрат ва анҳидриди кислотаи атсетат аҳамияти амалӣ доранд.

Ҳангоми таъсири селлюлоза бо кислотаи нитрат дар иштироки кислотаи концентронидан сулфат вобаста ба шароити реаксия динитроселлюлоза ва тринитроселлюлоза ҳосил мешаванд, ки онҳо эфирҳои мураккаб мебошанд. Муодилаи ин реаксияро ба таври мухтасар чунин ифода мекунанд:



Дар натиҷаи таъсири селлюлоза бо анҳидриди кислотаи атсетат дар иштироки кислотаи сулфат диатсетилселлюлоза ё триатсетилселлюлоза ҳосил мешавад.





Аз ҳаёти ҳаррӯза маълум аст, ки селлюлоза қобилияти сӯзиш дорад. Дар натиҷаи ин гази карбонат (IV) ва об ҷудо мешаванд.

Агар ҷӯбро дар муҳити беҳаво гарм кунем, таъзияи ҳароратии селлюлоза сураг мегирад. Дар натиҷаи ин моддаҳои бухоршавандан органикӣ, об ва ангишти ҷӯб ба даст меоянд. Спирти метил, кислотаи атсетат, атсетон, метан ва ғайра аз ҷумлаи маҳсулотҳои органикии таъзияи ҷӯб ҳастанд.

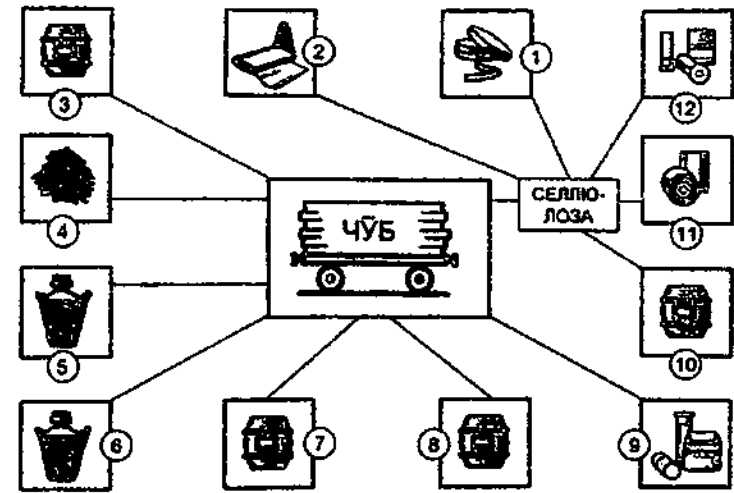
**Дучоршавӣ дар табиат.** Селлюлоза мисли крахмал дар растаниҳо дар натиҷаи реаксияи фотосинтез ҳосил мешавад. Селлюлоза қисми асосии таркибии ҷилди ҳуҷайраи растаниҳо мебошад. Номии селлюлоза аз калимаи "селлула"-ҳуҷайра гирифта шудааст. Наҳи пахта то 98% селлюлозаи тоза мебошад. Наҳҳои загир ва канаб ҳам асосан аз селлюлоза иборат мебошанд. Дар таркиби аррамайдаи ҷӯб селлюлоза тақрибан 50%-ро ташкил медиҳад.

**Ҳосил кардан.** Пахтаи тозакардашуда намунаи селлюлозаи қариб ҳолис мебошад. Миқдори асосии селлюлозаро аз ҷӯб (аррамайда) мегиранд, ки дар он селлюлоза дар омехтагӣ бо дигар моддаҳо мавҷуд мебошад. Усули асосии аз аррамайда ҷудо кардани селлюлоза ин усули сулфитӣ мебошад. Мувофиқи ин усул аррамайдаро дар зарфи махсус (автоклави), дар иштироки гидросулфити калтсий  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  ё ин ки гидросулфити натрий  $\text{NaHSO}_3$ , таъти фишори 0,5-0,6 МПа ва ҳарорати 150°C гарм мекунанд. Дар ҷунин шароит ҳамаи дигар моддаҳо таъзия мешаванд, вале селлюлоза бошад дар шакли нисбатан тоза ҷудо менамояд. Овро бо об пушта, хушк карда сипас барои коркард ба истеҳсолот, асосан барои тэйёр кардани қоғаз, истифода мекунанд.

**Истифодабарӣ.** Селлюлоза дар бисёр соҳаҳо истеъмол мешавад. Маҳсулотҳои асосие, ки аз ҷӯб (селлюлоза) истеҳсол карда мешаванд, дар расми 32 нишон дода шудаанд.

Маҳсулотҳои, ки дар натиҷаи этерификасияи селлюлоза ҳосил шудаанд аҳамияти калон доранд. Масалан, аз триатсетилселлюлоза шохии атсетатӣ ҳосил мекунанд. Барои ин триатсетилселлюлозаро дар омехтаи спирти этил ва дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ҳал мекунанд. Маҳлули гализи ҳосил шударо аз филераҳо, ки сарпӯшакҳои металлӣ буда, сӯроҳҳои сершумор доранд, мегузаронанд (расми 33). Ҷараёнҳои борикӣ маҳлули ҳосилшударо ба шахтае, ки аз он ҳавои гарм мегузаранд, сар медиҳанд.

Ҳалқунанда аз таъсири гармӣ бухор мешавад ва наҳҳои дарози борикӣ триатсетилселлюлоза ба вучуд меоянд, ки баъд ба шакли ресмон тофта ва барои коркарди минбаъда фиристода мешаванд.



Расми 3. Маҳсулотҳои коркарди химиявии ҷӯб: 1 - ҳосил кардани киноаворҳо; 2 - наҳҳои сунӣ; 3 - скитидар; 4 - ангишти ҷӯб; 5 - кислотаи сирко (атсетат); 6 - спирти метил; 7 - капиғоз; 8 - зифт; 9 - глюкоза; 10 - хуроқи чорво; 11 - қоғаз; 12 - борутӣ бедуд

Аз триатсетилселлюлоза инчунин наворҳои дарнагиранда ва пишҳои органикӣ, ки нурҳои ултрабунафширо мегузаронанд, ҳосил мекунанд. Нақшаи ба қолаб рехтани

**Тринитроселлюлоза**, ки инчунин

широксиллин ном дорад, моддаи зуд тарканда буда, барои истехсоли бороти бедуд ба қор менавад.

Барои ин тринитроселлюлозаро дар этилатсетат ва ё атсетон ҳал мекунанд. Баъди бухор шудани ҳалқунандаҳо массаи ҳосилшударо

майда мекунанд ва ҳамин тавр бороти бедуд ҳосил менамоянд.

**Динитроселлюлоза** (коллоксиллин).

Агар динитроселлюлозаро дар спирт ва эфир ҳал кунем, баъд аз бухор

шудани ҳалқунандаҳо қабати зичи коллоидӣ ҳосил мешавад, ки дар

тиб васеъ истифода бурда мешавад. Динитроселлюлоза инчунин барои ҳосил кардани пластмасса - целлюлоид низ истифода бурда мешавад. Селлюлоидро ҳангоми якҷоя гудохтани динитроселлюлоза ва

комфор ҳосил мекунанд.

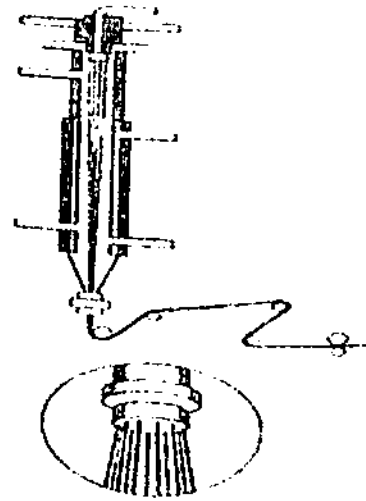


Рис. 1. Нақшаи ба қолаб рехтани

### Истилоҳоти асосӣ

**Алдозаҳо** (алдеҳидспиртҳо) - моносахаридҳо, ки гурӯҳи алдеҳидӣ доранд.

**Ангиштобҳо** - пайваस्तҳои, ки аз карбон ва об иборат мебошанд. **Аномерҳо** - диастереомерҳо, ки ҳангоми реаксияҳои дохилимолекулавии гурӯҳҳои гидроксил ва карбонилии моносахаридҳо ба амал меояд ( $\alpha$ - ва  $\beta$ -аномерҳо).

**Атоми карбони аномери-атоми карбони ниматсеталӣ** (ё нимкеталӣ дар кетозаҳо) дар шакли ҳалқагии карбохидратҳо.

**Гексозаҳо** - моносахаридҳо, ки дар молекулашон шаш атоми карбон доранд.

**Дезоксисахаридҳо** - сахаридҳо, ки дар онҳо ақалан як гурӯҳи гидроксил бо атоми водород иваз шудааст (*дезоксирибоза*).

**Дисахарид** - карбохидратҳо (ангиштобҳо), ки молекулашон аз ду боқимондаи моносахарид таркиб ёфтаанд.

**Карбохидратҳо** - номи дигари ангиштобҳо.

**Кетозаҳо** (кетоспиртҳо) - моносахаридҳо, ки гурӯҳи кетонӣ доранд.

**Кислотая алдар** - кислотаи дуасосае, ки ҳангоми оксид кардани моносахарид бо кислотаи обнокӣ нитрат ҳосил мешавад. Ҳангоми оксид кардани глюкоза кислотаи *глюкар* ҳосил мешавад.

**Кислотая алдон** - кислотаи якасосае, ки ҳангоми оксид кардани алдозаҳо бо бромоб ҳосил мешавад. Ҳангоми оксид кардани глюкоза кислотаи *глюкон* ҳосил мешавад.

**Моносахаридҳо** - карбохидратҳо (ангиштобҳо), ки қобилияти гидролизшавӣ надоранд.

**Мутарататсия** - Мувозирати байни шаклҳои ҳалқагӣ ва занҷирии моносахаридҳо.

**Пентозаҳо** - моносахаридҳо, ки дар молекулашон панҷ атоми карбон доранд.

**Полисахаридҳо** - карбохидратҳо (ангиштобҳо), ки молекулашон аз боқимондаҳои зиёди моносахаридҳо таркиб ёфтаанд.

**Тетрозаҳо** - моносахаридҳо, ки дар молекулашон чор атоми карбон доранд.

**Формулаи Толленс** - шакли ҳалқагии (ниматсеталӣ) моносахарид.

**Формулаи Фишер** - шакли занҷирии моносахарид.

**Формулаи Хеуорс** - шакли ҳалқагии сахаридҳо дар намуди бисёркунҷаи ҳамвор, ки дар он конформерҳои аксиалӣ ва экваториалӣ дида намешаванд.

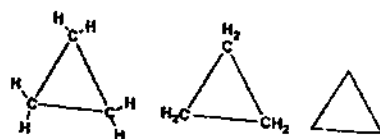
**Фотосинтез** - ҷараёни дар организми растаӣ аз оксиди карбон (IV)-и ҳаво ва оби аз замин ҷаббидашуда, бо иштироки нури офтоб ҳосил шудани карбохидратҳо мебошад.

**Эффекти аномери-бештар** - шакли аксиалӣ доштани гурӯҳҳои гидроксилӣ ё метоксиги назди карбони C<sub>1</sub> дар шакли пиранозии моносахаридҳо.

## БОБИ 2.

### КАРБОҲИДРОГЕНҲОИ ҲАЛҚАГӢ – СИКЛОПАРАФИНҲО (ПАЙВАСТАҲОИ АЛИСИКЛӢ)

Пайвастагиҳои ҳалқагӣ ба пайвастаҳои гомосиклӣ ва ҳетеросиклӣ ҷудо мешаванд. Ҳалқаи пайвастаҳои *ҳомосиклӣ* (аз калимаи юнонӣ *отос* – яхела) аз атоми як элементи химиявӣ иборат мебошанд. Агар чунин атом карбон бошад, он гоҳ онҳоро пайвастаҳои карбосиклӣ (аз калимаи лот. *carboneum* – карбон) меноманд.



Агар ҳалқа аз атомҳои элементҳои гуногуни химиявӣ сохта шуда бошад, он гоҳ онҳоро пайвастаҳои ҳетеросиклӣ (аз калимаи юнонӣ *heteros* – гуногун) меноманд.

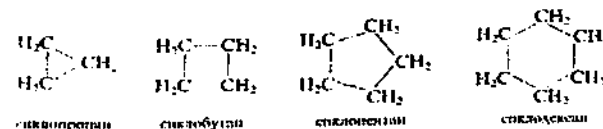
#### 2.1. Сиклоалканҳо

Атомҳои карбон бо ҳамдигар пайваस्त шуда на танҳо занҷирҳои хаттӣ ва шохадор, балки карбоҳидрогенҳоро низ ҳосил мекунанд, ки сохти сарбаста, яъне сохти сиклӣ до-ранд. Онҳоро карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ меноманд.

Карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ (сиклӣ)-ро карбоҳидрогенҳои *алисиклӣ*, *сиклопарафинҳо*, *нафтенҳо*, *полиметиленҳо* ҳам меноманд.

Формулаи умумии *сиклопарафинҳо*  $C_nH_{2n}$  мебошад. Молекулаи одитарин карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ аз се атоми карбон иборат мебошад. Номҳои сиклопарафинҳо бо роҳи ба номи карбоҳидрогени ҳадноки мувофиқ илова намудани пешванди сикло-тартиб дода

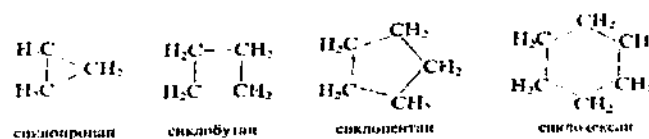
мешаванд, масалан: сиклопропан, сиклобутан, сиклопентан, сиклогексан ва ғайра.



Ҷадвали 1

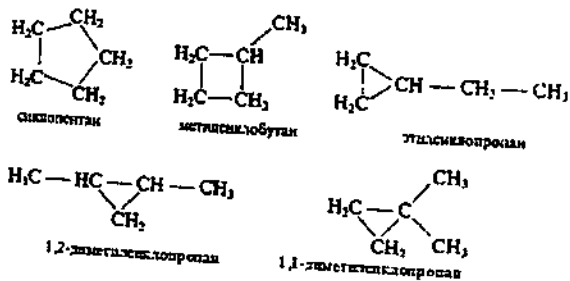
Тасниф ва сохти сиклоалканҳо

n	Пайваста	Тасниф
3	сиклопропан	ҳалқаи хурт
4	сиклобутан	ҳалқаи хурт
5	сиклопентан	ҳалқаи муқарарӣ
6	сиклогексан	ҳалқаи муқарарӣ
7	сиклоҳептан	ҳалқаи муқарарӣ
8	сиклооктан	ҳалқаи миёна
9	сиклононан	ҳалқаи миёна
10	сиклодекан	ҳалқаи миёна
11	сиклоундекан	ҳалқаи миёна
12	сиклододекан	макроцикл

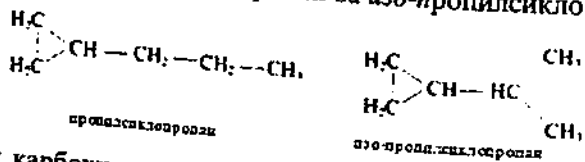


**Изомерия.** Карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ нисбат ба карбоҳидрогенҳои ҳаднок изомерҳои зиёдтар ҳосил мекунанд. Барои онҳо изомерияҳои гуногун хос мебошанд. Аз ҷумла:

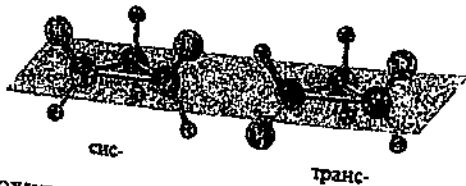
*Изомерия вобаста ба ҳаҷми ҳалқа.* Масалан, *вобаста ба ҳаҷми ҳалқа* ба формулаи молекулии  $C_5H_{10}$  се изомер рост меояд:



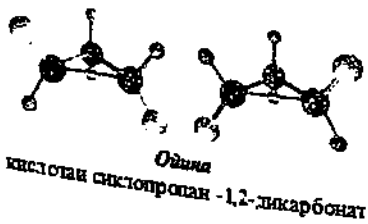
**Изомерия зобаста ба сохти занҷири паҳлугӣ.** Масалан, этилциклопропанро дар шакли диметилциклопропан низ навиштан мумкин мебошад ё пропилциклопропан ва *изо*-пропилциклопропан:



Барои карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ изомерияи геометрӣ – *сис*- ва *транс*- изомерия низ хос мебошад.

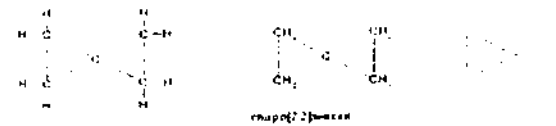


Дар карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ изомерияи оптикӣ ҳам дида мешавад:

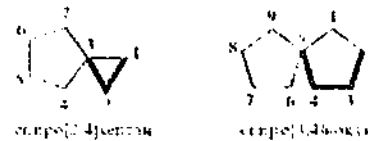


**Сиклоалканҳои бисиклӣ.** Сиклоалканҳои бисиклӣ (бисиклоалканҳо) пайвастаҳое мебошанд, ки молекулашон аз ду ҳалқаи карбоҳидрогени яхела ё гуногун таркиб ёфтааст.

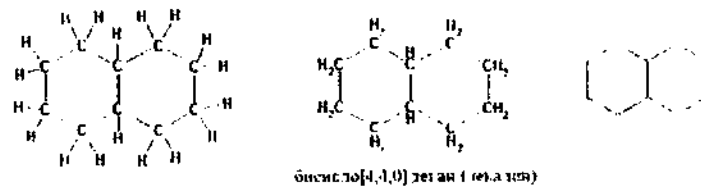
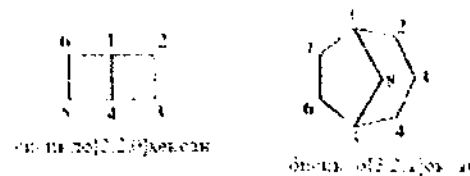
Агар ду ҳалқа (сикл) дар молекулаи карбоҳидрогенҳо як атоми карбонӣ умумӣ дошта бошанд, чунин карбоҳидрогенҳоро **спироалканҳо** меноманд.



Номи спироалканҳо аз номи карбоҳидрогени дахлдор ҳосил мешавад: миқдори атомҳои карбонро дар ҳар як тарафи атоми карбонӣ гирехи (атоми карбон, ки ҳарду ҳалқаро бо ҳам пайваст кардааст), дар қавсҳои квадратӣ бо рақам ифода мекунанд. Рақамгузори атомҳоро дар молекулаи спироалкан аз ҳалқаи нисбатан хурд ба карбон, ки бо атоми карбонӣ гирехи пайваст мебошад, сар мекунанд.



Агар ду ҳалқа дар молекулаи карбоҳидрогенҳо ду атоми карбонӣ умумӣ (карбонӣ гирехи) дошта бошанд, чунин пайвастаҳоро **бисиклоалканҳо**, ё *ки пайвастаҳон кӯпрукӣ* меноманд.



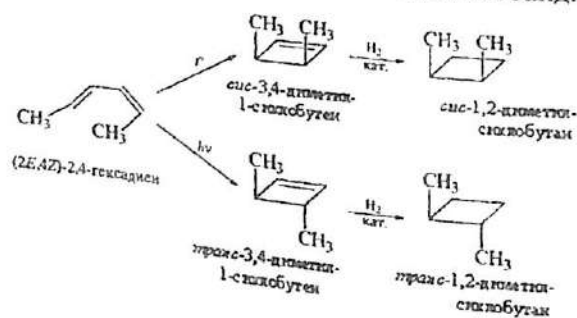
Номи **бисиклоалканҳо** низ аз номи карбоҳидрогени дахлдор ҳосил мешавад: дар қавсҳои квадратӣ миқдори атоми карбонҳоро дар

занҷирҳои карбохидрогенне, ки карбонҳои гирехиро бо худ пайваस्त мекунад, бо рақам ифода мекунад. Рақамгузори атомҳои дар молекулаи бисиклоалкан аз карбони гирехи ба суи атоми карбони гирехии дигар бо тарафи нисбатан дарозтар анҷом медиҳанд. Рақами якӯми дар қасайн буда, миқдори атомҳои карбонро дар ҳалқаи якӯм (калонтар), рақами дуҷум миқдори атомҳои карбонро дар ҳалқаи дуҷум (хурдтар) ва рақами сеҷум миқдори атомҳои карбонро дар байни кабронҳои гирехи бударо нишон медиҳанд.

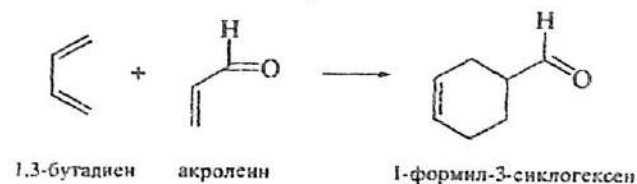
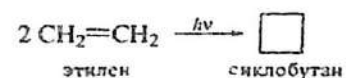
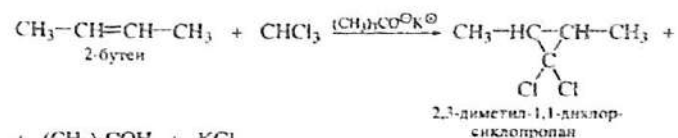
### 2.1.1. Усулҳои ҳосил кардан.

**Миябҳои табиӣ.** Сиклоалканҳо дар таркиби баъзе навъҳои нафт дучор мешаванд, онҳо чузби таркибии баъзе пайвастаҳои табиӣ мебошанд, қисми зиёди сиклоалканҳоро бо усулҳои синтетикӣ ҳосил мекунад.

**Реаксияҳои перисиклӣ.** Диенҳои алоқаманд ва полиенҳо дар рафти реаксияҳои электросиклизи дохилимолекулавӣ структураҳои ҳалқагӣ ҳосил мекунад. Карбохидрогенҳои ҳосилшуда бо осонӣ ҳидрогенизатсия шуда ба сиклопарафинҳо табдил меёбанд.



Алкенҳо ва алкадиенҳо дар натиҷаи реаксияҳои сиклопайваस्तшавӣ низ қобилияти сиклопарафин ҳосил карданро доранд:



**Синтези металлоорганикӣ.** Дар озмоишгоҳ карбохидрогенҳои ҳалқагиро аз диҳалогенпайвастаҳо бо таъсири металлҳои (филизоти) руҳ ё натрий ҳосил мекунад:

**МАРКОВНИКОВ**  
Владимир Васильевич (1837-1904)

Химик-органики рус, соли 1869 қонди самти реаксияҳои ҷойивазкунӣ, ҷудошавӣ ва пайвастшавиро бо банди дучанда вобаста ба сохти молекула пешниҳод кардааст. Таълиқотҳои дар соҳаи таркиби нафт (1880) гузаронидан ӯ асоси фанни химияи нафтро дар бар мегирад. Синфи нави молекулаҳои органикӣ – сиклопарафинҳоро (1883) кашф кардааст.

Карбохидрогенҳои ҳалқагии панҷ ва шашуваро аввалин шуда профессори донишгоҳи Маскав В.В.Марковников аз таркиби нафт ҷудо карда буд.

## 2.1.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Хосиятҳои физикаии циклопарафинҳо ба карбохидрогенҳои ҳаднокӣ дахлдор хело монанд мебошанд. Масалан, циклоалканҳои хурд – циклопропан ва циклобутан – гази беранги бебӯй мебошанд, аз циклопентан то циклохексадекан ( $C_5 - C_{16}$ ) моеъи беранг ва аз  $C_{17}$  боло моддаҳои сахт мебошанд. Ҳарорати ҷӯшиши онҳо нисбат ба карбохидрогенҳои ҳаднок, ки миқдори яххелаи атомҳои карбон доранд, баландтар мебошад. Сиклопарафинҳо аслан дар об ҳалнашаванда мебошанд.

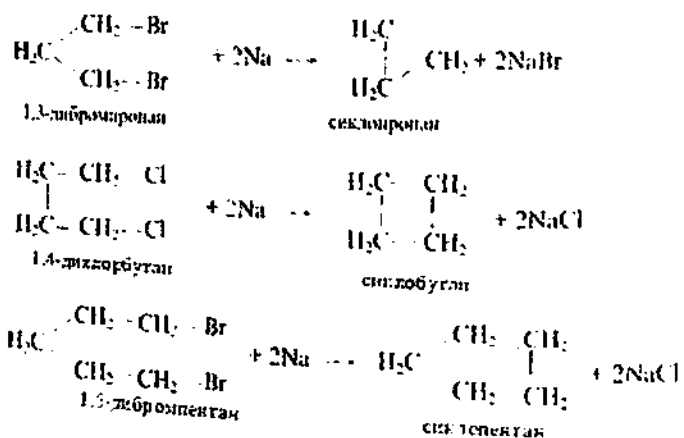
Циклоалканҳо моддаҳои гидрофобӣ мебошанд, онҳо дар ҳалқунандаҳои гидрофобӣ нағз ҳал мешаванд. Циклопропанро дар тиб ба сифати наркоз истифода мебаранд.

Навъҳои шидатнокӣ ва табиати бандҳо. На вобаста аз он, ки циклоалканҳо мисли алканҳо аз атомҳои карбонӣ дар ҳолати  $sp^3$  хибридизатсия қарордошта ҳосил шуда бошанд ҳам, вале онҳо дорони баъзе хусусиятҳои хоси сохторӣ мебошанд. Ин хусусиятҳо пеш аз ҳама ба шидатнокии молекула ҳангоми ҳосилшавии ҳалқа вобаста мебошанд.

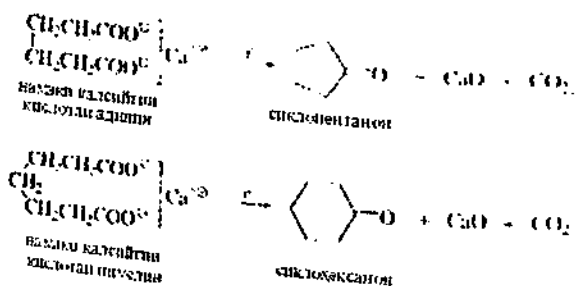
Ба омӯзиши онҳо тадқиқотҳои зиёде бахшида шудаанд, ки баъзе аз онҳо бо мукофоти Нобелӣ қадрдони гардидаанд: *О.Валлах (1910), Д. Бартон ва О. Хассел (1969) ва В.Прелог (1975)*.

*Шидатнокии кунҷҳо (шидатнокии Байер)* – зиёдшавии энергияи молекула, вобаста ба мувофиқат накардани кунҷи байни бандҳо дар молекула нисбат ба кунҷи муқарарии тетраэдр ( $109^\circ 28'$ ).

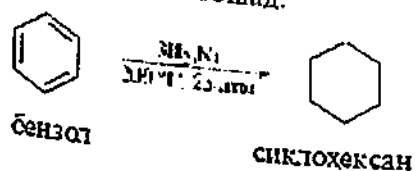
Номувофиқатии бештар дар молекулаи циклопропан дида мешавад, ки қимати он ба  $49^\circ 28'$  баробар мебошад. Аслан қимати шидатнокии Байерро бо воситани номувофиқатии валентӣ ( $d$ ), ки ба ҳар як банди химиявӣ рост меояд муайян мекунанд. Барои ёфтани ин адад аз кунҷи муқарарии тетраэдр ( $109^\circ 28'$ ) кунҷи циклопарафинро тарҳ карда ба ду (ду банди химиявӣ) тақасим мекунанд. Масалан, дар молекулаи



**Пиролизи намакҳои калсийгии кислотаҳои органикӣ.** Яке аз реаксияҳои, ки барои синтези циклоалканҳо васеъ истифода бурла мешавад – сиклизатсияи кислотаҳои дуасосаи карбон, ки зиёда аз панҷ атоми карбон доранд, мебошад. Намакҳои калсийгии ин кислотаҳо ҳангоми хушк бугронкуӣ ба циклоалканҳои дахлдор мубадил мешаванд.



**Ҳидрогенидани карбохидрогенҳои ароматӣ.** Ҳидрогенидани каталитикии бензол ва як қатор ҳосилаҳои он усули хуби ҳосил кардани баъзе карбохидрогенҳои ҳалқагӣ мебошад.



сиклопропан номувофикатии валентӣ  $d$  ба  $24^{\circ} 64'$  баробар мебошад, дар сиклобутан ба  $9^{\circ} 64'$ , дар сиклопентан бошад  $0^{\circ} 44'$  -ро ташкил медиҳад.

$$\text{Сиклопропан: } 109^{\circ} 28' - 60^{\circ} = 49^{\circ} 28' : 2 = 24^{\circ} 64'$$

$$\text{Сиклобутан: } 109^{\circ} 28' - 90^{\circ} = 19^{\circ} 28' : 2 = 9^{\circ} 64'$$

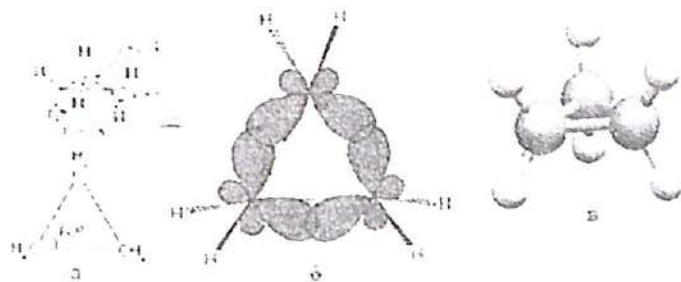
$$\text{Сиклопентан: } 109^{\circ} 28' - 90^{\circ} = 19^{\circ} 28' : 2 = 9^{\circ} 64'$$

**Шидатнокии торсионӣ (шидатнокии Пютсер)**, шидатнокии байни бандҳои химиявии паҳлӯ ба паҳлӯ чойгиршуда) – зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби пайдо шудани тафовут байни конформатсияи аслии ва конформатсияи боздоштшудаи (заторможенной конформации) молекула.

**Шидатнокии трансаннуляри-ҳалқазӣ (шидатнокии Прелог)** – зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби таъсири байни ҳамдигарии атомҳо ва ғурӯҳҳои (бандҳои дучанда ва ғурӯҳҳои функционали)-и бо ҳамдигар пайваست набуда. Чунин навъи таъсиррасониҳоро «таъсир расонии фазогӣ» ҳам меноманд.

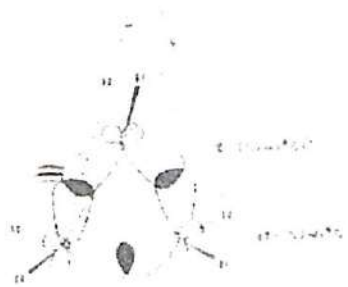
Чуноне, ки тадқиқотҳо нишон медиҳанд, энергияи шидатноки дар сиклоалканҳои ҳалқайи хурд дошта -клопропан ва сиклобутан бештар мушоҳида карда мешавад.

**Хусусиятҳои сохти фазогии безе сиклоалканҳо.** Сиклопропан, дар ҳалқайи сиклопропан ҳамаи атомҳои карбони дар як сатҳ хобиданд ва ҳамаи бандҳои карбон-ҳидроген (C-H)-и дар атоми карбонҳои ҳамсоя буда, дар конформатсияи паҳлӯ ба паҳлӯ (заслоненной) қарор доранд. Аз ҳамаи сабаб энергияи шидатнокии сиклопропан аз суммаи энергияи шидатнокии кунҷҳо ( $109^{\circ} 28' - 60^{\circ} = 49^{\circ} 28'$ ) ва шидатнокии торсионӣ (таъсири конформатсияи паҳлӯ ба паҳлӯи шаш чуфт (расми 5 в) банди C-H ба 6 ккал/мол баробар мебошад) ҳосил мешавад.



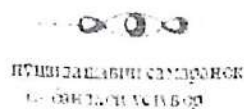
Расми 5. Сохти молекулаи сиклопропан

Дар молекулаи сиклопропан бо сабабҳои геометрӣ, кунҷҳои валентии C-C-C бояд баробари  $60^{\circ}$  (расми 6 а) бошанд. Вале орбиталҳои  $sp^3$  хибриди атомҳои карбон, ки ин бандҳоро ҳосил мекунанд, на бо рафти тири байни ядрои равона шудаанд, балки нисбати он тахти кунҷ ( $\sim 21^{\circ}$ ) равона шудаанд (расми 28). Аз ҳамаи сабаб дар молекулаи сиклопропан  $\sigma$ (C-C) - бандҳо ба бандҳои наъи наъ -  $\pi$ -бандҳо (бандҳои **банашиакл**)-трансформатсия (мубадал) шудаанд (расми 6 б).

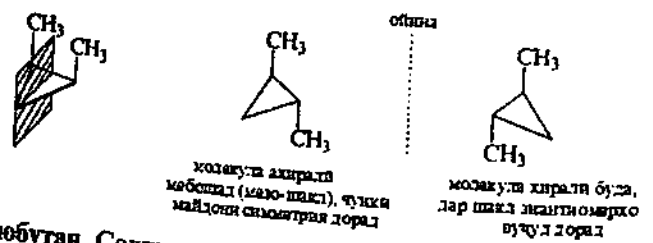


Расми 6.  $\sigma$ - ва  $\pi$ -бандҳо дар молекулаи сиклопропан

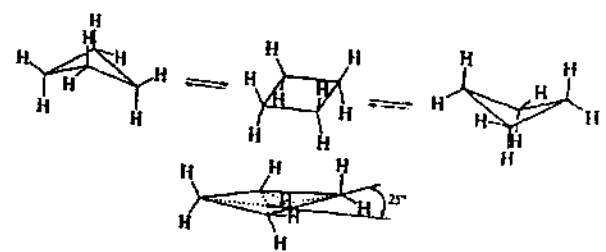
Албата  $\pi$ -бандҳо нисбати ба  $\sigma$ - бандҳо камустувортар мебошанд. Чунки дар онҳои самаранокии бо ҳамдигар пушидашани орбиталҳои атоми дахлдор камтар мебошад.



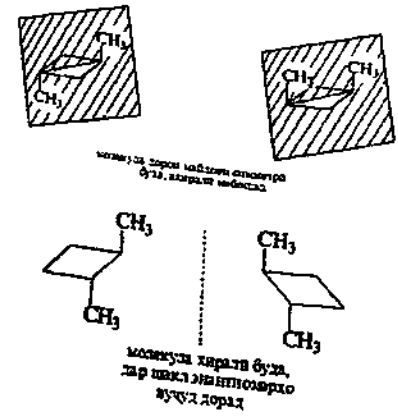
Дар 1,2- диҳосилаҳои циклопропан стереоизомерия дида мешавад, онҳо метавонанд *cis*- ва *trans*- изомер ҳосил кунанд. Дар поён мисол оварда шудааст:



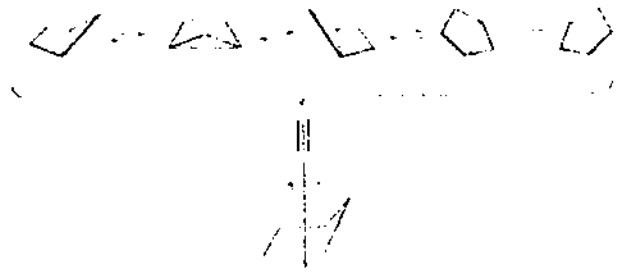
**Сиклобутан.** Сохти молекулаи сиклобутан каме ҳамида мебошад, ки онро амалан моил гуфтан мумкин мебошад. Энергияи шидатнокии сиклобутан низ суммаи энеогияи шидатнокии кунҷҳо ( $109,5 - 90 = 19,5^{\circ}$ ) ва шидатнокии торсионӣ (таъсири конформатсияи паҳлӯ ба паҳлӯи ҳашт ҷуфт банди C-H - ро дар бар мегирад).



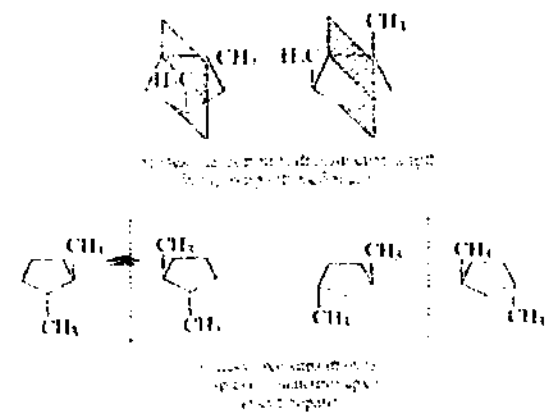
Дар диҳосилаҳои сиклобутан стереоизомерия дида мешавад. Онҳо изомерҳои геометрӣ *cis*- ва *trans*- изомерҳо ҳосил мекунанд:



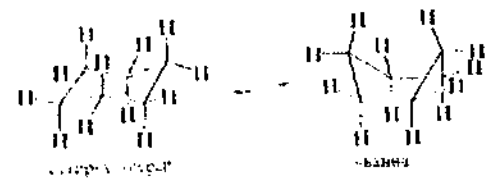
**Сиклопентан.** Ҳар як атоми карбони молекулаи сиклопентан панҷам, бо навбат аз сатҳи ҳамворӣ мебароянд, дар натиҷа молекулаи сиклопентан шакли лиффаро мегирад (шидатнокии торсионӣ). Аз ин сабаб ҳаман панҷ конформери сиклопентан, ки дар поён оварда шудаанд дорони энергияи якхела мебошанд.



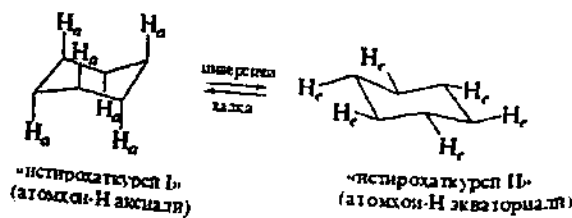
Диҳосилаҳои сиклопентан мисли сиклобутан стереоизомерҳо ҳосил мекунанд:



**Сиклоҳексан.** Молекулаи сиклоҳексан метавонад дар якҷанд конформатсияи вучуд дошта бошад. Дар поён конформатсияҳои шакли «истироҳаткӯрӣ» ва «ташнӯб» дошта нишон дода шудаанд.

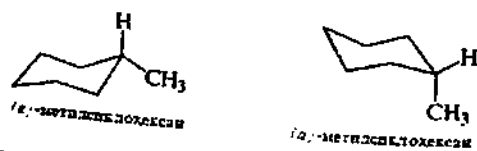


Дар ҳарду конформатсия ҳам кунҷҳои валенти ва дарози бандҳои С-С ва С-Н қимати стандартӣ доранд. Дар ҳарду конформатсия ҳам шидатнокии кунҷҳо дида намешавад. Вале шидатнокии торсионӣ дар онҳо фарқ дорад. Фарқи энергияи озоди онҳо ( $\Delta G$ ) ба 6,5 ккал/мол баробар мебошад. Дар конформатсияи «истироҳаткурсеӣ» бошад, шидатнокии торсионӣ ҳам дида намешавад. Аз ин сабаб конформатсияи «истироҳаткурсеӣ» нисбатан инверсияи ҳалқа устувор мебошад. Вай қобилияти инверсия шуданро дорад, аз як ҳолат «истироҳаткурсеӣ I» ба ҳолати дигар «истироҳаткурсеӣ II» мегузарад:



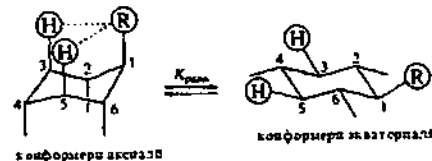
Дар «истироҳаткурсеӣ I» қонишинҳои аксиалӣ (бандҳои онҳо бо атомҳои карбони ҳалқа нисбати тири вертикали симметрияи молекула параллел ҷойгир шудаанд) ҳангоми инверсия ба қонишинҳои экваториалӣ (бандҳои онҳо бо атомҳои карбони ҳалқа нисбати тири вертикали симметрияи молекула ба як тараф равона шудаанд) мубадал мешаванд, дар «истироҳаткурсеӣ II» бошад, баръакс.

Ҳангоми бо номенклатураи ИЮПАК номгузори кардани ҳосилаҳои циклоҳексан, ин ё он конформатсия ҷойгиршавии қонишиниро бо ҳарф ифода мекунанд:

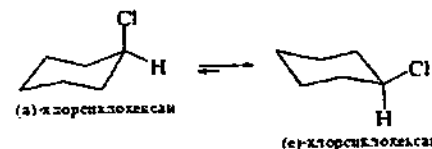


**СтереоиЗОМЕРИЯИ ҲОСИЛАҲОИ СИКЛОҲЕКСАН. Моноҳосилаҳои циклоҳексан.** Қимати энергияи озоди ( $\Delta G^0$ ) моноҳосилаҳои циклоҳексан аз он шаҳодат медиҳад, ки конформери экваториалӣ нисбат ба

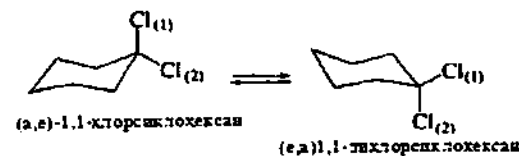
конформери аксиалӣ афзалиятноктар (устувортар) мебошад. Ин гувоҳи он аст, ки дар конформери аксиалӣ байни қонишини (R) ва атоми гидрогенҳои дар карбонҳои сеюм а панҷуми ҳалқа буда, таъсиррасонӣ (талаҳҳои 1,3-диаксиалӣ, ё шидатнокии Прелог) ба вучуд меояд.



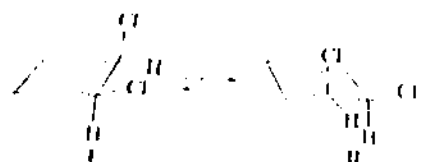
Бинобар ин маҳсулоти реаксияи монохлоронидани циклоҳексан бештар дар шакли (e)-хлорциклоҳексан вучуд дорад.



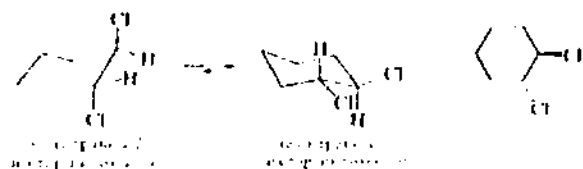
**1,1-Дихлорциклоҳексан.** Ин пайвастагӣ ҳангоми диҳалогенонидани циклоҳексан дар шакли як конформер ҳосил мешавад. Онро дар ду шакл тасвир кардан мумкин аст, вале онҳо як пайвастагӣ мебошанд.



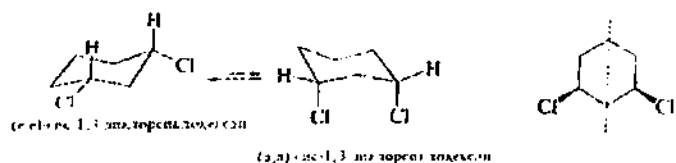
**1,2-Дихлорциклоҳексан.** Дар шакли *cis*- ва *trans*-изомерҳо мавҷуд мебошад. *cis*-1,2-Дихлорциклоҳексан пайвастагии хиралӣ мебошад, чунки дар молекулаи он элементҳои симметрия дида намешаванд. Вале структураҳои I ва II энергияи яхела дошта, ба ҳамдигар мубадал мешаванд. Структураҳои I ва II-ро **энантиомерҳои конформатсионӣ** меноманд.



*транс-1,2-Дихлорсиклоҳексан* метавонад дар шакли ду конформер (*a,a-* ва *e,e-*) вуҷуд дошта бошад, ки онҳо аз якдигар бо энергияшон фарк мекунанд. *e,e-транс-1,2-дихлорсиклоҳексан* конформери нисбатан устувор мебошад.



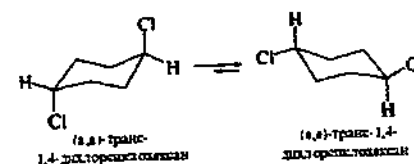
**1,3-Дихлорсиклоҳексан.** *cis-* Изомери ин пайвастаги ахиралӣ мебошад, чунки молекулаи он майдони симметрия дорад:



*транс- Изомер бошад* хиралӣ буда, молекулаи он майдон ва маркази симметрия надорад. Конформерҳои он дорои энергияи якхела мебошанд ва бо осони ба якдигар мубадал мешаванд.



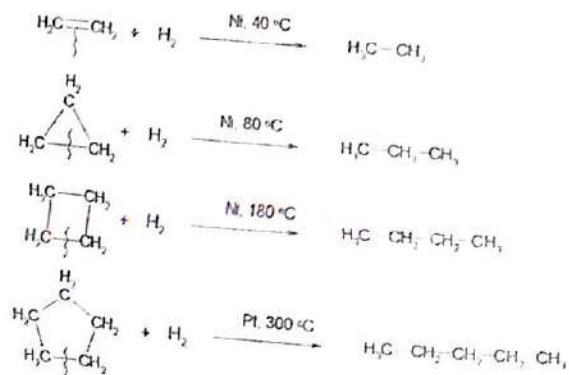
**1,4-Дихлорсиклоҳексан.** Ҳам *cis-* ва ҳам *транс-*изомерҳои 1,4-дихлорсиклоҳексан ахиралӣ мебошанд, чунки молекулаи онҳо майдони симметрия дорад. Конформери устувортари онҳо *транс-*изомер дар (*e,e-*)-конформатсия мебошад.



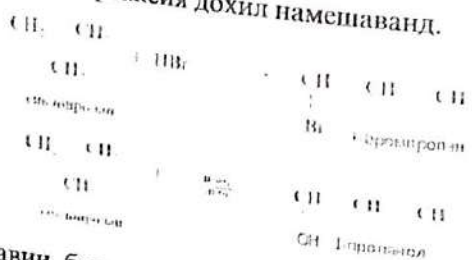
### 2.1.3. Хосиятҳои химиявии сиклоалканҳо.

Аз сабаби *p-*табиати баланд доштани бандҳои C-C дар ҳалқаи сиклопропан ва пӯшидашавии камсамари орбиталҳои атомӣ дар онҳо, ҳалқаи сиклопропан дорои қобилияти баланди реаксионӣ мебошад. Бештари реаксияҳо бо қушодашавии ҳалқаи сиклопропан мегузаранд. Дар ин реаксияҳо реагентҳои электрофилӣ бештар фаъол мебошанд. Сиклобутан бошад, ба реаксияҳои қушодашавии ҳалқа майли камтар дорад. Хосиятҳои химиявии сиклоалканҳои миёна ба карбоҳидрогенҳои ҳаднок монанд мебошанд. Барои онҳо бештар реаксияҳои ҷойи аз кунии радикалӣ хос мебошанд.

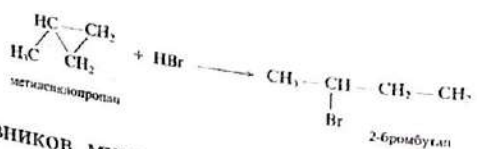
**Пайвастишавии ҳидроген.** Реаксияи ҳидрогенидани (пайвастишавии ҳидроген) карбоҳидрогенҳои ҳалқагии гуногун дар шароитҳои ҳархела мегузарад. Масалан, реаксияи қушодашавии ҳалқаи сиклопропан бо ҳидроген (катализатор- Ni) дар ҳарорати 80 °C мегузарад, сиклобутан бошад дар ҳарорати 180 °C. Ҳангоми ба сифати катализатор истифода бурдани платина агар сиклопропан дар ҳарорати хона қушода шавад, сиклопентан дар ҳарорати 300 °C қушода мешавад:



Реаксия бо кислотаҳои минерали. Реаксияҳои ионӣ ҳам бо циклоалканҳо ба таври гуногун мегузаранд. Масалан, реаксияи циклопропан ва кислотаҳои минерали бо қушодашавии ҳалқаи циклопропан мегузарад, циклоалканҳои миёна (сиклопентан ва сиклоҳексан) бошанд, ба реаксия дохил намешаванд.



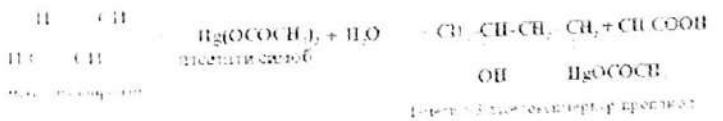
Пайвастишавии бромиди гидроген бо ҳосилаҳои циклопропан, мисли карбохидрогенҳои носер, тибқи қоидаи Марковников мегузарад:



В. В. Марковников муқаррар кардааст, ки дар вақти пайвастишудани гидроҳалогенҳо атоми гидроген ба ҳамон атоми карбоне пайваст мешавад, ки он миқдори бештари атомҳои гидроген дорад. Атоми ҳалоген бошад, ба атоми карбоне пайваст мешавад, ки он

миқдори камтари атомҳои гидроген дошта бошад. Ин қоида дар химияи органикӣ бо номи қоидаи **Марковников** маълум аст.

Сиклопропанҳо инчунин намакҳои симобро, дар муҳити ҳақиқунандаҳои дорони гуруҳи гидроксил (-OH) буда, тибқи қоидаи Марковников пайваст мекунанд:



Ин реаксияро Р.Я.Левина кашф кардааст, ки дар химия бо номи реаксияи оксимеркурононидани циклопропанҳо машҳур мебошад. Дар омӯхтани қонуниятҳои ин реаксия, аз ҷумла механизм, стереохимия ва ҷустуҷӯи роҳҳои истифодаи маҳсулоти он хизмати олимони тоҷик таҳти роҳбарии профессор С.Г.Бандаев хеле калон мебошад.

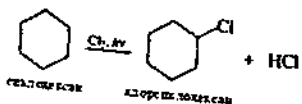
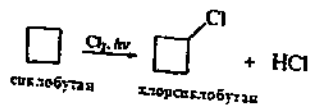
Реаксия бо ҳалогенҳо. Бояд қайд кард, ки циклопропан бо бисёр хосиятҳои худ ба карбохидрогенҳои носер монандӣ дорад. Масалан, бо осонӣ бромро ба худ пайваст мекунанд:



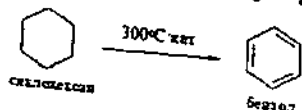
Ҳангоми хлоронидани циклопропан ҳам маҳсулоти асосии реаксия пайвастишавии молекулаи хлор бо ҳалқаи циклопропан мебошад:



Маҳсулоти асосии реаксияи Cl<sub>2</sub> сиклобутан бо хлор дар иштироки рӯшноӣ ин хлорсиклобутан мебошад. Дар чунин шароити сиклоалканҳои миёна ҳам ба реаксияи ҷойивазкунии радикалӣ дохил мешаванд:



Карбохидрогенҳои халқагӣ (сиклопарафинҳо) ба реаксияи дехидрогенонӣ (ҷудошавии гидроген) низ дучор мешаванд:



### Намояндаҳои муҳимтарини сиклоалканҳо

**Сиклопропан** аз 1,3-дибромпропан бо таъсири хокаи металли руҳ ҳосил мекунанд. Сиклопропан-гази берангу бебӯй, ҳарорати ҷӯш.  $-34^\circ\text{C}$ . дар об кам ҳалшаванда буда, дар ҳалқунандаҳои органикӣ нағз ҳал мешавад, бо ҳаво омехтаи тарканда ҳосил мекунанд. Дар тиб барои анестезияи умумӣ истифода мешавад.

**Сиклоҳексан** аз таркиби нафт бо роҳи ректификатсия ҷудо мекунанд. Дар натиҷаи гидрогенонидан аз бензол ҳосил мекунанд. Моёби беранг буда ҳар. ҷӯш.  $80^\circ\text{C}$  мебошад. Дар об ҳал намешавад, дар ҳалқунандаҳои органикӣ нағз ҳал мешавад. Ҳамчун ашёи хом дар истеҳсоли сиклоҳексанол, сиклоҳексанон, кислотаи адепин ва капролактам истифода бурда мешавад. Ҳалқунандаи хуб мебошад.

### Истилоҳоти асосӣ

**Банди аксиалӣ** — дар молекулаи сиклоҳексан дида мешавад (конформатсияи «истироҳаткурсеӣ»), бо тирӣ симметрияи тартиби сеюм паралел равона шудааст.

Дар молекулаи сиклоҳексан тирӣ банди аксиалӣ дида мешавад

тирӣ симметрияи тартиби сеюм

**Банди бианшакл ( $\tau$ -банд)** — шакли трансформатсияшудан  $\sigma$ - банд буда, нисбати ба  $\sigma$ - бандҳо камустувортар мебошанд. Чун ки дар онҳо самаранокии бо ҳамдигар пушидашавии орбиталҳои атоми дахлдор камтар мебошад.

**Банди экваториалӣ** — дар молекулаи сиклоҳексан дида мешавад (конформатсияи «истироҳаткурсеӣ»), бо тирӣ симметрияи тартиби сеюм (тири вертикали симметрияи молекула) ба як тараф равона шудааст.

Дар молекулаи сиклоҳексан тирӣ банди экваториалӣ дида мешавад

тирӣ симметрияи тартиби сеюм

**Бисиклоалкаҳо-сиклоалканҳо**, ки дар молекулашон ду ҳалқа дошта, онҳо бо ду атоми карбонӣ умумӣ пайваست мебошанд.

**Сиклоалканҳо-крбохидрогенҳои сохти халқагӣ** дошта, ки дар онҳо атомҳои карбон дар ҳолати  $sp^3$  хибридизатсия мебошанд.

**сис-Изомер**- изомере, ки ҷонишинҳои дар назди атоми карбонҳои гуногуни халқаи сиклоалкан буда, дар як тараф аз сатҳи халқа ҷойгир шудаанд.

**Спироалканҳо**- сиклоалканҳо, ки дар молекулашон ду ҳалқа дошта, онҳо бо як атоми карбонӣ умумӣ пайваست мебошанд.

**Стереоселективнокӣ**-ҳосилшавии бештари яке аз стереоизомерҳо нисбат ба дигараш, ҳангоми рақсиҳои химиявӣ.

**транс- Изомер**-изомере, ки ҷонишинҳои дар назди атоми карбонҳои гуногуни халқаи сиклоалкан буда, дар тарафҳои гуногун аз сатҳи халқа ҷойгир шудаанд.

**Шидатнокии торсионалӣ** (шидатнокии Питсер)-зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби ҳолати паҳлӯ ба паҳлӯ ҷойгиршавии  $\sigma$ -бандҳои химиявӣ.

**Шидатнокии трансаниулярӣ-ҳалқагӣ** (шидатнокии Прелог) - зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби таъсири байни ҳамдигарии атомҳо ва гурӯҳҳои бо ҳамдигар пайваст набуда.

**Шидатнокии кунҷо** (шидатнокии Байер)- зиёдшавии энергияи молекула, вобаста ба мувофиқат накардани кунҷи байни бандҳо дар молекула, нисбат ба кунҷи муқарарии тетраэдр ( $109^\circ 28'$ ).

**Машқҳо барои ҳалли мустақилона**

1. Барои чӣ циклопарафинҳоро полиментиленҳо ё нафтенҳо меноманд?

2. Конформерҳои устувортарини пайвастаҳои зеринро тартиб диҳед:

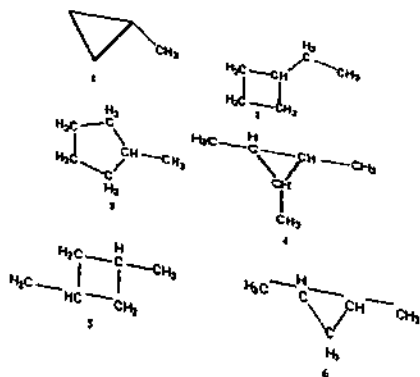
*cis*-1-изопропил-3-метилциклоҳексан;

*trans*-1-изопропил-3-метилциклоҳексан;

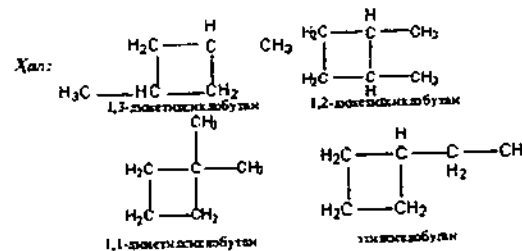
*cis*-1-*tert*-бутил-4-этилциклоҳексан;

*cis*-1,1,3,4-тетраметилциклоҳексан.

3. Аз байни моддаҳои, ки формулашон дар зер оварда шудаанд, изомерҳоро нишон диҳед:



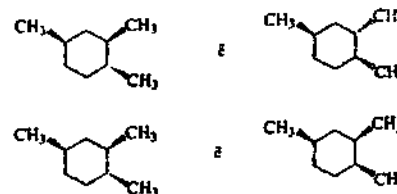
4. Формулаи структурии ҳамаи изомерҳои  $C_6H_{12}$ -ро, ки дар онҳо карбоҳидрогени ҳалқагӣ циклобутан мебошад, тартиб диҳед ва онҳоро номгузорӣ кунед.



5. Аз изомерҳои конформатсионии 1, 1, 3, 5-тетраметилциклоҳексан кадом конформерҳо устувортар мебошанд? Ин стереоизомерҳоро бо тартиби зиёдшавии устувориашон ҷо ба ҷо гузоред.

6. Нишон диҳед, ки дар ҷуфти пайвастаҳои овардашуда кадом стереоизомерҳо устувортар мебошанд.

*cis*- ё *trans*-1-изопропил-3-метилциклоҳексан;



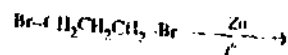
7. Формулаи структурии пайвастаҳои зеринро нависед:

бисикло [2,2,1] ҳептан	бисикло [2,2,0] октан
бисикло [3,1,1] ҳептан	бисикло [1,1,0] бутан
циклопентилциклопентан	спиро [2,4] ҳептан
спиро [2,2] пентан	спиро [2,6] нонан

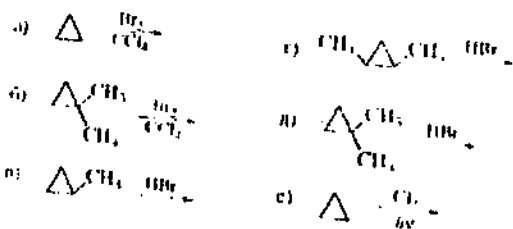
8. Кадоми аз пайвастаҳои додшуда устувортар мебошад: *cis*-1,2-диметилциклопропан ё *trans*-1,2-диметилциклопропан?

9. Пайвастаҳои таркиби  $C_8H_{18}$ ,  $C_8H_{16}$  ва  $C_8H_8$  дошта, ки на банди дучанда ва на банди сечанда доранд, ҳангоми хлоронидан монохлорҳосилаҳои ягона ҳосил мекунамд. Формулаи структурии пайвастаҳо ва монохлорҳосилаҳои онҳоро тартиб диҳед.

10. Реаксияро ба охир расонед.



11. Реаксияҳоро ба охир расонед. Маҳсулоти реаксияҳоро номбар кунед.



12. Формулаи структурии ҳамаи стереоизомерҳои 1,3-диметилсиклопентанро тартиб диҳед. Дар байни онҳо энантиомерҳо ва мезо-изомерҳоро (агар чунин изомерҳо бошанд) нишон диҳед.

### БОБИ 3.

#### ПАЙВАСТАҲОИ ҚАТОРИ АРОМАТӢ

Пайвастаҳое, ки дорон системаи ҳалқагии π-электронии алоқаманд буда, ба талаботҳои ароматикӣ ҷавобгӯ мебошанд, онҳоро дар химияи органикӣ *пайвастаҳои ароматӣ* меноманд. Ин пайвастаҳо аз ҷиҳати сохт ва қобилияти реаксионӣ дорон хусусиятҳои хос мебошанд. Бо оддитарин намояндаи карбоҳидрогенҳои ароматӣ - бензол ва ҳомологҳои он мо дар фаслҳои пештара шинос шуда будем. Ин карбоҳидрогенҳо аз он сабаб ароматӣ (хушбӯӣ) номида шудаанд, ки аввалин намояндаҳои маълуми онҳо, бӯи хуш доштанд ва ё аз моддаҳои хушбӯӣ ҷудо карда шуда буданд. Дар замони ҳозира моддаҳои зиёде маълуманд, ки аз ҷиҳати сохт ва хосиятҳои химиявӣшон мансуби пайвастаҳои ароматӣ мебошанд, вале бӯи хуш надоранд. Аммо номи умумие, ки таърихан ба ин пайвастаҳо дода шуда буд, то имрӯз боқӣ мондааст. Аввалин намояндаи пайвастаҳои қатори ароматӣ *бензол* мебошад.

#### 21.1. Карбоҳидрогенҳои қатори бензол

*Пайвастаҳои карбону ҳидроген, ки дар молекулашон ҳалқаи бензолӣ доранд, ба карбоҳидрогенҳои ароматӣ мансубанд. Формулаи умумии онҳо  $C_nH_{2n-6}$  мебошад.*



Сохти молекулаи бензол. Натиҷаи таҳқиқотҳо нишон доданд, ки молекулаи бензол, мисли атсетилен, 92,3% карбон дорад. Бинобар ин оддитарин формулаи бензол мебоист аз  $CH(12+1=13g)$  иборат бошад. Вале маълум шудааст, ки зичии бугҳои бензол нисбати ҳидроген ба 39 баробар аст. Аз ин ҷо бармеояд, ки массаи молики он ба 78г/мол

баробар ( $M=2D(H_2)=2 \cdot 39=78$  г/мол) аст. Ин далели он аст, ки молекулаи бензол аз шаш атоми карбон ва шаш атоми ҳидроген ( $78:13=6$ ) иборат буда, формулаи молекулавиаш  $C_6H_6$  мебошад.

Таркиби химиявии бензол аз он шаҳодат медиҳад, ки вай пайвасти хеле носер буда, то ба дараҷаи карбоҳидрогенҳои серрасидан дар он 8 атоми ҳидроген намерасад.

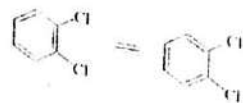
Бо роҳи таҷрибавӣ исбот карда шудааст, ки дар вақти аз даруни найчаи гарми катализатордор гузаронидани бу-хори бензол ва ҳидроген ба ҳар молекулаи бензол се молекулаи ҳидроген пайваст мешавад. Дар  $C_6H_6 + 3H_2$  натиҷаи ин реаксия циклоҳексан ҳосил мешавад, ки сохти онро мо нағз медонем.



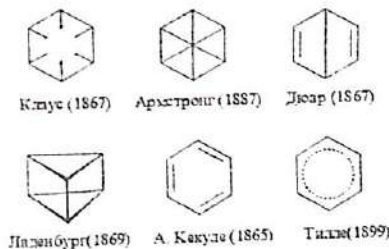
Ҳамаи ин хосиятҳо аз он шаҳодат медиҳанд, ки бензол сохти ҳалқагӣ дорад. Формулаи структурии бензол, ки дар поёни овардаем, нахустин бор соли 1865 аз тарафи олими немис А. Кекуле пешниҳод шуда буд. Беш аз садун панҷох сол аст, ки химикҳо аз ин формула истифода мебаранд, гарчанде талаботи онҳоро комилаи қонсӯ намегардонад:



Вале ба олимони муясар нашуд, ки ду изомери *орто*-дихлорбензолро чуноне, ки формулаи структурии Кекуле талаб мекунанд, ҳосил намоянд. *орто*-Ҳосилаҳои бензол фақат як изомер ҳосил мекунанду ҳалос.

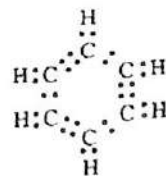


Минбаъд аз қониби олимони дигар формулаҳои структурии пешниҳод карда шуд. Вале ягонгон онҳо ба хосиятҳои бензол ҷавобгӯ набуданд. Ҳато баъзе аз онҳо ҳамчун пайвастиҳои алоҳидаи химиявӣ синтез шуданд, ки ба бензол ягон монанди надоштанд.



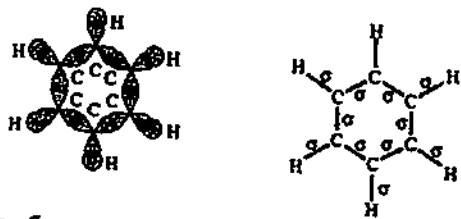
Барои он ки онди дар ҳалқаи бензолӣ нисбати якдигар чӣ тавр ҷойгир шудани бандҳои дучанда тасаввуроти *пурра ҳосил намоем, мо аз маълумоти мавҷуда дар бораи абрҳои электронӣ, шакл ва тарзи бо ҳамдигар пӯшидашавии онҳо истифода мебарем.*

Сохти *электронии* бензол. Аз нуқтаи назари қондаи *октетҳо* барои бензол формулаи электронии зеринро пешниҳод кардан мумкин аст:



Мувофиқи тасаввуроти ҳозиразамон (*консепсияи ҳибридизатсияи орбиталҳои атомӣ*), ҳар як атоми карбони молекулаи бензол дар ҳолати  $sp^2$ -ҳибридшавӣ (нигаред ба сохти электронии этилен) қарор доранд. Дар натиҷа аз ҳар кадоми онҳо як  $s$ -ва ду  $p$ -абрҳои электронӣ ҳибридизатсия шуда, се то абри электронии  $sp^2$  ҳибридшударо ҳосил менамоянд. Дутои онҳо бо абрҳои электронии ҳибридшудаи атомҳои карбони ҳамсоя (аз ду тараф) пӯшида, дутоги  $C-C$   $\sigma$ -банд ҳосил мекунанд.

Сеюмин абри электронии хибридшудаи хар як атоми карбон бо  $s$ -абри электронии атоми водороди пӯшида шуда,  $C-H$   $\sigma$ -банд ҳосил мекунанд.

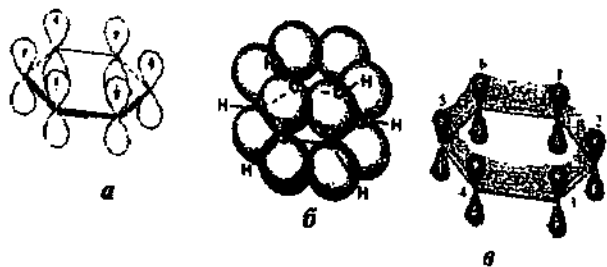


Яъне ҳамаи абрҳои электронии  $sp^2$ -гибридшудаи атомҳои карбон  $\sigma$ -банд ҳосил мекунанд, ки онҳо дар як сатҳ холидаанд.

Дар натиҷа чунин молекула геометрияи шакли тригонали доштара мегирад, ки дар он кунҷи байни  $\sigma$ -бандҳо ба  $120^\circ$  баробар мебошад.

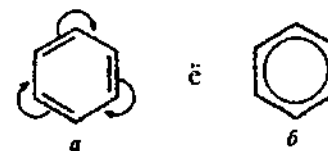
Ба ғайр аз ин, ҳар як атоми карбони ҳалқаи бензол яқтоӣ  $p$ -абри электронии хибриднашуда дорад, ки онҳо нисбат ба сатҳи  $\sigma$ -бандҳои ҳалқаи бензол ба таври перпендикулярӣ (*амудӣ*) ҷойгир шудаанд (*a*).

Ин абрҳои электронӣ аз қисмати болоӣ ва поёнии сатҳи  $\sigma$ -бандҳо байни ҳамдигар пӯшида мешаванд. Абрҳои  $p$ -электронии ҳар як атоми карбон бо ду абри  $p$ -электронии ҳамсоҷҳо пӯшида шудааст (*b*). Масалан (*c*), абри  $p$ -электронии атоми карбони якум бо абрҳои  $p$ -электронии атомҳои карбони дуюм (аз пеш) ва шашум (аз қафо) пӯшида мешаванд. Абри  $p$ -электронии атоми карбони дуюм бошад, бо абрҳои  $p$ -электронии атомҳои карбони якуму сеюм пӯшида мешаванд (*c*), ва ғайра.

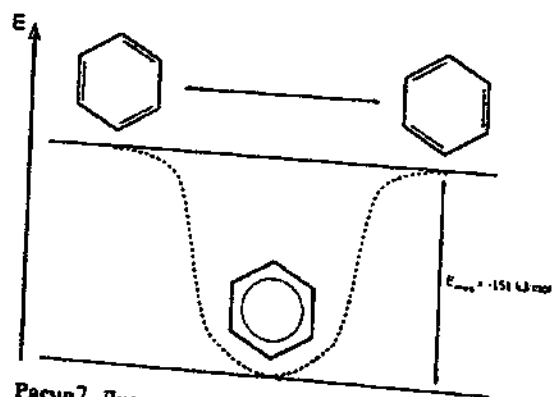


Дар натиҷа ба ҷойи се банди дучандаи ҷудогона системаи ягонаи  $\pi$ -электронии нборат аз шаш электрон пайдо мешавад (*b, c*), ки барои ҳамаи атомҳои карбон умумист. Чунин системаро системаи алоқаманд меноманд, ки мо пештар дар мисоли 1,3-бутадиен шинос шуда будем.

Азбаски зичии электронҳо дар молекула баробар тақсим шудааст, масофаи байни ҳамаи атомҳои карбон дар ҳалқа баробар мебошад ва дарозии ҳар як банди карбон-карбон дар бензол ба  $0,140$  нм баробар аст. Ҳол он ки дарозии банди дучандаи карбон-карбон  $0,134$  нм буда, банди якчанда ба  $0,154$  нм баробар аст. Пас, дар молекулаи бензол бандҳои якчанда ва дучанда мавҷуд нестанд (*a*). Ҳамаи бандҳои байни атомҳои карбон баробарқимат мебошанд.



Бинобар ин барои нишон додани баробарии тақсими зичии электронҳо дар молекулаи бензол, формулаи структурии онро аксаран ба шакли шашкунҷае, ки дар дохилаш доира дорад, тасвир мекунанд (*c*). Дар мавриди пайвастаҳои ароматӣ *делокализатсия*и абрҳои электронӣ ба паст шудани энергияи умумии система оварда мерасонад. Фарқи онро энергияи *алоқамандӣ* меноманд (расми 7.).

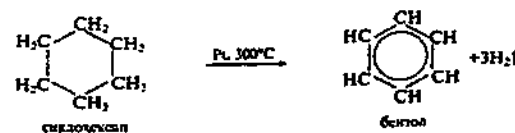


Рисун 7. Диаграмма энергия атоқаманди молекулаи бензол.

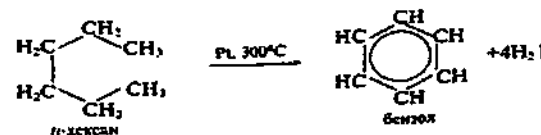
### 3.1.1. Усулҳои ҳосил кардани бензол.

Манбаи асосии истеҳсоли бензол ва ҳомологҳои он ангиштсанг ҳисоб меёбад. Дар вақти коксонидани (пиролизи) ангиштсанг зифти ангиштсанг ва газҳо ҳосил мешаванд, ки аз таркиби зифт карбоҳидрогенҳои ароматии зиёдеро ҷудо карда гирифтани мумкин аст.

Бензол ва ҳомологҳои онро аз таркиби нафт низ ҳосил мекунанд. Масалан, олимони рус Н.Д. Зелинский исбот кард, ки бензол аз циклогексане, ки аз нафт ҷудо карда мешавад, бо таъсири катализатор (платина ё палладий) таҳти ҳарорати тақрибан 300°C ба осонӣ ҳосил шуда метавонад:



Инчунин муқаррар гардид, ки бо катализаторҳои дахлдор ва дар натиҷаи гарм кардан n-гексан ба бензол мубаддал шуда метавонад:



#### Н.Д.Зелинский



Химик-органик. Академик. Асосгузори таълимоти дар бораи катализи органикӣ мебошад. Дар соҳаи химияи нафт як катор корҳоро ба сомон расонидааст. Як қатор амминокислотаҳо ва оксиминокислотаҳо ро синтез кардааст. Ҳидролизии сафедаҳо ро омӯхтааст.

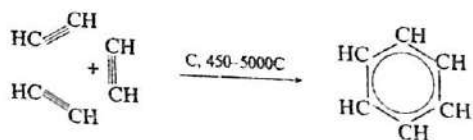
Агар гази ацетиленро аз дохили найчаи то 450-500°C тасфондашуда, ки бо ангишти ғаёқ пур карда шудааст, гузаронем, он гоҳ бензол ҳосил мешавад:

Қоидаи ароматикӣ. Дар айни замон муайян карда шудааст, ки ароматикӣ чун хосияти махсуси химиявӣ на фақат хоси бензол мебошад. Пайвастаҳои низ ҳастанд, ки ба қатори пайвастаҳои бензол дохил намешаванд, вале дорони хосиятҳои ароматӣ мебошанд.

Дар айни замон маълумтарин қоидаи ароматикӣ, қоидаи Э. Хюккел мебошад. Соли 1930 дар асоси ҳисобҳои оддии кванто-химиявӣ Хюккел қоидаи зерини ароматикӣро баён намуд:

- пайвастагӣ бояд сохти ҳалқагӣ дошта бошад;
- ҳалқа бояд сохти моил дошта бошад;
- p- ва n- электронҳои дар ҳалқа буда, бояд бо ҳамдигар алоқаманд бошанд.

• миқдори p- ва n- электронҳои дар ҳалқа буда, бо формулаи  $4n + 2$ , ки дар он  $n=0, 1, 2$ , шуда метавонад (яъне пайвастагӣ дорони 2, 6, 10, 14 p- ва n-электронҳо мебошад), бояд баробар бошанд. Чунин пайвастаҳо ро пайвастаҳои ароматӣ меноманд. Пайвастаҳои, ки дорони танҳо  $4n$  p- ва n-электронҳо мебошанд, пайвастаҳои антиароматикӣ номида мешаванд. Пайвастаҳои, ки дар байни p- ва n-электронҳо онҳо системаи алоқамандӣ дошта намешаванд, пайвастаҳои гайриароматӣ мебошанд.



Ин усулро бори аввал соли 1927 Н.Д. Зелинский истифода бурдааст.

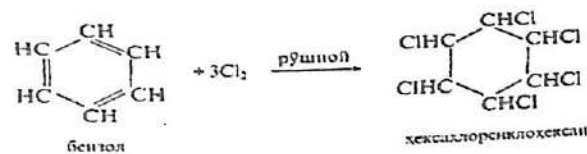
### 3.1.2. Хосиятҳои физикӣ.

Карбохидрогенҳои ароматӣ асосан моеъ буда, қисме аз онҳо дар ҳолати кристаллӣ низ вучуд доранд. Онҳо қариб дар об ҳалнашаванда буда, бӯи ба худ хос доранд. Бо зиёдшавии массаи молекули ҳарорати ҷўшиши онҳо меафзояд.

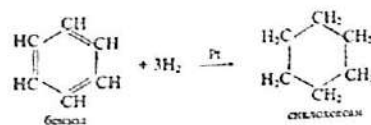
### 3.1.3. Хосиятҳои химиявӣ.

Аз ҷиҳати таркиб карбохидрогенҳои ароматӣ ба карбохидрогенҳои носер шабоҳат доранд. Вале аз ҷиҳати химиявӣ хосиятҳои онҳо аз карбохидрогенҳои носер фарқ мекунад. Масалан, реаксияҳои пайвастшавӣ ва оксидшавӣ, ки дар карбохидрогенҳои носер ба осонӣ мегузаранд, дар карбохидрогенҳои ароматӣ бо душворӣ мегузаранд. Дар онҳо реаксияҳои ҷойивазкунӣ осонтар мегузаранд.

**Реаксияҳои пайвастшавӣ.** Бархилофи карбохидрогенҳои носер бензол маҳлулҳои обии бром ва перманганати калийро беранг намегардонад, хидрогенҳалогенидҳо ва обро ба худ пайваст намекунад. Реаксияҳои пайвастшавӣ бо таъсири рӯшноӣ ё нуруҳои ултрабунафш мегузаранд. Дар натиҷаи ин реаксия ба ҳар молекулаи бензол се молекулаи хлор пайваст шуда, гексахлорсиклогексан ҳосил мешавад, ки бо номи гексахлоран ё моддаи 666 (яъне иборат аз 6 карбон, 6 гидроген ва 6 хлор) маълум аст:



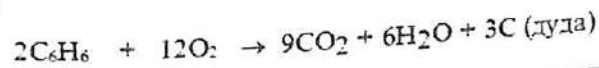
Дар иштироки катализатор (никел ё платина) бензол *ҳидрогенида* мешавад, яъне бо ҳидроген пайваст шуда, сиклогексан ҳосил менамояд:



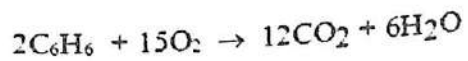
**Реаксияи оксидшавӣ.** Бензол ба таъсири оксидкунандаҳо устувор мебошад. Вале пайвастаҳои ароматие, ки дар ҳалқаи бензолӣ радикали карбохидроген (метил, этил)доранд, осонтар оксид мешаванд. Масалан, толуол ҳангоми гарм кардан бо маҳлули перманганати калий, дар муҳити кислотагӣ, аз ҳисоби гуруҳи метилӣ оксид шуда, кислотаи бензоат ҳосил менамояд:



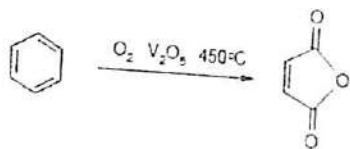
Бензол ва ҳомологҳои он дар ҳаво мисли атсетилен бо шуълаи сердуд месӯзанд:



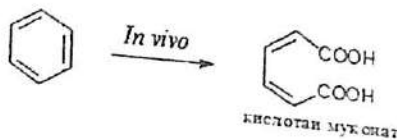
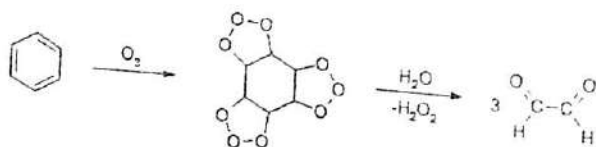
Муодилаи реаксияи сӯзиши пурраи бензолро чунин тасвир кардан мумкин аст:



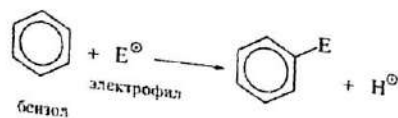
Бензол бо усули контактиву каталитикӣ оксид шуда ба анҳидриди кислотаи маллеин мубадал мешавад:



Ҳангоми бо озон оксид кардан бензол деструксия мешавад.

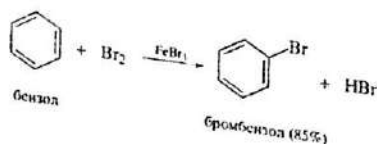


**Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии дар молекулаи бензол.** Чӣ тавре ки аз сохти электронии бензол маълум аст, дар он системаи ягонаи π-электронӣ мавҷуд мебошад. Бинобар ин ҳуди ҳалқаи бензол табиатан электроманфӣ буда, яке аз хосиятҳои хоси пайвастаҳои ароматӣ ин майл доштани онҳо ба реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии (SEAr) мебошад. Реаксияи ҷойивазкунии электрофилияз рӯи схемаи умумии зерин мегузарад:

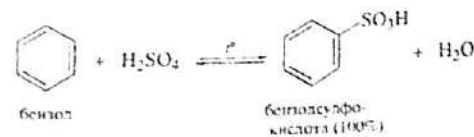


Дар поён мисоли реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии оварда шудаанд.

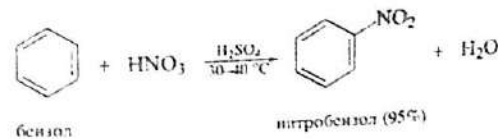
**Ҳалогенидани:**



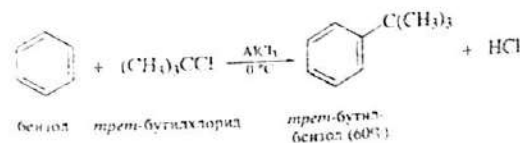
**Сулфонидани:**



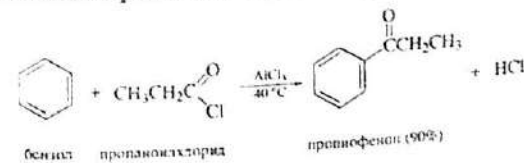
**Нитронидани:**



**Алкилонидани бо реаксияи Фридел-Крафтс:**

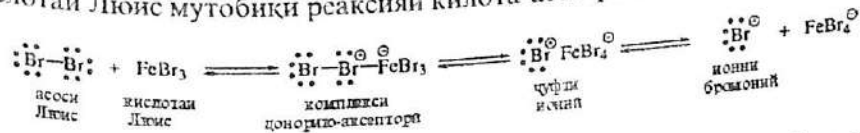


**Атсилонидани бо реаксияи Фридел-Крафтс:**

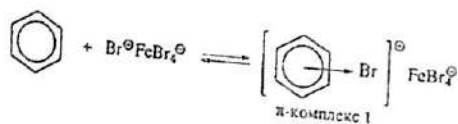


**Механизми реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии дар молекулаи бензол.** Дар поён ба сифати мисол механизми реаксияи бромонидани бензол оварда шудааст. Бештар реаксияи бромонидани бензолро дар иштироки бромиди оҳан (III) мегузаронанд, ки он вазифаи кислотаи Люисро иҷро мекунад.

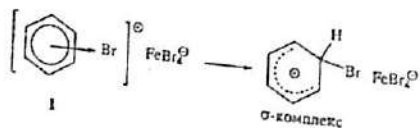
**Зинаи 1-** Ҳосилшавни агенти электрофилии E<sup>+</sup>. Молекулаи бром бо кислотаи Люис мутобиқи реаксияи кислота-асос фаъл карда мешавад:



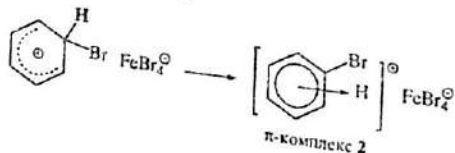
**Зинаи 2-** иони озоди бромонӣ агенти электрофилии фаъл ба ҳисоб меравад. Вай бо бензол ба реаксия рафта дар мадди аввал π-комплекс ҳосил мекунад.



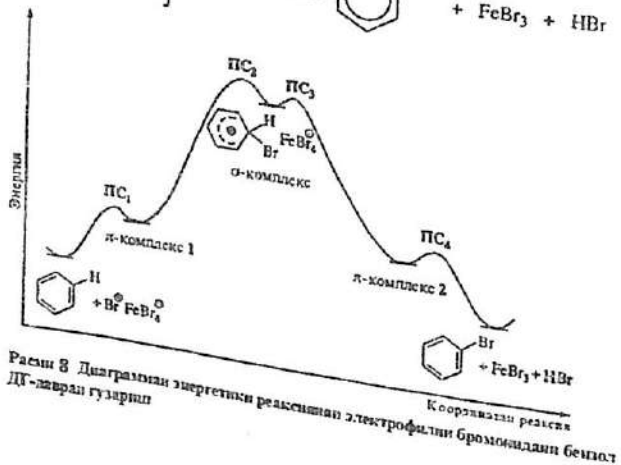
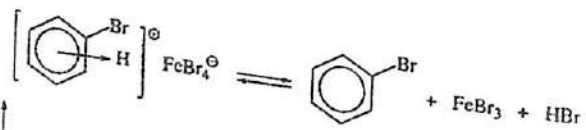
**Зинаи 3-** гурӯҳбандишавии π-комплекс ва ҳосилшавии σ-комплекс, ки зинаи ҳалқунандаи суръати реаксия мебошад.



**Зинаи 4-** гурӯҳбандишавии σ-комплекс ва аз нав ҳосилшавии π-комплекс 2, дар ин зина аз атоми карбоне, ки дар назди он ҷойивазкунӣ мегузарад, протон қанда мешавад.

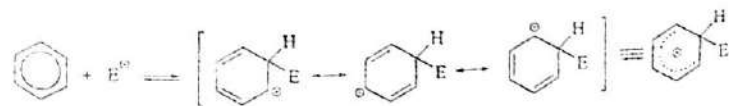


**Зинаи 5-** диссоциатсияшавии π-комплекс 2 ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксия.



Дар расми механизми реаксияи электрофилии бромонидани бензол бо диаграммаи энергетикӣ он ифода гардидааст.

σ-Комплекс ин карбкатионе мебошад, ки дар он байни электрофил ва атоми карбони ҳалқаи бензол σ-банд ҳосил шудааст. σ-Комплекс хосияти ароматӣ надорад, вале чор π-электронӣ вай дар байни панҷ атоми карбони sp<sup>2</sup> хибридии ҳалқаи бензол делокализатсия шудаанд. Атоми карбони шашуми ҳалқаи бензол, ки дар назди вай ҷойивазкунӣ мегузарад, ба ҳолати sp<sup>3</sup> хибридизатсия мегузарад. Бинобар ин бояд гуфт, ки σ-комплекс сохти резонансии устувор дорад:



Пас аз қандашавии протон аз σ-комплекс сохти ароматии ҳалқа барқарор шуда, маҳсулоти реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ҳосил мешавад. Дар бисёр реаксияҳо ба қандашавии протон асосҳо мусоидат мекунанд. Масалан, дар схемаи механизми бромонидани бензол нақши ҷушӣ асосро аниони FeBr<sub>4</sub><sup>−</sup> иҷро мекунад.

**Ҳалогенонидани бензол.** Бо ҳалоген иваз намудани атоми ҳидрогени ҳалқаи бензол яке аз усулҳои ҳосил кардани хлор- а бромҳосилаҳои бензол мебошад. Дар боло мо механизми умумии реаксияи ҷойивазкунии электрофилии дар мисоли бромонидани бензол бо иштироки катализатор – бромиди оҳан дида баромадем. Дар амал ҳангоми ҳалогенонидан ба сифати катализатор аз хокаи оҳан истифода мебаранд. Дар чунин ҳолат катализатор (бромиди оҳан) бевосита дар муҳити реаксия аз таъсири хокаи оҳан бо ҳалоген ҳосил мешавад.

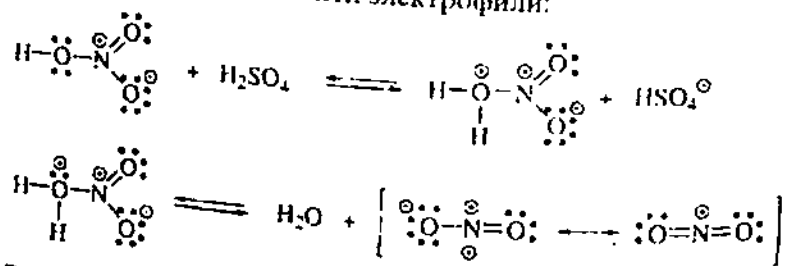
Хлоронидани бензол низ чунин мегузарад:



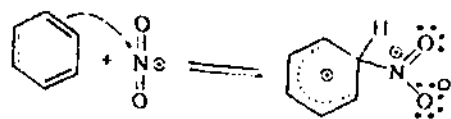


Реаксияи нитроноидан ба таври зерин мегузарад:

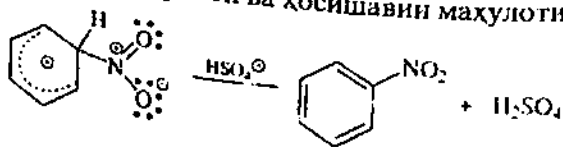
**Зинаи 1-** ҳосилшавии агенти электрофилий:



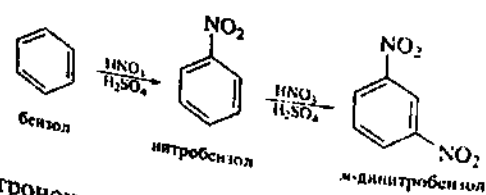
**Зинаи 2-** ҳосилшавии  $\sigma$ -комплекс:



**Зинаи 3-** ҷудошавии протон ва ҳосилшавии маҳулотӣ реаксия:



Ҳангоми истифодаи миқдори барзиёди дукаратаи агенти нитроноидан ва баланд кардани ҳарорати реаксия м-динитробензол ҳосил мешавад.

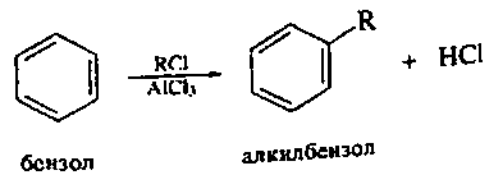


Барои нитроноидани бензол аз агентҳои нитроноидани дигар ҳам истифода мебаранд: намакҳои нитроний ( $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{SbF}_6^-$ , атсетилнитрат  $\text{CH}_3\text{COONO}_2$  анҳидриди омехтаи кислотаҳои нитрат ва атсетат.

Алкилоноидани бензол бо усули Фридел-Крафтс. Ҷойивазкунии атоми ҳидрогени ҳалқай бензолро бо гурӯҳи алкил, чун қоида, бо

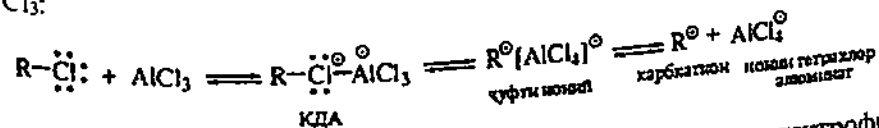
таъсири агентҳои алкилоноидан дар иштироки кислотаҳои Люис мегузаронанд.

Ба сифати агенти алкилоноидан асосан аз ҳалогеналканҳо (хлор-ё бромалканҳо) истифода мебаранд. Ба сифати катализатор бошад, хлорид ё бромиди алюминийро ба қор мебаранд. Реаксияро бо миқдори барзиёди бензол мегузаронанд. Ин реаксия усули асосии ҳосил кардани алкилбензолҳо-ҳомологҳои бензол мебошад.

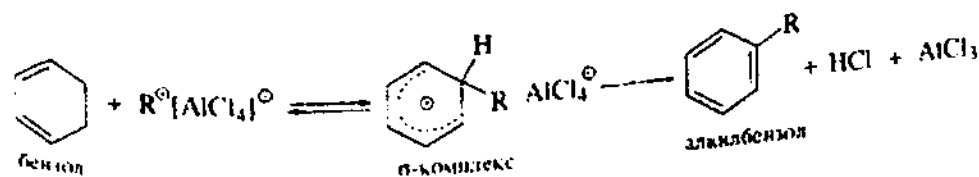


Алкилоноидан бо таври зерин мегузарад:

**Зинаи 1-** ҳосилшавии агенти электрофилий аз таъсири хлоралкан бо  $\text{AlCl}_3$ :

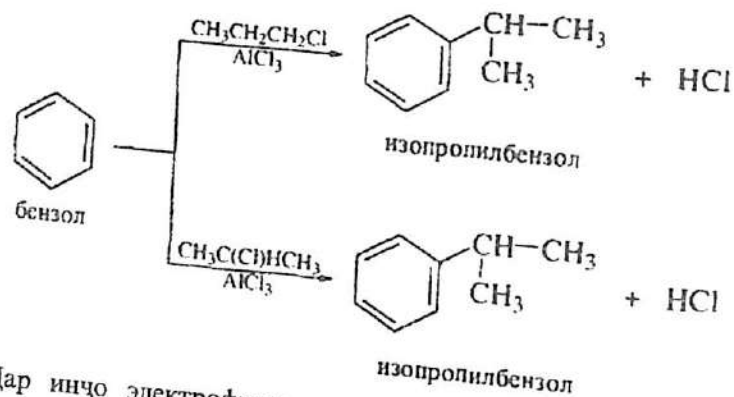


**Зинаи 2-** ҳосилшавии  $\sigma$ -комплекс аз таъсири электрофили ҳосилшуда-қДА, қуфти ионӣ ё карбатон бо ҳалқай бензол:

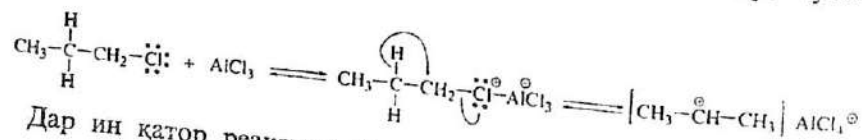


**Зинаи 3-** ҷудошавии протон ва ҳосилшавии маҳулотӣ реаксия.

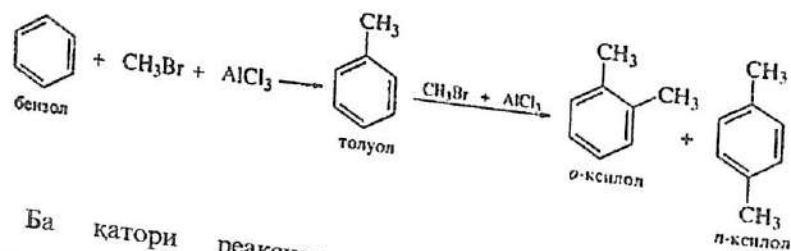
Ҳангоми алкилоидани бензол бо пропили хлорид изопропилбензол ҳосил мешавад, ки ин далели дар рафти реаксия ҳосилшавии карбатон мебошад.



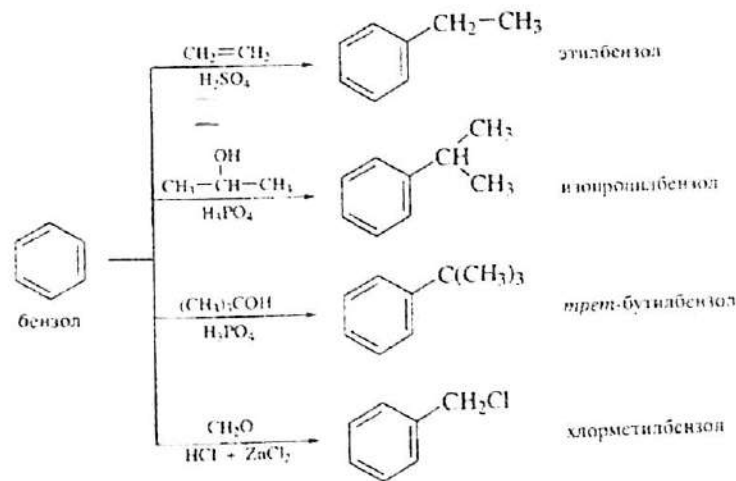
Дар инҷо электрофили ҳосилшуда-пропил катион гуруҳбандӣ шуда, ба изопротил катион мубадал мегардад, ки ин равандро чунин тасвир кардан мумкин аст:



Дар ин қатор реаксияи полиалкилоидани бензолро низ қайд кардан зарур аст:

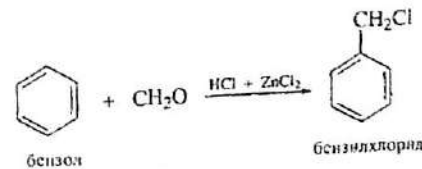


Ба қатори реаксияи Фридел-Крафтс дигар равандҳои алкилоноидани бензолро низ дохил кардан мумкин мебошад, ки онҳо ҳам карбкатион ҳосил карда ҳосияти электрофилий зоҳир мекунанд.

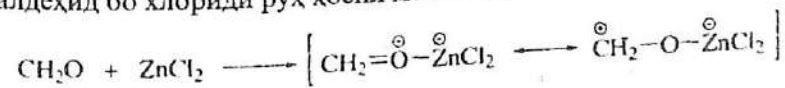


Ҳангоми бо алкенҳо алкилоноидани бензол ба сифати катализатор аз омехтаҳои HCl+AlCl<sub>3</sub> ва HF+BF<sub>3</sub>, инчунин аз кислотаи фосфат истифода мебаранд. Бо спиртҳо алкилоноиданро дар иштироки BF<sub>3</sub> ё кислотаҳои минералӣ ба монанди фосфат ва сульфат мегузаронанд.

Мисоли махсуси реаксияи алкилоноидани бензолро ба ҳисоб меравад. Дар рафти ин реаксия ҳангоми гарм кардани бензол бо формалдеҳид ва HCl дар иштироки хлориди руҳ бензилхлорид ҳосил мешавад, ки бо номи «суули хлорметилоноидани Блан» (1923) маълум мебошад.



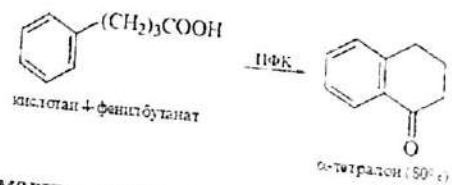
Дар ин ҷо агенти электрофилий аз ҳисоби комплекс ҳосилкунии формалдеҳид бо хлориди руҳ ҳосил мешавад.



Минбаъд σ-комплекс ҳосил мешавад, ки он ба намаки руҳи спирти бензил мубадал шуда, сипас маҳсулоти реаксияро ҳосил мекунанд.



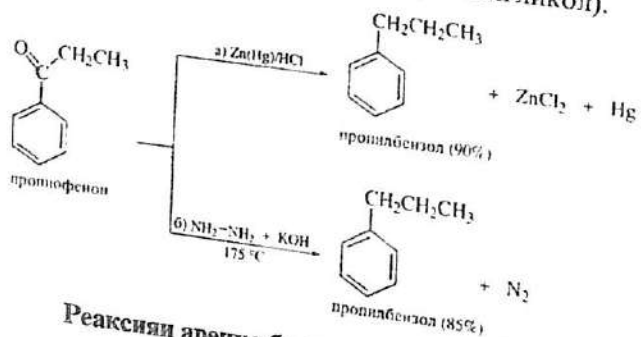
Бо ин мақсад аз усули стандартии атсилононидан, ё ин ки усули тасфонида ни хлоранхидриди кислотаи дахлдор бо кислотаи полифосфат истифода мебаранд:



Аз сабаби мавҷуд набудани равиҳои изомеризатсия ҳангоми атсилононидан маҳсулоти ин реаксияро барои ҳосил кардани алкилбензолҳои душворҳосилшаванда васеъ истифода мебаранд. Бо ин мақсад кетонҳои ҳосилшударо бо яке аз усулҳои овардашуда барқарор мекунад:

а) бо амалгамаи руҳ дар кислотаи концентропидаи  $\text{HCl}$  (реаксияи Клемменсон, 1913);

б) бо таъсири хидрозин дар иштироки гидроксидаи калий (реаксияи Кижнер-Волф, 1911), ҳангоми гарм кардан бо спиртҳои ҳарорати баланди ҷўпиши дошта (диэтиленгликол ё триэтилгликол).

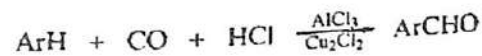


### Реаксияи аренҳо бо дигар электрофилҳо.

Ин реаксияҳо мисли реаксияҳои дар боло муҳокима шуда, он қадар универсиали нестанд, вале ҳамчун усули ситетикӣ аҳмияти калон доранд. Бештари агентҳои электрофилие, ки дар ин қисм муҳокима

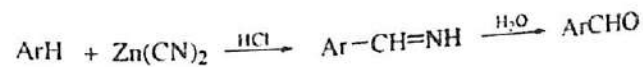
мешаванд он қадар электрофили қавӣ нестанд, онҳоро асосан бо пайвастаҳои ҷонпинҳонӣ электродонорӣ (фаъолкунанда) дошта, ба реаксия мебаранд.

**Формилонидаи аренҳо бо оксиди карбон ва  $\text{HCl}$ .** Реаксияро дар иштироки кислотаҳои Люис мегузаронанд (реаксияи Гаттерман-Кох, 1897). Бо илова кардани  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ё  $\text{NiCl}_2$  катализаторро фаъол мегардонанд.

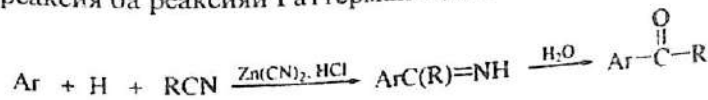


Электрофил дар ин реаксия комплекси  $\text{HC}^+\text{OAlCl}_4^-$  мебошад.

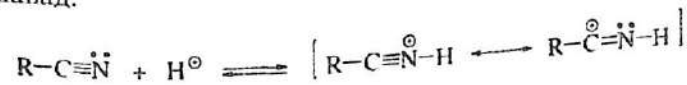
**Формилонидаи аренҳо бо сианиди руҳ ва  $\text{HCl}$ .** Ин реаксияро бо фенол ва эфирҳои он, ин чунин о алкилбензолҳо гузаронида маҳсулоти ҳосилшударо хидролиз мекунад (реаксияи Гаттерман-Адамс, 1889). Баромади маҳсулоти реаксия ба 90% баробар мебошад.



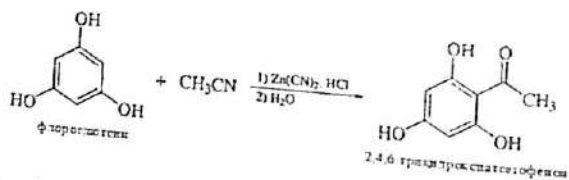
**Атсилонидаи аренҳо бо нитрилҳо дар иштироки сианиди руҳ ва  $\text{HCl}$ .** Ин реаксия ба реаксияи Гаттерман-Адамс монанд мебошад.



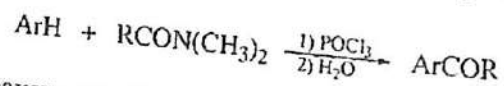
Дар ин ҷо агенти электрофилий ҳангоми протононидаи нитрил ҳосил мешавад.



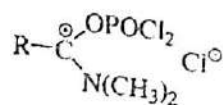
Ин реаксияро барои пайвастаҳои ароматии фаъолгардонидашуда истифода мебаранд.



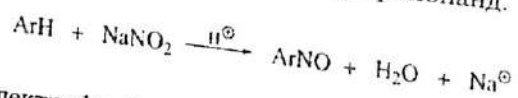
**Атсилонидани аренҳо бо амиди кислотаҳои карбон ва POCl<sub>3</sub>.** Ин реаксия ҳамчун **реаксия Вилсмейер-Хаак** (1927) маълум мебошад.



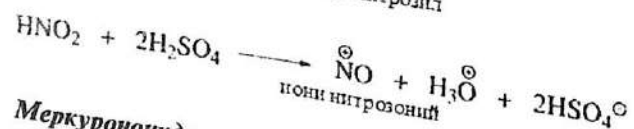
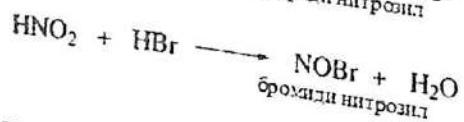
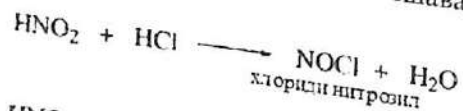
Дар ин реаксия вазифаи электрофилро комплекси амиди кислотаи карбон бо оксихлориди фосфор иҷро мекунад.



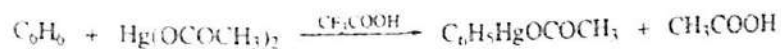
**Нитрозоноидани аренҳо.** Реаксияро бо ёрии нитрити натрий дар иштироки кислотаҳои минералии кавӣ мегузаронанд.



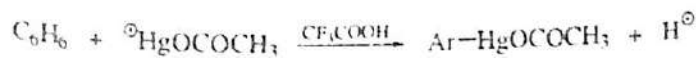
Агенти электрофилӣ дар ин реаксия аз таъсири кислотаи нитрит бо кислотаҳои қайи минералӣ ҳосил мешавад.



**Меркуроноидани аренҳо бо намакҳои симоб(II).** Ин реаксия дар иштироки кислотаи трифторатсегат хубтар мегузарад.

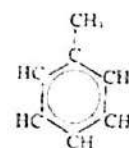


Трифторатсегати симоби дар зинаи аввал ҳосилшуда, диссоциатсия шуда иони меркуриний ҳосил мекунад, ки он вазифаи электрофилро иҷро мекунад:

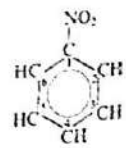


### 3.2. Қондан тамоюл (ориентатсия) дар реаксияҳои ҷойивазкунӣ электрофилии ароматӣ.

**Қондан тамоюлҳо.** Чӣ тавре ки маълум аст, дар ҳалқаи бензол ҳамаи атомҳои карбон баробар (якхела) мебошанд. Бинобар ин монохосилаҳои бензол (масалан толуол) изомер надоранд. Вале вақте мо яке аз атомҳои водороди ҳалқаи бензолро бо атом ё ягон гурӯҳи дигар иваз менамоем, он гоҳ аз таъсири онҳо карбонҳои ҳалқаи бензол ба се гурӯҳи ҷудо мешаванд.

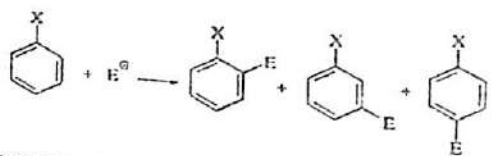


метилбензол (толуол)



нитробензол

Ҳолатҳои 2-ум ва 6-умро, ки нисбат ба ҷойишини дар ҳалқаи бензолбуда дар масофаи якхела ҷойгир мебошанд, **орто-**, ҳолатҳои 3-ум ва 5-умро **мета-** ва ҳолати 4-умро **пара-** меноманд. Бинобар ин, ҳангоми ба реаксияи ҷойгирӣ дохил намудани монохосилаҳои бензол **орто-**, **мета-** ва **пара-** изомерҳо ҳосил шуданишон мумкин аст.



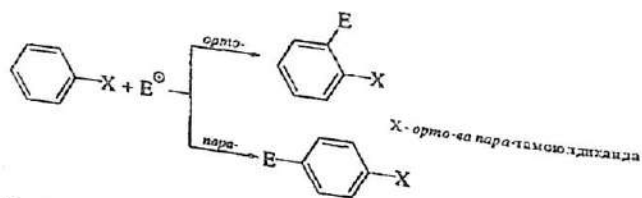
Ҳангоми муҳокимаи ин реаксияҳо бояд ба ду масъала равшани андохт:

- 1) дар натиҷаи реаксияи ҷойивазкунӣ кадом изомерҳо ҳосил мешаванд, яъне ҷонишини X чи гуна таъмоилдиханда мебошад?
- 2) суръати реаксия дар кадом маврид зиёдтар мебошад: дар бензол ва ё дар ҳосилаҳои бензол  $C_6H_5X$ , яъне суръати нисбии реаксияи  $C_6H_5X$  чи гуна мебошад.

Ҳосилшавии *орто*-, *мета*- ва *пара*-изомерҳо ба табиати ҷойнишинҳои дар ҳалқаи бензол буда (дар толуол ба  $CH_3$  ва дар нитробензол ба  $NO_2$ ) вобаста мебошад.

Атом ва гурӯҳе, ки дар ҳалқаи бензол ба ҷойи атоми ҳидроген омадаанд, аз рӯи табиати худ ба ду навъ ҷудо мешаванд: ҷойнишинҳои *навъи якум* ва ҷойнишинҳои *навъи дуюм*.

*орто*-ва *пара*-Таъмоилдихандаҳо (ҷойнишинҳои *навъи якум*), *орто*-ва *пара*-Таъмоилдиханда ҷонишинҳоеро меноманд, ки дар реаксияҳои электрофилии ҷойивазкунӣ ( $SEAr$ ) таъсири электрофило ба ҳолатҳои *орто*- ва *пара*-мефиростонанд.

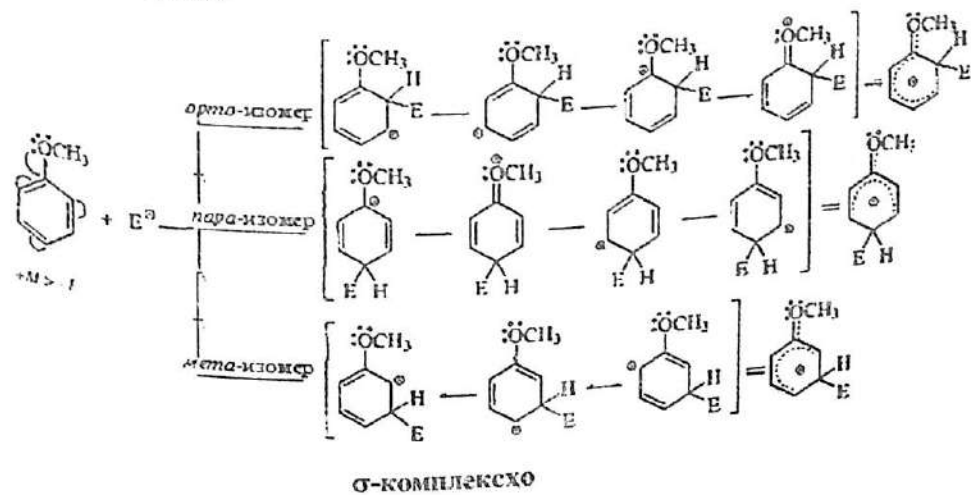


*орто*- ва *пара*-Таъмоилдихандаҳо электрондиханда (электрондонор) буда, онҳоро ҷойнишинҳои *навъи якум* меноманд.

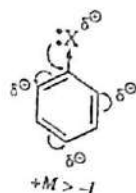
Ба *орто*- ва *пара*-таъмоилдихандаҳо ҳамаи ҷонишинҳои электроно-донорӣ, ҳалогенҳо:  $OH$ ,  $O^-$ ,  $OR$ ,  $OC_6H_5$ ,  $NH_2$ ,  $NHR$ ,  $NR_2$ ,  $NHCOCH_3$ ,  $NHCOR$ ,  $CH_3$  ва дигар алкилҳо,  $C_6H_5$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CH_2Cl_2$  дохил мешаванд.

Сабоби таъсири *орто*- ва *пара*-таъмоилдихандагии ҷонишинҳои номбаршуда дар он аст, ки онҳо эффекти калони мезомери (алоқаманди)-и мусбӣ  $+M$  зоҳир мекунад. Бинобар ин ҳангоми найвастнавиши агенти электрофилии ба *орто*- ва *пара*-ҳолатҳои онҳо  $\sigma$ -комплексҳо ҳосил мешаванд, ки нисбат ба  $\sigma$ -комплексҳои аз *мета*-изомерҳо ҳосил шуда, устувортар мебошанд.

$\sigma$ -Комплексҳои *орто*- ва *пара*-изомерҳо аз ҳисоби эффекти алоқамандии метокси гурӯҳи электронодонор, ки дар стабилизатсияи  $\sigma$ -комплексҳои онҳо иштирок мекунад, устувор мебошанд.  $\sigma$ -Комплексҳои *мета*-изомер камустувортар мебошад, чун ки эффекти алоқамандии метокси гурӯҳи электронодонор дар стабилизатсияи  $\sigma$ -комплексҳои он иштирок намекунад.

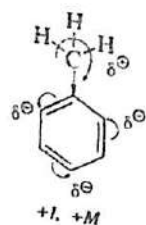


Ҷонишинҳои OH, OR, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, NHCOCH<sub>3</sub>, нисбат ба эффекти манфии индуксионӣ (-I) эффекти калони алоқамандии мусбӣ (+M) зоҳир мекунанд.



Ин ҷонишинҳоро *фэълқунандаҳо* ҳам меноманд. Дар чунин моноҳосилаҳои бензол реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий нисбат ба бензол тезтар мегузаранд.

Ба ҷонишинҳои фэълқунанда гурӯҳи метил ва дигар гурӯҳҳои алкилий, ки барои онҳо эффектҳои электродонории гиперконюгатсия ва индуксионӣ хос мебошанд, дохил мешаванд.

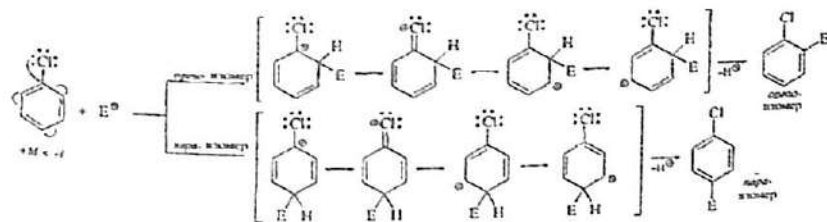


Масалан, дар вақти нитронидани толуол реаксияи ҷойгирӣ, танҳо дар ҳолатҳои *орто*- ва *пара*- (2,4,6) мегузарад. Аз тарафи дигар реаксияи ҷойгирӣ бо толуол нисбат ба бензол осонтар мегузарад ва яқбора се атоми ҳидроген ҷойи худро бо ҷойнишинҳо иваз мекунанд.

Азбаски гурӯҳи -CH<sub>3</sub> *электродонор* аст, бинобар ин вай абрҳои электрониро ба тарафи ҳалқаи бензолӣ тела медиҳад. Дар натиҷа зичии электронҳо дар *орто*- (2,6) ва *пара*- (4) ҳолатҳо нисбатан зиёд мешавад ва атомҳои ҳидрогени онҳо ҷояшонро осонтар иваз мекунанд.

Ҳалогенҳо ҳам *орто*- ва *пара*-тамоюлдиханда мебошанд, вале онҳо суръати реаксияи ҷойивазкунии электрофилиро суст мекунанд, чун ки барои онҳо таносуби дигари эффектҳои индуксионии манфӣ (-I) ва

эффекти мезомерии мусбӣ (+M) хос мебошанд (-I > +M):



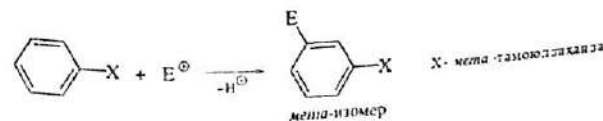
Ҷадвали 2.

Натиҷаи нитронидани як қатор ҳосилаҳои бензол C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X бо омехтаи нитронанда

X	Бармали изомерҳои нитропайвастаҳо, %			K <sub>мет</sub>
	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -	
CH <sub>3</sub>	58	4	38	24
Cl	30	Кам	70	0,033
NO <sub>2</sub>	1	98	1	-10 <sup>-7</sup>

Чуноне ки аз ҷадвали 28 бар меояд, таносуби маҳсулоти (*орто*- ва *пара*-изомерҳо) реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий барои ҳамаи тамоюлдихандаҳо яқхела нест. Масалан, дар реаксияи нитронидани хлорбензол нисбат ба толуол бештар *пара*-изомер (70%) ҳосил мекунанд, толуол бошад, дар ин реаксия асосан *орто*-изомер (98%) ҳосил мекунанд.

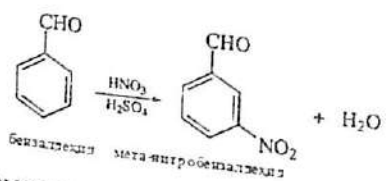
*мета*-Тамоюлдихандаҳо (ҷойнишинҳои навъи дуюм). *мета*-Тамоюлдиханда ҷонишинҳоеро меноманд, ки дар реаксияҳои электрофилии ҷойивазкунии (S<sub>E</sub>Ar) таъсири электрофилиро ба ҳолати *мета*-мефиристонанд.



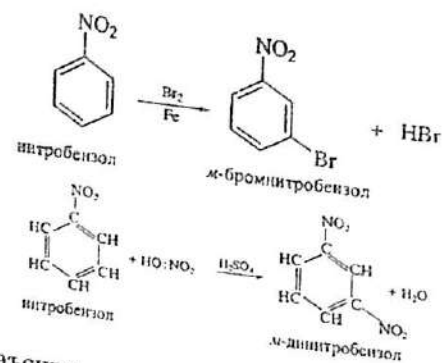
Ба *мета*-тамоюлдихандаҳо ҷонишинҳои электроаксепторӣ дохил *мета*-тамоюлдиханда мешаванд: NO<sub>2</sub>, COOH, COOR, SO<sub>3</sub>H, C≡N, NR<sub>3</sub>,

$\text{NH}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{COOR}$  ва ғайра. Ҷойнишинҳои навъи дуюм электронқабулкунанда (электроаксептор) буда, онҳо *мета*-тамоилдиҳандаҳо менаманд. Ҳамаи ин *мета* ҷойнишинҳо дезактиватор (сусткунанда) мебошанд. Дар реаксияҳои ҷойгирии электрофилии онҳо майли *мета* - изомер ҳосил карданро доранд. Дар баробари ин қобилияти реаксионии онҳо нисбат ба бензол ниҳоят сусттар мебошад.

Масалан, нитронидани бензалдеҳид нисбат ба бензол ҳазор маротиба сусттар мегузарад. Дар ин маврид маҳсулоти асосии реаксия *мета* - изомер мебошад.

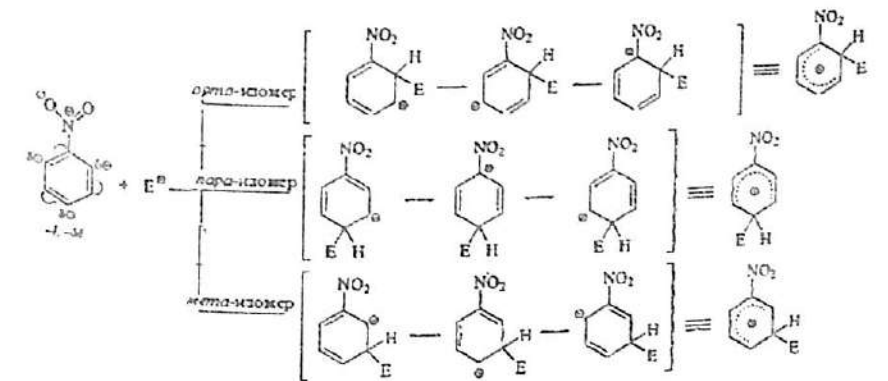


Реаксияи бромонидани нитробензол низ асосан дар *мета*-ҳолат мегузарад:



Сабаби таъсири *мета*-тамоилдиҳандагии ҷойнишинҳои номбаршуда дар он аст, ки онҳо эффекти калони мезомери (алоқаманди) ва индуксионии манфӣ (-M ва -I) зоҳир мекунанд, бо ин васила аз тарафи ҳалқаи бензоли абрҳои электрониро ба тарафи худ мекашанд. Дар натиҷа зичии абрҳои электронӣ дар ҳалқаи бензол кам шуда, ин боиси суғшудани қобилияти реаксионии онҳо мегардад. Қашии абрҳои электронӣ аз ҳалқаи бензол тарзе сурат мегирад, ки дар *мета*-

ҳолатҳо зичии абрҳои электронӣ зиёдтар боқӣ мемонад. Дар натиҷа ҳангоми пайвастшавии агенти электрофилии ба *мета*-ҳолат, ҷойнишинҳои электроаксепторӣ  $\sigma$ -комплекси дар *мета*-ҳолат ҳосилшударо камтар дестабилизатсия мекунанд. Бинобар ин реаксияи ҷойгирӣ дар *мета*-ҳолатҳо нисбатан осонтар мегузарад:



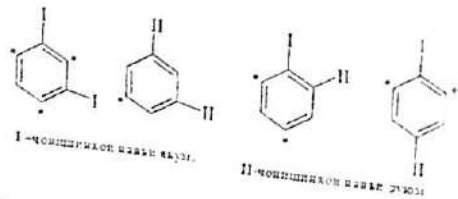
Маҳз аз ҳамин сабаб  $\sigma$ -комплексҳои, ки ҳангоми реаксияи ҷойивазкунӣ дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо ҳосил мешаванд, нисбат ба  $\sigma$ -комплексҳои, ки дар *мета*-ҳолат ҳосил мешаванд, камустуваортар мебошанд.

Ҷуноне, ки аз сохти резонансӣ маълум аст, аз ҳисоби -M эффекти нитрогурӯҳ дар *орто*- ва *пара*-  $\sigma$ -комплексҳои ҳосилшуда, атоми карбонҳои мусбат заряднок шудаанд, ки онҳо бевосита бо нитрогурӯҳ пайваст мебошанд.

**Тамоюлҳои мувофиқ ва номувофиқ.**

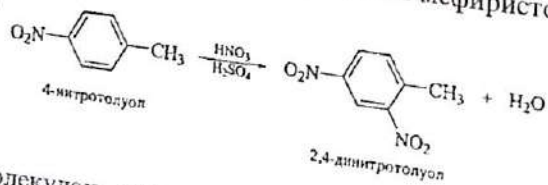
Ҳангоми муайян кардани *тамоюл* дар реаксияҳои электрофилии ҷойивазкунии ди- ва полиҳосилаҳои бензол, таъсири электронии ҳамаи ҷойнишинҳои дар ҳалқаи бензол бударо ба иноба гирифтани лозим аст. Таъсиррасонии яқҷояи ҷойнишинҳо ду навъи тамоюлро ба вуҷуд меорад: тамоюли *мувофиқ* ва тамоюли *номувофиқ*.

**Тамоюли мувофиқ** - тамоюле, ки дар диҳосилаҳои (ва ё полиҳосилаҳои) бензолҳо ҳарду (ё ҳамаи) ҷонишинҳо, дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ, таъсири электрофилро бештар ба яке аз ҳолатҳои ҳалқаи бензол (*орто*- ва *пара*- ё ба *мета*-) мефиристонанд. Дар формулаҳои дар поён овардашуда ин ҳолатҳо бо ситорача нишора карда шудаанд.

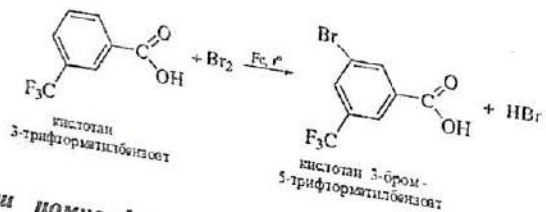


Якчанд мисолҳои тамоюли мувофиқро дида мебароем:

Дар молекулаи 4-нитротолуол гурӯҳи меллил ҳамчун *орто*- ва *пара*-тамоюлдиханда, дар реаксияҳои  $S_EA_g$  таъсири электрофилро ба ҳолатҳои 2 ва 6 мефиристонанд; нитрогурӯҳ низ ҳамчун *мета*-тамоюлдиханда таъсири электрофилро ба ҳамон ҳолатҳои 2 ва 6 мефиристонанд.

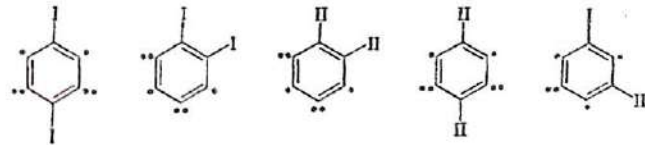


Дар молекулаи кислотаи 3-трифторметилбензоат ҳарду гуӯҳ ҳамчун *мета*-тамоюлдихандаҳо таъсири электрофилро ба ҳамон ҳолатҳои 5 мефиристонанд.



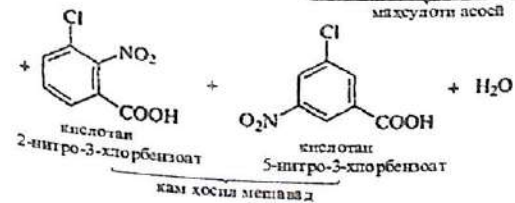
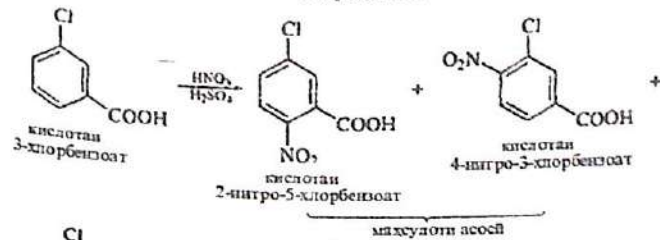
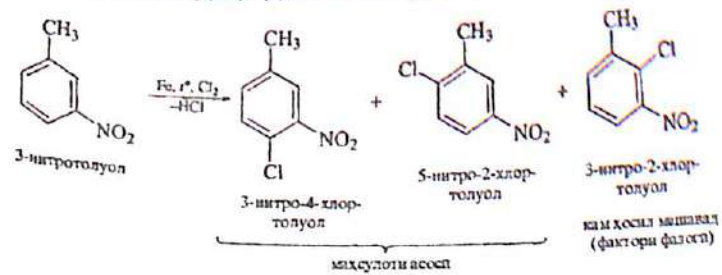
**Тамоюли номувофиқ** - тамоюле, ки дар диҳосилаҳои (ва ё полиҳосилаҳои) бензолҳо ҳарду (ё ҳамаи) ҷонишинҳо, дар реаксияҳои

ҷойивазкунии электрофилӣ, таъсири электрофилро ба ҳолатҳои гуногуни ҳалқаи бензол мефиристонанд. Дар формулаҳои дар поён овардашуда ин ҳолатҳо бо ситорача ишора карда шудаанд.

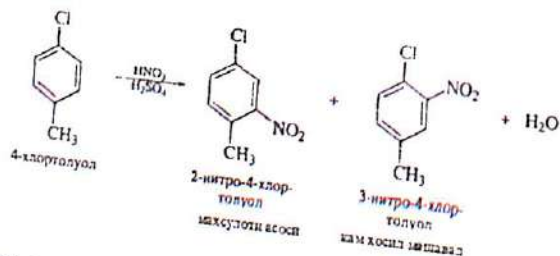


Тамоюли номувофиқ дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ то андозае қимати препаративии онҳоро паст мекунад. Вале таркиби маҳсулоти реаксия ҳангоми тамоюли номувофиқ ба як қатор қоидаҳои иттилоат мекунад:

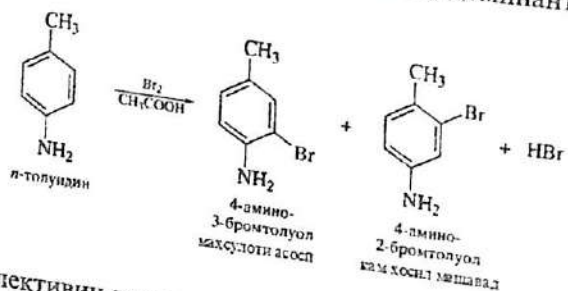
1. Ҳамаи ҷонишинҳои *орто*- ва *пара*-тамоюлдиханда дар муқоиса бо *мета*-тамоюлдихандаҳо доминант (ҳалқунанда) мебошанд:



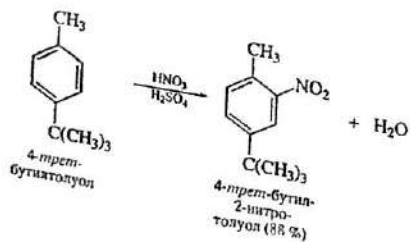
2. Ҳамаи ҷонишинҳои *орто*- ва *пара*-тамоюлдихандаи фазолқунанда дар муқоиса бо ҳалогенҳо (ҷонишинҳои *орто*- ва *пара*-тамоюлдихандаи сустқунанда) доминант (ҳалқунанда) мебошанд:



3. Ҳамаи ҷонишинҳои *орто*- ва *пара*-тамоюлдиҳандаи фаъол (-NH<sub>2</sub>, -OH, -OCH<sub>3</sub> ва ғ.) дар муқоиса бо ҷонишинҳои *орто*- ва *пара*-тамоюлдиҳандаи нисбатан суст (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ва ғ.) доминант (ҳалқунанда) мебошанд:



Региоселективии реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ба омилҳои фазогӣ низ вобастагӣ дорад. Масалан, ҳангоми нитронидани 4-*трет*-бутилтолуол реаксияи электрофилии ҷойивазкунии асосан дар *орто*-ҳолат нисбат ба гурӯҳи метил мегузарад:

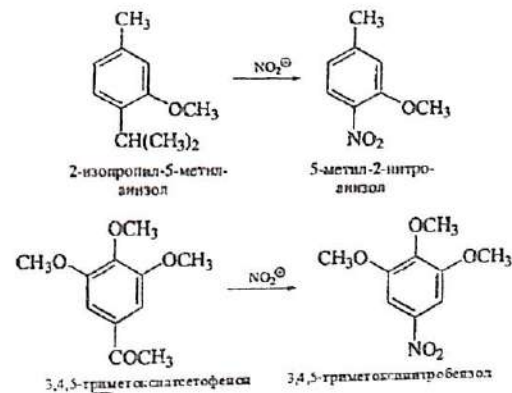


### Реаксияҳои *ипсо* – ҷойивазкунии.

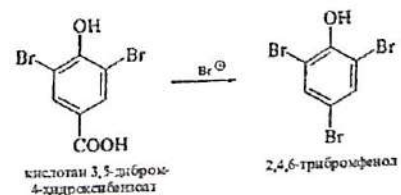
Хусусияти хоси реаксияҳои *ипсо* – ҷойивазкунии дар он мебошанд, ки ҳангоми реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии дар субстрати ароматӣ, электрофил на ба банди C - H, балки ба банди C - R таъсир мекунад. Дар ин ҷо R - ҷонишини дар ҳалқаи бензол мавҷуд буда мебошад. Ба гурӯҳи ҷонишинҳое, ки ҳангоми *ипсо*-реаксияҳо ҷой иваз мекунад сулфогурӯҳ, гурӯҳҳои алкилӣ, атоми ҳалогенҳо, гурӯҳи атсил ва карбонил дохил мешаванд.

Дар поён мисоли *ипсо*-ҷойивазкунии оварда шудааст:

#### Нитронидан:



#### Бромидан:



#### Истилоҳоти асосӣ.

Алкилонидан бо усули Фридел - Крафтс- ҳосилшавии алкилҳосилаҳои пайвастаҳои ароматӣ дар реаксияи аренҳо бо алкилҳалогенидҳо дар иштироки катализатор-кислотаҳои Люис (AlCl<sub>3</sub>)

Атсилонидан бо усули Фридел-Крафтс-ҳосилшавии арилкетонҳо дар реаксияи аренҳо бо атсилҳалогенидҳо (ё анхидриди кислотаҳои карбон) дар иштироки катализатор-кислотаҳои Люис ( $AlCl_3$ )

Барқароркунӣ бо усули Клемменсен-барқароркунӣ гурӯҳи карбониди кетонҳои алкил-ароматӣ то ба гурӯҳи метилен бо амалгамаи руҳ дар иштироки кислотаи гидрогенхлорид.

Гурӯҳи ғайолкуанда-ҷонишине, ки ҳалқаи бензолро дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий, нисбат ба ҳалқаи бензоли ҷонишини надошта ғайолтар мегардонад.

Гурӯҳи дезактиватор-ҷонишине, ки қобилияти реаксионии ҳалқаи бензолро дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий, нисбат ба ҳалқаи бензоли ҷонишини надошта сусттар мегардонад.

Десулфонидан- реаксияи назкунии сулфогурӯҳи ҳалқаи бензол бо атоми гидроген: ҳангоми аренсулфоқислотаро бо кислотаи 50% сулфат гарм кардан ба амал меояд.

Иони атсилӣ-катиони  $[R - CO]^+$ , ки аз ҳосилаҳои кислотаҳои карбон  $R - COX$  ҳосил мешавад ва дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий ба сифати электрофил иштирок мекунад.

$\sigma$ -Комплекс- пайвастаи мобайние, ки бо ҳосилкунии  $\sigma$ -банд дар байни пайвастаи ароматӣ ва электрофил, дар рафти реаксияи ҷойивазкунии электрофилий ба учудмеояд.

Нитронидан- ҷойивазкунии атоми гидроген дар пайвастаҳои ароматӣ бо нитрогурӯҳ  $NO_2$ ; реаксия асосан бо иштироки иони - нитроний  $+ NO_2$  мегузарад.

Тамояли мувофиқ- тамояле, ки дар диҳосилаҳои (ва ё полиҳосилаҳои) бензолҳо ҳарду (ё ҳамаи) ҷонишинҳо, дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий, таъсири электрофилро ба як ҳолати гуногуни ҳалқаи бензол мефиристонанд.

Тамояли номувофиқ- тамояле, ки дар диҳосилаҳои (ва ё полиҳосилаҳои) бензолҳо ҳарду (ё ҳамаи) ҷонишинҳо, дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий, таъсири электрофилро ба ҳолатҳои гуногуни ҳалқаи бензол мефиристонанд.

мета- Тамоялдиханда- ҷонишине, ки таъсири электрофилро ба мета-ҳолати ҳалқаи бензол равона мекунад

орто-, пара- Тамоялдиханда- ҷонишине, ки таъсири электрофилро ба орто- ва пара-ҳолатҳои ҳалқаи бензол равона мекунад

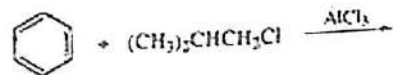
Ҷойивазкунии электрофилий- ҷойивазшавии протони ҳалқаи бензол бо электрофил.

Сулфонидан- ҷойивазшавии протони ҳалқаи бензол бо сулфогурӯҳ.

Машқҳо барои ҳалли мустақилона

1. Вақте, ки бензол бо неопентилхлорид  $(CH_3)_3CCH_2Cl$  дар иштироки хлориди алюминий ба реаксия меравад, асосан 2-метил-2-фенилбутан ҳосил мешавад. Ин далелро шарҳ диҳед ва механизми реаксияро тартиб диҳед.

2. Баробарии реаксияро ба охир расонед, механизми онро тартиб диҳед.



3. Структураи маҳсулотҳои реаксияи нитронидани пайвастаҳои зеринро тартиб диҳед:

- n-метиланизол;
- 2,6-диброманизол;
- n-бромтолуол;
- m-нитроанизол;
- 3-броматсетофенон;
- 3-метоксиатсетофенон.

4. Аз бензол усули оптималии ҳосил кардани 4-бром-2-нитробензолро пешниҳод намоед.

5. Қобилияти реаксионии субстратҳои ароматиро дар реаксияҳои зерин муқоиса намоед:

- толуол ва хлорбензол дар реаксияи нитронидан;
- фторбензол ва трифторметилбензол дар реаксия бо бензил хлорид дар иштироки  $AlCl_3$ ;
- метилбензоат ва фенилатсетат дар реаксия бо бром дар кислотаи атсетат;
- n-килол ва n-ди(трет-бутил) бензол дар реаксия бо атсетилхлорид дар иштироки  $AlCl_3$ .

6. Карбохидрогенҳои додшударо бо тартиби паст шудани қобилияти реаксионияшон дар реаксияҳои электрофилии ҷойивазкунии ҷойгир намоед:

бензол, толуол, 1,3,5-триметилбензол, о-ксилол, м-ксилол.

7. Баробарии реаксияҳои аз бензол ҳосил кардани пайвастрҳои зеринро тартиб диҳед:

- п-изопропилбензолсулфокислота;
- 2-бром-2-фенилпропан;
- 4-трет-бутил-2-нитротолуол;
- 3-бром-4-метилатсетофенон;
- 2-бром-4-нитробензоат;
- кислотаи 3-бром-5-нитробензоат;
- 2-бром-4-этилтолуол;
- 3-нитробромбензол;
- м-хлоратсетофенон;
- п-хлоратсетофенон.

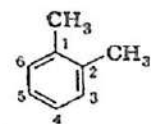
8. Баробарии реаксияҳои аз анизол ҳосил кардани пайвастаҳои зеринро наисед:

- 2-бром-4-нитроанизол;
- 4-бром-2-нитроанизол;
- п-метоксистирол.

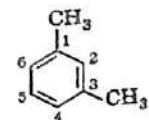
## БОБИ 4. АЛКИЛ ВА АЛКЕНИЛБЕНЗОЛҲО

### 4.1. Алкилбензолҳо.

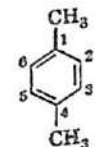
*Изомерия.* Барои ҳомологҳои бензол *изомерия* вобаста ба мавқеи ҷойнишинҳои дар ҳалқа буда, хос мебошад. Мо алақай хотиррасон карда будем, ки ҳомологи оддитарини бензол-метилбензол (толуол) изомер надорад. Дихосилаҳои бензол (бензоле, ки ду ҷойнишини якхела доранд) се изомер ҳосил мекунад:



1,2-диметилбензол  
(орто-ксилол)

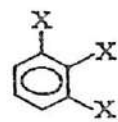


1,3-диметилбензол  
(мета-ксилол)

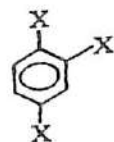


1,4-диметилбензол  
(пара-ксилол)

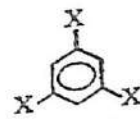
Триҳосилаҳои бензол (бензоле, ки се ҷойнишинҳои якхела доранд) се изомер ҳосил мекунад:



қаторӣ ё ки  
1,2,3-три-Х-бензол

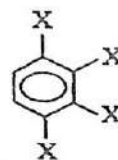


ғайри симметрия, ё ки  
1,2,4-три-Х-бензол

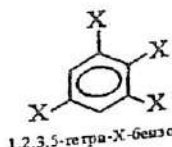


симметрия ё ки  
1,3,5-три-Х-бензол

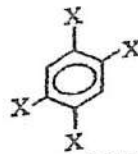
Тетраҳосилаҳои бензол (бензоле, ки чор ҷойнишинҳои якхела доранд) се изомер ҳосил мекунад:



1,2,3,4-тетра-Х-бензол



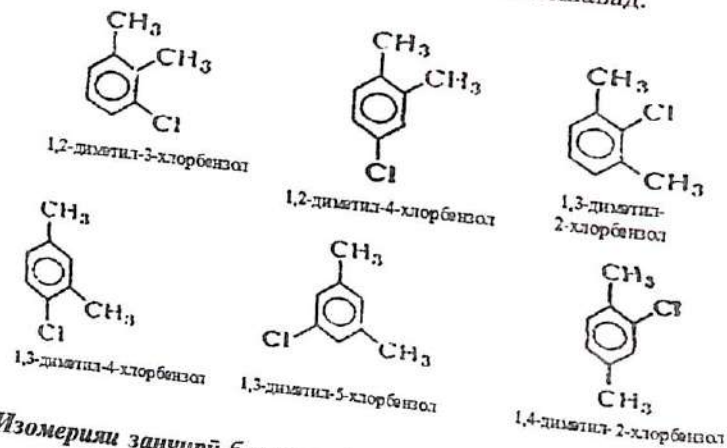
1,2,3,5-тетра-Х-бензол



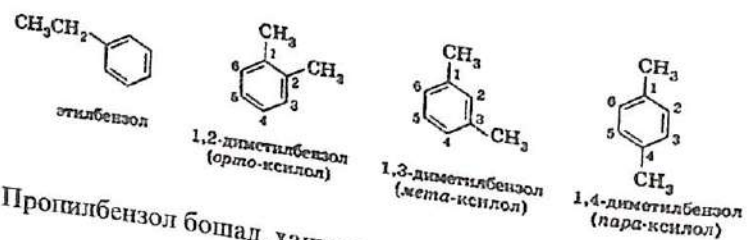
1,2,4,5-тетра-Х-бензол

Пентаҳосилаҳои бензол (бензоле, ки панҷ ҷойнишинҳои якхела доранд) фақат як изомер ҳосил мекунад.

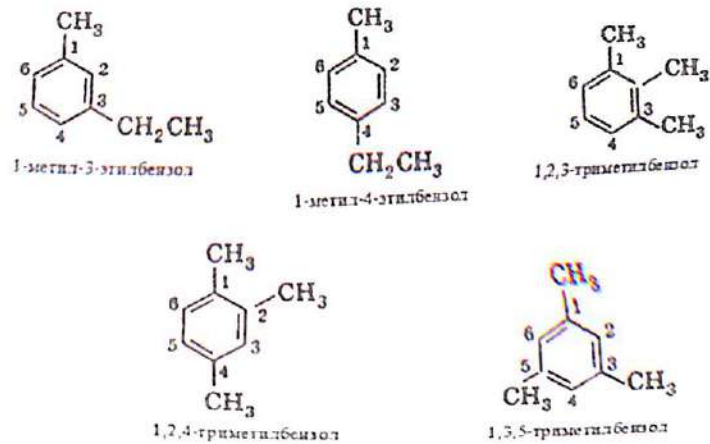
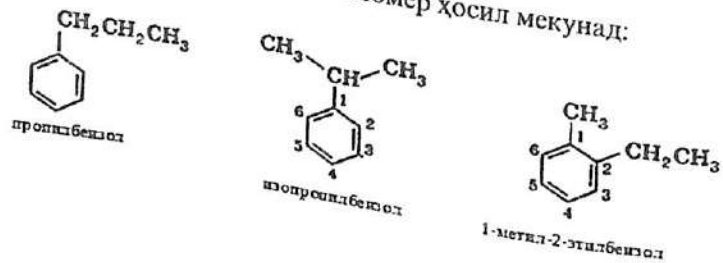
Изомери бештар пайвастаҳои ароматие ҳосил мекунад, ки ҷонишинҳои гуногун доранд. Масалан, агар ҳалқаи бензол дорон се ҷонишини дутааш якхела бошад, шаш изомер ҳосил мекунад. Дар мавриди се ҷонишини гуногун даҳ изомер ҳосил мешавад.



**Изомерияи занҷирӣ** барои ҷойнишинҳои алкилие, ки на камтар аз ду атоми карбон доранд, масалан, этилбензол чор изомер ҳосил мекунад.



Пропилбензол бошад, ҳашт изомер ҳосил мекунад:

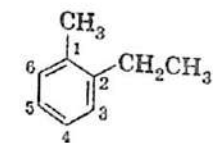


**Изомерияи байнисинфӣ.** Мисли дигар синфҳои пайвастаҳои органикӣ, ба ғайраз алканҳо, карбоҳидрогенҳои ароматӣ ҳам изомерияи байнисинфӣ ҳосил мекунад. Масалан, карбоҳидрогенҳои шаш атоми карбон дошта, ки дар молекулашон ду банди сечанда ё чор банди дучанда доранд, изомерияи байнисинфӣ бензол шуда метавонанд.

**Номенклатура.** Номи карбоҳидрогенҳои ароматӣ аз калмаи «бензол» бо ифодаи қардани миқдор ва мавқеи ҷойнишинҳои дар он маҷуд буда, бар меояд. Баори онҳо бештар номенклатураи тривиалӣ, «радикалӣ» ва систематикӣ истифода бурда мешавад. Асоси номҳои радикалиро номи худӣ радикалҳо дарбар мегирад. Радикалҳои муҳимтарини карбоҳидрогенҳои қатори ароматӣ инҳо мебошанд:  $C_6H_5$ - фенил,  $C_6H_4$ - фенилиден (орто-, мета- ё пара-),  $CH_2C_6H_4$ - толил (орто-, мета- ё пара-),  $C_6H_5-CH_2$ - бензил ва  $C_6H_5-CH$ - бензилиден.

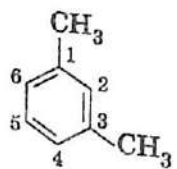
Ҳангоми номгузорӣ қоидаҳои зерин риоя карда мешаванд:

1. Аз ҷойнишини калон сар карда, ба тарафи ҷойнишини хурд рақамгузорӣ мекунад. Аз ҳама ҷойнишини калон радикали метил мебошад:

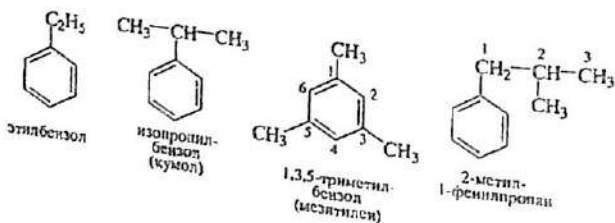
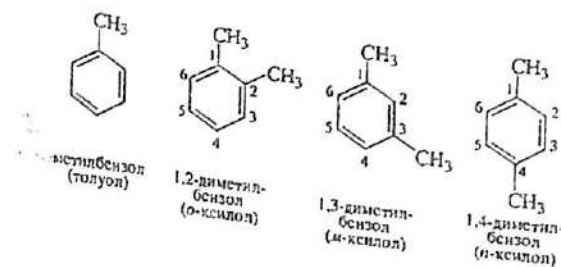


1-метил-2-этилбензол

2. Агар қойнишинҳо яқхела бошанд, он гоҳ бо роҳи кутохтарин рақамгузорӣ мекуянд:



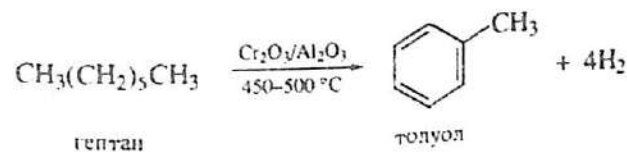
Баъзе намояндаҳои муҳимтарини алкилбензолҳо дар поён оварда шудаанд. Онҳо бо номенклатураҳои ИЮПАК ва таъриҳӣ номгузорӣ карда шудаанд.



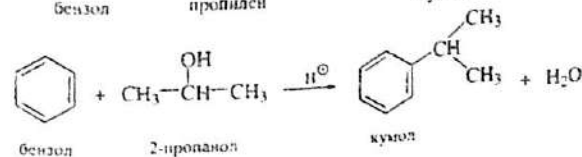
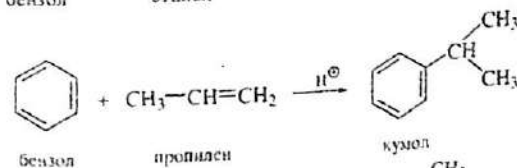
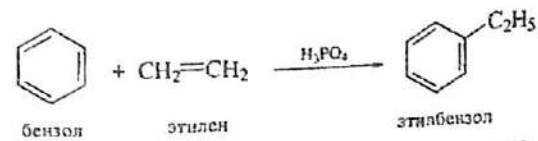
#### 4.1.1. Усулҳои ҳосил кардан.

1. **Ароматикунони алканҳо.** Ин реаксия аҳамияти саноатӣ дорад ва яке аз мабаҳои асосии карбоҳидрогенҳои ароматӣ мебошад. Дар рафти он алканҳои сохти хатӣ дошта, дар иштироки катализаторҳои

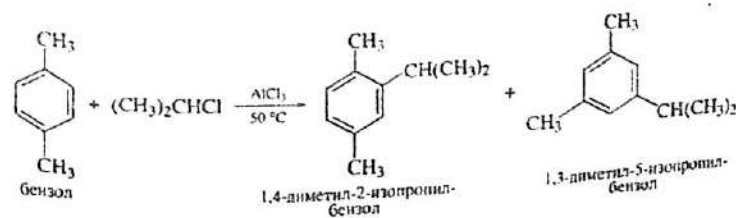
хетерогенӣ ва ҳарорати баланд, дар яквақт циклизатсия ва деҳидрогенизатсия мешаванд.



2. **Алкилонидани бензол.** Ҳар як реаксия дар поён овардашуда усули саноатии истеҳсоли алкилбензолҳо мебошанд:

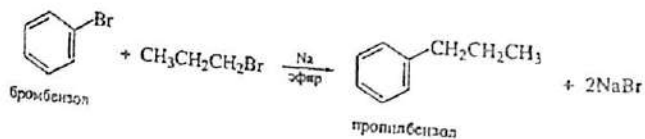


Бояд дар назар дошт, ки дар раванди алкилонидани (махусан дар иштироки  $\text{AlCl}_3$ ) на танҳо изомеризатсияи агентҳои алкилонанда мушоҳида карда мешавад, балки маҳсулоти реаксия низ метавонад изомеризатсия шавад:

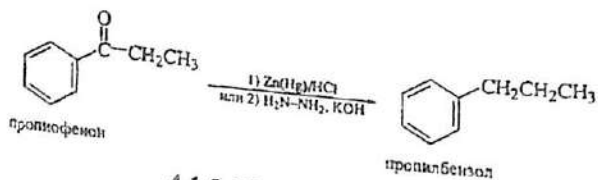


Дар ин реаксия 1,3-диметил-5-изопропилбензол маҳсулоти изомеризатсияи 1,4-диметил-2-изопропилбензол мебошад.

**Реаксия Вюртс-Фиттиг.** Ин реаксия аҳамияти саноати надорад, онро бештар дар синтези лабораторӣ истифода мебаранд. Хубин ин реаксия дар он аст, ки бо ин восита алкилҳои хаттиро дар ҳалкаи бензол ҷойгир кардан мумкин аст.








**Барқароркунии пайваستاҳои карбонилӣ бо усули Клемменсен ва Кижнеру-Вотф.** Бо ин усул алкилбензолҳоро аз кетонҳои ароматӣ алифатӣ ҳосил мекунанд:



#### 4.1.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Хосиятҳои алкилбензолҳои оддӣ ба хосиятҳои бензол монанд мебошанд. Онҳо мӯъҷҳои беранги дар об ҳалнашаванда буда, дорон бӯйи махсус мебошанд (ҷадв. 3).

Хосиятҳои физикии алкилбензолҳо Ҷадвали 3

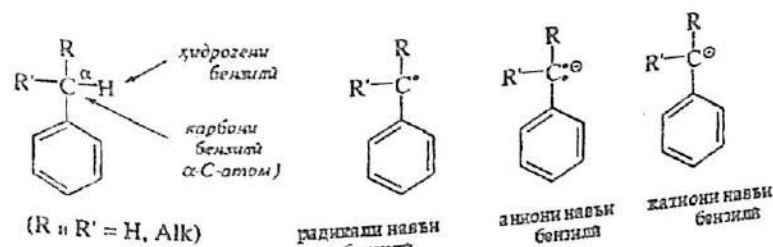
Алкилбензол	Формула	Ҳар.гул. °C	Ҳар.ҷуш. °C
Бензол		5,5	80,1
Толуол		-95	110,6
Стирол		-33	145
п-Ксилол		-13	138
Этилбензол		-94	136,2

Чуноне, ки аз ҷадвал бар меояд бобаробари зиёд шудани миқдори атомҳои карбон дар молекула ҳарорати ҷўшиши карбоҳидроген тахминан 30°C зиёд мешавад.

#### 4.1.3. Хосиятҳои химиявӣ.

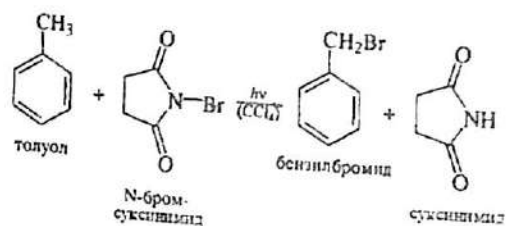
Аз сабаби он, ки алкилбензолҳо дар таркиби худ ҳам фрагменти алкилӣ ва ҳам фрагменти аромати доранд, барои онҳо ҳам реаксияҳои радикалӣ ва ҳам реаксияҳои ионӣ хос мебошанд.

Ҷонишинҳои алкилни дар ҳалкаи бензол буда, баъзе хусусиятҳои хос ҳам доранд. Бештари реаксияҳои радикалӣ дар назди α-карбон дар муқовса бо пайваستاҳои алифатӣ ниҳоят тез мегузаранд. Ин ба устувории зарчаҳои мобайнии навъи бензилӣ, ки дар рафти реаксия ҳосил мешаванд- радикалҳо, анионҳо ва катионҳо, вобаста мебошад.



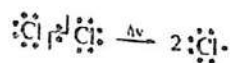
**Реаксияҳои радикалӣ.** Бо осонӣ гузаштани реаксияҳои ҷойивазкунии радикалӣ, аз ҷумла ҳалогенонидан, нитронидан ва оксидкунии занҷири паҳлугии ҳалкаи бензол, ба хосилшавани радикалҳои устувори навъи бензилӣ вобаста мебошанд.

**Хлоронидан ва бромонидани занҷири паҳлугии ҳалкаи бензолро** бештар дар таҳти рӯшноӣ ё ҳангоми гарм кардан мегузаронанд.

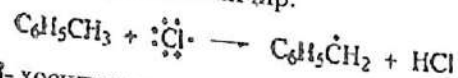


Механизми реаксия зинаҳои зеринро аз сар мегузаронад:

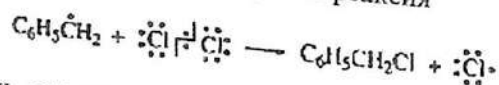
Зинаи 1- фаъол гардиши занҷир:



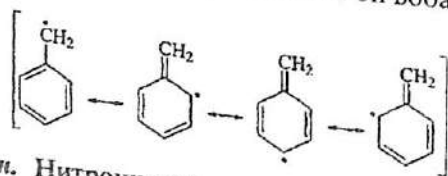
Зинаи 2- ташаккули занҷир:



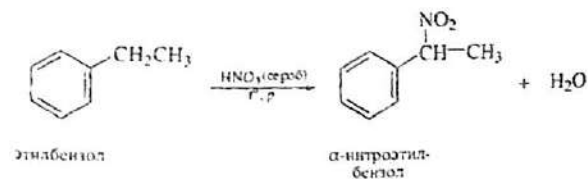
Зинаи 3- хосилшавии маҳсулоти реаксия



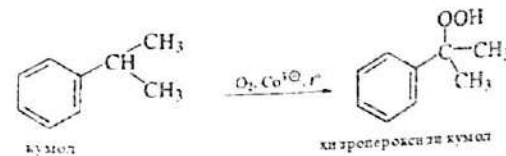
Устувории радикали навъи бензиль ба иншироки  $\pi$ -системаи ҳалқаи бензол дар стабилизатсияи резонансии он вобаста мебошад.



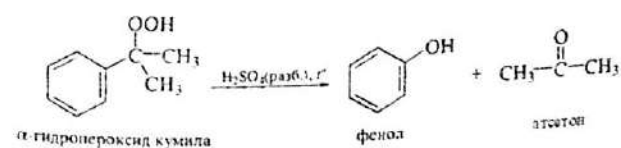
**Нитронидан.** Нитронидани занҷири паҳлугии ҳалқаи бензолро бештар бо кислотаи обноки нитрат мегузаронанд. Қойивазкуни мисли хлоронидан дар назди  $\alpha$ -атоми карбон осонтар мегузарад. Механизми реаксия радикалӣ мебошад, вале на занҷирӣ.



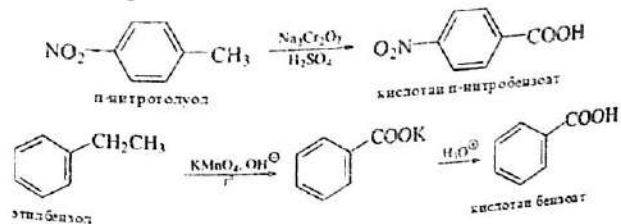
**Оксидкуний.** Дар вақти оксид кардани ҳомологҳои бензол, атоми карбони бо ҳалқаи бензол пайваст буда ( $\alpha$ -атоми карбон), осонтар оксид мешавад. Масалан, ҳангоми бо оксигени ҳаво оксид кардани кумол гидропероксиди кумол ҳосил мешавад:



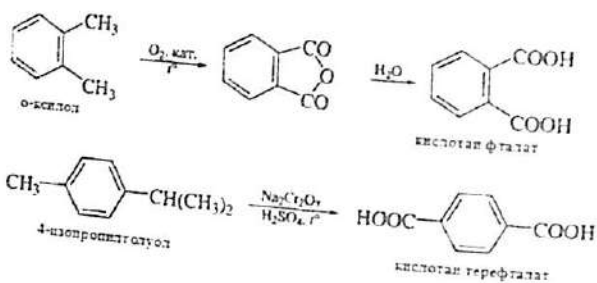
Агар гидропероксиди ҳосилшударо бо кислотаи обноки сулфат коркард намоем, фенол ва ацетон ҳосил менамоем. Ин реаксия яке аз усулҳои саноатии истеҳсоли фенол ва ацетон ба ҳисоб меравад:



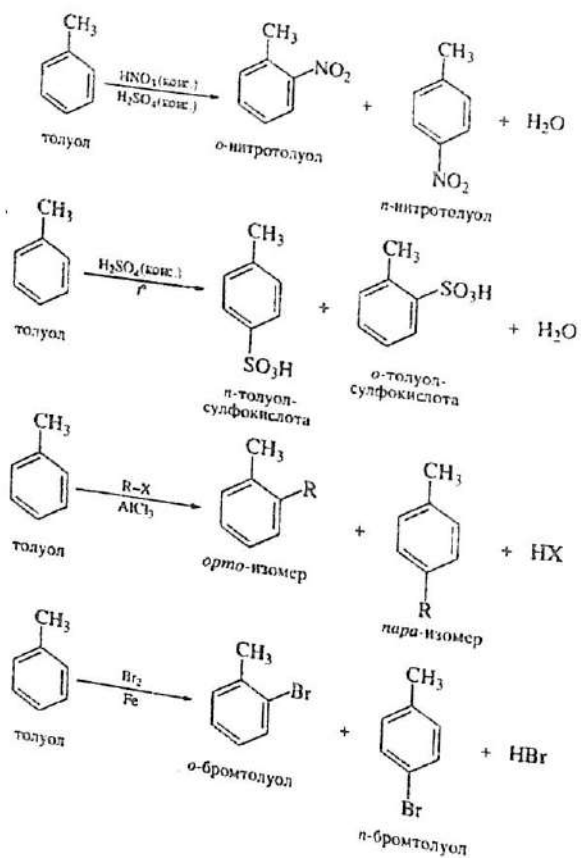
Реаксияи оксидкунии алкилбензолҳо яке аз роҳҳои ҳосил кардани кислотаҳои ароматӣ мебошад:



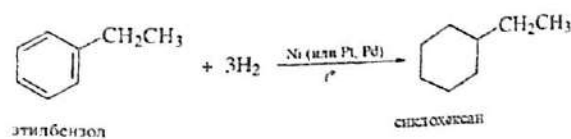
Агар дар молекула якчанд гурӯҳи алкилӣ мавҷуд бошад, ҳамаи онҳо метавонанд, ки оксид шаванд:



**Ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ.** Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий (нитронидан, сулфонидан, алкилонидан, ҳалогенонидан ва ғайра) бо алкилбензолҳо нисбат ба бензол ниҳоят осонтар мегузаранд. Дар ин раванд гурӯҳҳои алкилий ҳамчун *орто*- ва *пара*-ориентант рафтор мекунад:

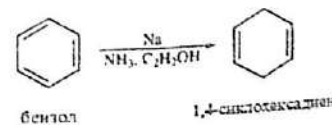


**Барқароркунии ҳалқаи бензол дар алкилбензолҳо.** Ҳидрогенонидани алкилбензолҳо дар иштироки катализаторҳои металлӣ (Ni, Pt ё Pd) яке аз усулҳои маъмули синтези алкилсиклоҳексанҳо мебошад.

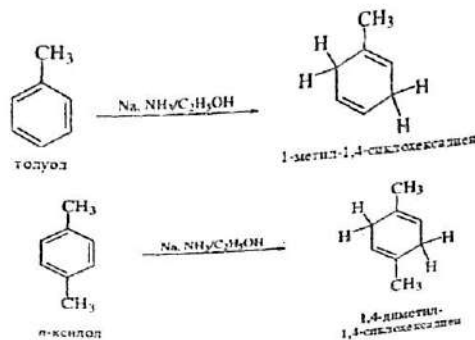


Дар ин реаксиясе молекула ҳидроген бо бензол зина ба зина бо ҳосил кардани сиклоҳексадиен  $\rightarrow$  сиклоҳексен  $\rightarrow$  сиклоҳексан пайваस्त мешавад.

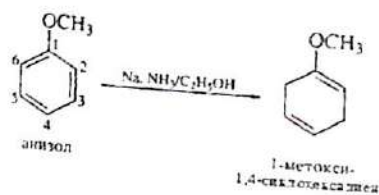
Барқароркунии бензол ва ҳосилаҳои он бо металлҳои ишқорӣ (Na, Li, K) дар омехтаи аммиак бо спирт ҳамчун *барқароркунии бо усули Берчу* (1944) маълум мебошад. Маҳсулоти реаксияи барқароркунии дар ин ҳолат сиклоҳексадиен мебошад:



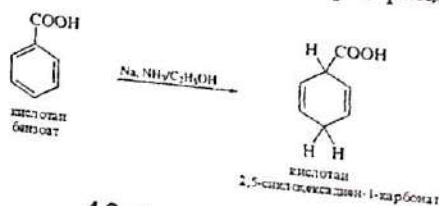
Толуол ва *п*-ксилол дар ин реаксия то дараҷаи 1-метил-1,4-сиклоҳексадиен ва 1,4-диметил-1,4-сиклоҳексадиен мувофиқан барқарор мешаванд:



Дигар ҳосилаҳои бензол, ки дар молекулаашон ҷонишинҳои электродонорӣ (масалан метокси гурӯҳ) доранд, маҳсулоти реаксияи барқароркуниашон онҳо низ чуни сохт доранд:

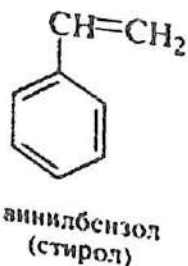


Ҳосилаҳои бензол, ки дар молекулаашон ҷонишинҳои электроаксепторӣ (масалан гурӯҳи карбоксил) доранд, маҳсулоти реаксияи барқароркуниашон онҳо сохти дигар доранд:



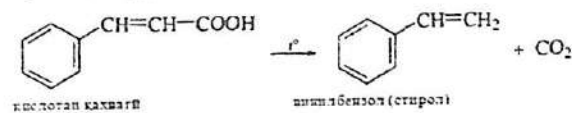
#### 4.2. Алкенилбензолҳо

Оддитарин намояндаи алкенилбензолҳо ин *стирол* (винилбензол) мебошад.

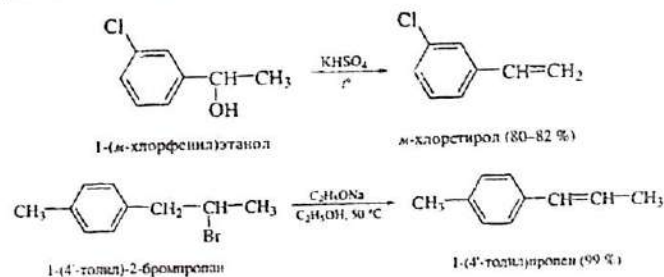


##### 4.2.1. Усулҳои ҳосилкардани стирол ва ҳосилаҳои он.

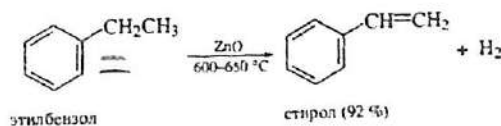
*Декарбосилоидани кислотаҳои карбон.* Дар таҷрибаҳои озмоишии винилбензолро дар натиҷаи декарбосилоидани термикии кислотаҳои беҳад ҳосил мекунад:



*Реаксияҳои элиминатсионӣ (ҷудошавӣ).* Реаксияҳои элиминатсионӣ роҳҳои бегарини дар озмоишгоҳҳо ҳосил кардани стирол ва ҳосилаҳои он мебошад.



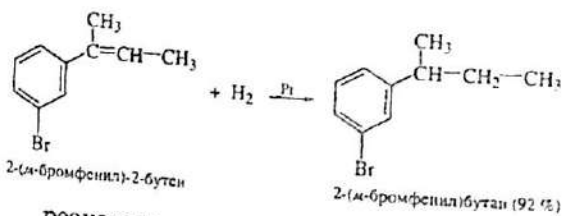
*Деҳидрогеноидани этилбензол.* Дар саноат стиролро дар натиҷаи реаксияи деҳидрогенизатсияи этил бензол ҳосил мекунад.



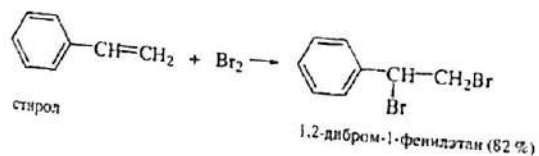
##### 4.2.2. Ҳосиятҳои химиявӣ.

Барои стирол тамоми реаксияҳои барои алкенҳо хос буда, хос мебошанд.

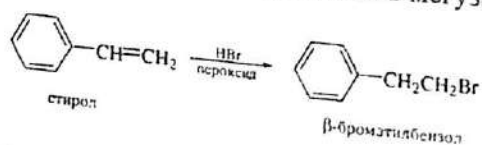
*Ҳидрогеноидани стирол.* Реаксияи ҳидрогеноидани алкенилбензолҳо ба таври региоселективӣ мегузаранд, яъне асосан бо банди дучанда гурӯҳи алкенилӣ.



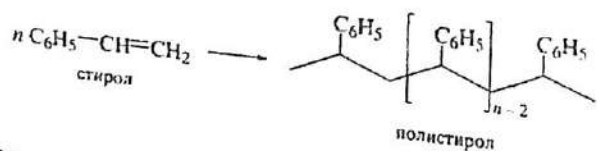
Дигар реаксияҳои электрофилии пайвашташавӣ бо алкенилбензолҳо куб мегузаранд:



Пайвашташавии гидрогенгалогенидҳо бо алкенилбензолҳо дар шишироки пероксидҳо анти қоидаи Марковников мегузаранд:



Истифодабарии саноатии стирол пеш аз ҳама бо раванди полимершавии он обаста мебошад. Полистирол масолеҳи универсалии конструксионӣ ва электроизолятсионӣ мебошад:



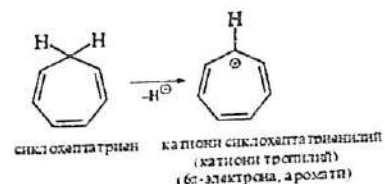
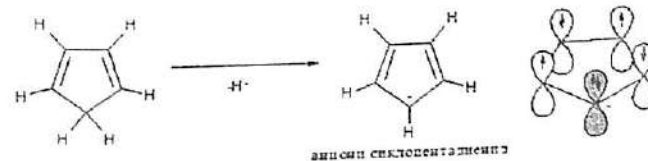
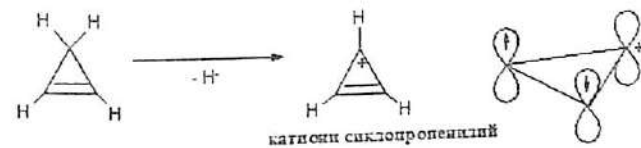
Сополимери стирол бо 1,3-бутадиен ба гурӯҳи бехтарин каучуҳои синтетикӣ дохил мебошад.

### 4.3. Пайвастаҳои ароматии ғайрибензолӣ.

Ба қоидаи ароматиникии Хюккел на танҳо пайвастаҳои нейтралӣ итоат мекунанд, балки дар қатори онҳо ионҳои ароматӣ ( $\pi$ -

алоқаманд) низ дида мешаванд. Масалан, ионҳои *сиклопропенилий*, *сиклопентадиенид* ва *сиклохептатриенилий* хосияти аромати доранд.

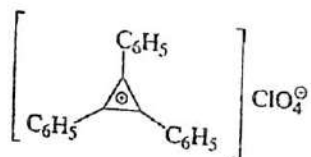
Худи сиклопропен, сиклопентен ва сиклохептатриен пайвастаҳои ғайриароматӣ мебошанд, чунки  $\pi$ -бандҳои онҳо ҳалқаи сарбаста ҳосил накардаанд. Дар дохили ҳалқаҳои онҳо атоми карбонӣ  $sp^3$  хибридӣ мачуд мебошад, ки онҳо ба  $\pi$ -бандҳо имконият ҳалқа ҳосилкуниро намедиханд.



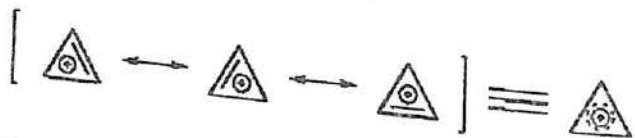
Дар рафти ионизатсия атомҳои дар ҳолати  $sp^3$  хибридизатсия буда ба ҳолати  $sp^2$ -гибридӣ гузашта, орбитали  $2p_z$  пайдо мекунанд. На вобаста аз бо электрон пур будани онҳо,  $2p_z$  орбиталҳо ба  $\pi$ -бандҳо имконият ҳалқа ҳосилкуниро муҳаё менамоянд. Миқдори  $\pi$ -электронҳои дар ҳар як ион буда ба қоидаи Хюккел ( $4n+2$ ) рост меоянд, ки ин гувоҳи хосияти ароматӣ доштани онҳо мебошад.

Минбаъд ҳосилаҳои ионҳои дар боло қайд гардида синтез карда шуданд, ки омӯзиши хосиятҳои онҳо ҳолати ароматии онҳоро тасдиқ

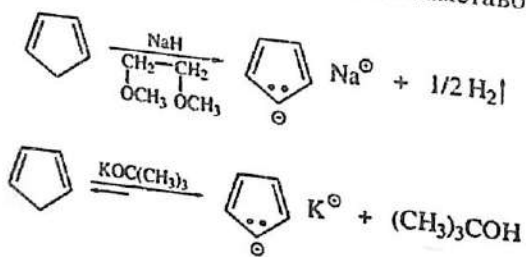
кардааст. Масалан, дар соли 1957 иони перхлоратитрифенилсиклопропенилий ҳосил карда шуда буд.



Дарозии бандҳои C - C дар ҳалқаи катиони сиклопропенилий як хела буда, ба 0,140 нм баробар мебошанд. Ду π-электрон он дар байни се атоми карбон делокализатсия шуда, системаи алоқамандиро ҳосил кардаанд. Ин ҳам боз як далели ароматӣ будани онро ифода мекунад (ба қоидаи ароматӣ иттиҳоди мекунад  $n=0$ ). Чуноне, ки мебинем ин ионро ҳолати резонанси устувор гардониди аст.

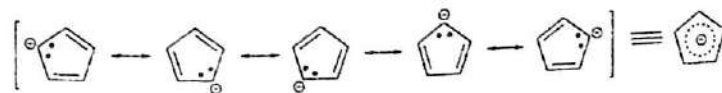


Иони сиклопентадиенид аз соли 1901 боз маълум мебошад. Олимон муддати дароз сабаби ҳосияти баланди кислотагӣ доштани атомҳои ҳидрогенро дар гурӯҳи  $\text{CH}_2$  шарҳ дода наметавонистанд.



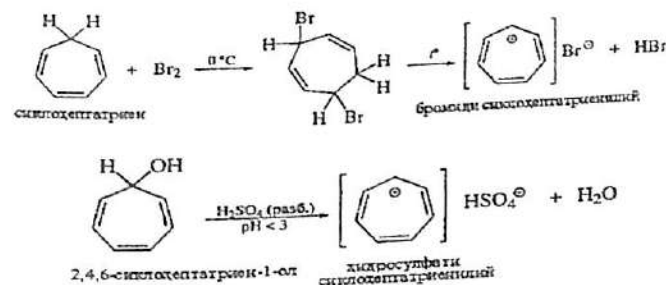
Ба ин далел мафҳуми «ароматинокӣ» равшани андохт. Маълум гардид, ки сабаби ҳосияти баланди кислотагӣ доштани атомҳои ҳидроген дар гурӯҳи  $\text{CH}_2$  ин дар натиҷаи ионизатсияи гурӯҳи  $\text{CH}_2$

ҳосилшавии ионии сиклопентадиениди ба таври резонанси устуворгардонида шуда мебошад.



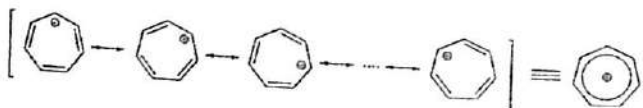
Чуноне, ки мебинем ионии сиклопентадиенид ҳосияти ароматӣ дорад. Дар он шаш π-электрон дар системаи алоқаманд (ба қоидаи Хюккел мутобиқат мекунад  $n=1$ ) делокализатсия шудаанд.

Катиони сиклохептатриенилий (катиони тропилий) дар атиҷаи реаксияҳои зерин ҳосил мешавад:



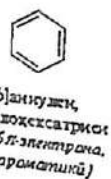
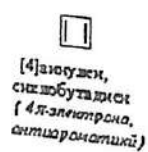
Катиони тропилий бори аввал соли 1891 ҳосил карда шуда буд, вале он вақт сохти онро муайян карда натавониста буданд. Такроран катиони тропилий соли 1954 аз нав ҳосил карда шуд, сохт ва ҳосиятҳои он омӯхта шуданд. Иони тропилий ҳарорати баланди гудозиши ғайри муқаррарӣ дошта ( $203^\circ\text{C}$ ) дар об ҳалшаванда мебошад, дар эфир бошад ҳал намешавад, ки ин далелҳо сохти ионӣ доштани онро тасдиқ мекунанд.

Ионии тропилийро дар якҷанд шаклҳои резонансӣ тасвир кардан мумкин мебошад, ки онҳо делокализатсияи заряди мусбиро дар ин найвастагӣ ифода мекунанд. Миқдори умумии чунин шаклҳои резонансӣ ба миқдори атомҳои карбон дар молекула буда, баробар мебошанд (дар поён танҳо чортои онҳо оварда шудаанд).



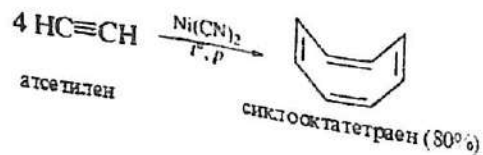
#### 4.4. Аннуленҳо.

Мафхуми *аннулен* аз калимаи латинӣ «*annulus*»-ҳалқача гирифта шудааст. Ба гурӯҳи аннуленҳо пайвастаҳо моносиклисе дохил мешаванд, ки дар онҳо бандҳои дучандаи ва якчанда бо навбат, пайҳам ҷойгир шудаанд. Андозаи ҳалқаи аннуленҳоро бо рақам дар қавси квадратӣ ифода мекунанд. Масалан, циклобутадиеи [4] аннулен, бензол [6] аннулен, циклооктатетраен [8] аннулен, циклодекапентаени гипотетикӣ бошад, [10] аннулен мебошанд.



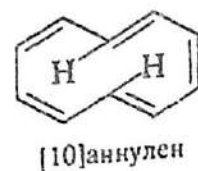
Мутобиқи қоидаи Хюккел [4] аннулен-циклобутадиеи аз ҷиҳати химиявӣ ниҳоят ноустувор мебошад. Дар табиат ягон ҳосилаи он вучуд надорад. Худи циклобутадиеиро танҳо дар ҳарорати ниҳоят паст мушоҳида кардан мумкин аст.

Ҳосилаҳои циклооктатетраен - [8] аннулен- ҳам дар қатори пайвастаҳои табиӣ вучуд надорад. Вале ин аннуленро бо роҳи синтетикӣ, дар натиҷаи тетрамеризатсия (олигомеризатсия)-и ацетилен ҳосил мекунанд.

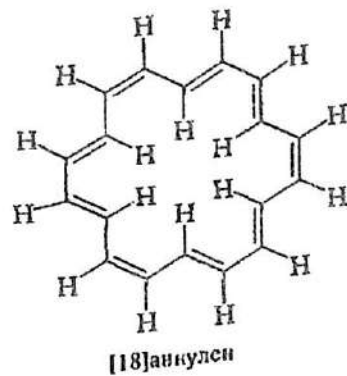


Чуноне, ки маълум гардид, молекулаи циклооктатетраен мовил набуда, конфигуратсияи тағшибмонандро доро мебошад, дар он бандҳои дучандаи ва якчанда бо навбат, пайҳам ҷойгир шудаанд, бо осони бромро ба худ пайваст мекунанд, бинобар ин ароматикӣ намебошад.

[10] Аннулен-циклодекапентаен-мутобиқи қоидаи Хюккел бояд хосияти ароматӣ дошта бошад. Вале дар конфигуратсияи овадашудаи *cis, trans, cis, cis, trans* аз сабаби бо ҳамдигар ниҳоят наздик ҷойгир будани *эндо*-ҳидрогенҳои ҳалқагӣ сохти планарии ҳалқа вайрон мешавад ва ин боиси он мегардад, ки самаранокни пӯшидашавии  $\pi$ -орбиталҳо кам мешавад.



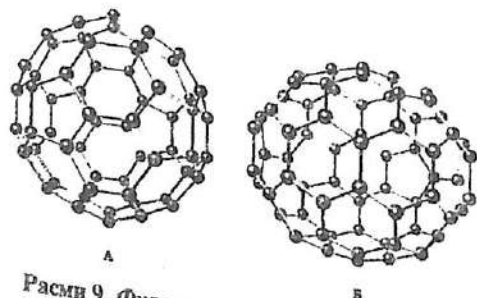
Бар хилофи ин, [18] аннулен ки андозаи қалон дорад, атомҳои ҳидрогени дар дохили ҳалқа буда, ҳамдигарро тела намедиханд ва конфигуратсияи молекула вайрон намешавад. Аз ин хотир [18] аннулен пайвастан устувор мебошад. Вале реаксияҳои химиявӣ аз қисман хосияти ароматӣ доштани он шаҳодат медиҳанд.



#### 4.5. Фуллеренҳо ва наноулаҳо.

**Фуллеренҳо.** Бори аввал кластери карбонии сохти нав дошта, дар таркиби маҳсулоти сублиматсиви (возгонкан) графит мушохида карда шуда буд. Маълум гардид, ки таркиби сублимат якчинса нест. Дар таркиби он зарачаҳои массаҳои гуногун дошта, мавҷуд мебошанд. Дар аввал бовари доштанд, ки ин зарачаҳо бо структураи худ аз графит фарк намекунанд. Вале ногаҳон олимони англис Г.Крот ва Р.Смайли дар таркиби сулимат мачуд будани миқдори зиёди зарачаҳои  $C_{60}$ -ро муайян карданд. Ин далел исботи худро баъи гузаронидани экспериментҳои тақрорӣ тасдиқи худро ёфт: зарачаи  $C_{60}$  нисбати дигар зарачаҳо зиёдтар аст.

Устувории кластери  $C_{60}$ -ро ба сохти сферикӣ доштани он вобаста мекунанд. Пас аз он, соли 1990 синтези препаратини модификатсияи нави карбон  $C_{60}$  ба роҳ монда шуд, ба омӯзиши систематикӣ он сар карданд. Маълум гардид, ки кластери  $C_{60}$  танҳо яке аз намояндаҳои пайвастаҳое мебошад ки номи «**фуллеренҳо**»-ро гирифтаанд (пайвастагии  $C_{60}$  ба хотири архитектои машҳур Букминстер Фуллер **букминстерфуллерен** номид шуд). Хусусияти хоси умумии фуллеренҳо дар он аст, ки онҳо кластерҳои сферикӣ карбон мебошанд. Аз ҷумла структураи  $C_{60}$  (расми) сохти туршакли куррагиро, ки аз 12 панҷкунҷаҳо ва 20 шашкунҷаҳо иборат мебошад, дорад. Дар структураи  $C_{70}$  бошад, 25 шашкунҷа дида мешавад (расми).



Расми 9. Фуллеренҳои  $C_{60}$  (А) ва  $C_{70}$  (Б)

Дар молекулаи фуллеренҳо ҳар як атоми карбон дар ҳолати  $sp^2$  хибридизатсия қарор дошта, бо се атоми карбонӣ ҳамсоя  $\sigma$ -банд ҳосил мекунанд.  $2p$ -Орбиталҳои хибридизатсия нашуда (яктоги аз ҳар як атоми карбон) бо ҳамдигар пӯшида шуда орбитали молекулавии делокализ яқатсияшударо ҳосил мекунанд.

Ҳар як атоми карбон ба системаи делокализатсия яктоги электронки медиҳад. Аз ин ҷо бар меояд, ки 20 ҳалқаи шашкунҷаи фуллерен  $C_{60}$  ва 25 ҳалқаҳои шашкунҷаи фуллерен  $C_{70}$  ҳалқаҳои бензоли мебошанд. Фуллеренҳо бо баъзе хосиятҳои ба пайвастаҳои ароматӣ монанд мебошанд. Дар ҷунин ҳолатҳо қобилияти реакционии фуллеренҳо ниствасбат ба пайвастаҳои ароматӣ зиёдтар мебошад. Онҳо бо бисёр реагентҳо ба реаксия мераванд, ки пайвастаҳои ароматӣ бо онҳо ба реаксия намераванд. Бештари онҳо реаксияҳои пайвастшавии нуклеофилӣ мебошанд, ки барои пайвастаҳои ароматӣ хос намебошанд. Дар рафти ин реаксияҳо атомҳои карбонӣ ҳалқаи фуллерен аз ҳолати  $sp^2$  хибридизатсия ба ҳолати  $sp^3$  хибридизатсия мегузаранд.

Дурнамои истифодабарии амалии фуллерен ин соҳае, ки бо хосиятҳои электрикӣ он вобаста аст, мебошад. Фуллерен  $C_{60}$  - изоляторӣ хуб мебошад. Дар баробари ин фуллерен  $C_{60}$  электроноакseptорӣ қавӣ мебошад, вай метавонад аз металлҳои ишқорӣ электрон қашида гирифта намакҳои дахлдорро ҳосил кунад. Яке аз ҷунин намакҳо  $C_{60}K_3$ - дар шакли кристаллҳои устувор ҳосил карда шудааст, ки хосияти баланди гузаронандагӣ дорад.

Омӯзиши сохт ва хосияти химиявии фуллеренҳо бо маром идома дорад. Ногуфта намонад, ки **Г. Крото**, **Р. Смайли** ва **Р. Керл** соли 1996 барои кашфиёти **фуллеренҳо** сазовори ҷоизаи Нобелӣ гардида буданд.

**Наноулаҳо.** Наноулаҳо (*nanotubes*)-боз як модификатсияи нави карбон мебошанд. Сохти наноулаҳо ба сохти лӯлаҳои аз «варақаҳои» карбонӣ сохташуда монанд мебошанд. Наноулаҳо нмуди цилиндрӣ

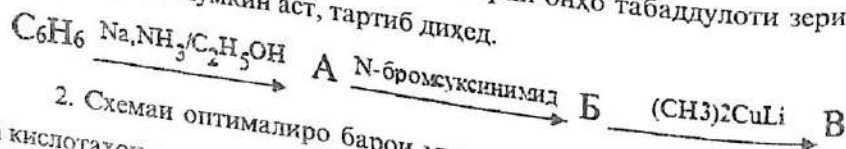
доранд. Аз сабаби бо тартиби муайян ҷойгиршавии атомҳои карбон дар сохтори нанолула ин материал нисбат ба пӯлод 100 маротиба устувортар (сахттар) мебошад.

Нанолулаҳо на танҳо ба сифати масолеҳи конструксионии нав балки онҳоро метавонанд ҳамчун нокил ва нимнокилҳо истифода баранд. Ба деворҳои нанолулаҳо метавонанд молекулаҳои (пайастаҳои) гуногуноро имобилизатсия (дӯзан) намоянд ва бо ин роҳ хосияти онҳоро: ҷараёнгузаронӣ, ҳалшавандагӣ қобилияти хемосенсорӣ ва ғай. модификатсия намоянд. Имобилизатсия молекулаҳои гуногуноро дар нанолулаҳо ба системаи  $\pi$ -электронии нанолулаҳо таъсир намерасонанд. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки имобилизатсия молекулаҳо аз ҳисоби пайвастиҳои ғайриковалентӣ ба вучуд меояд. Масалан, фрагментҳои пиренилине, ки гурӯҳҳои функционалии гуногун доранд метавонанд бе бозгашт дар сатҳи нанолулаҳо адсорбсия шуда, бо ҳамин роҳ хосияти онҳоро модификатсия намоянд.

Муҳимтарин нораҳо нанолулаҳо ин ҳалнашавандагии онҳо мебошад. Нанолулаҳо на дар об ва на дар ҳалкунандаҳои органикӣ ҳал намешаванд. Ин норасти барои тоза кардан, модификатсия ва истифодабарии онҳо монеъ мешавад. Вале баъзе намудҳои модификатсия кардашудаи онҳо дар об ва дигар ҳалкунандаҳо ҳал мешаванд.

### Машқҳо барои ҳалли мустақилона

1. Муодилаи реаксияҳоеро, ки ибто ёрии онҳо табaddулотии зеринро ба амал овардан мумкин аст, тартиб диҳед.

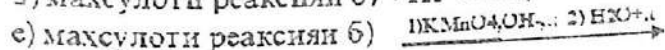
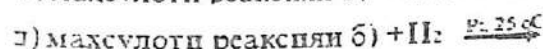
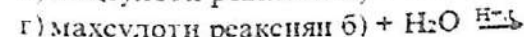
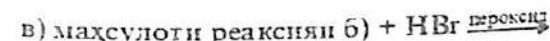
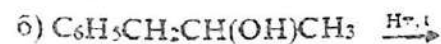
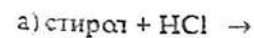


2. Схемани оптималиро барои мутаносибан мубадаллашавии толуол ба кислотаҳои *o*-, *n*- ва *m*-бромбензоат тартиб диҳед.

3. Схемани оптималиро барои мутаносибан мубадаллашавии толуол ба 1-бром-2-трихлорметилбензол, 1-бром-3-трихлорметилбензол, 1-бром-4-трихлорметилбензол тартиб диҳед.

4. Усули оптималӣ аз бензол ҳосил кардани *m*-хлорэтилбензолро пешниҳод намоед.

5. Реаксияҳои зеринро ба охир расонед. Маҳсулотҳоеро, ки дар ин реаксияҳо бештар ҳосил мешаванд, нишон диҳед.



6. Роҳҳои аз толуол ҳосил кардани пайвастаҳои зеринро тартиб диҳед:

а) кислотаи *m*-хлорбензоат;

б) кислотаи *n*-бромбензоат;

в) 3-трихлорметил(хлор)бензол;

г) *n*-изопропилтолуол;

д) 4-*n*-бутилтолуол.

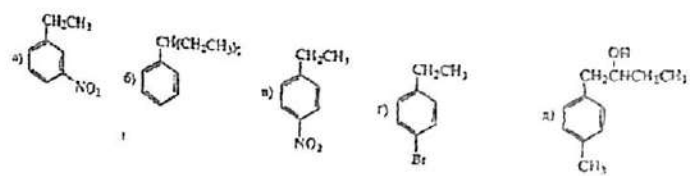
7. Роҳҳои аз бензол ҳосил кардани пайвастаҳои зеринро тартиб диҳед:

а) *m*-нитробензол;

б) *n*-бромстирол.

8. Ҳангоми реаксияи бензол бо спирти изобутил дар иштироки BF<sub>3</sub> *tert*-бутилбензол ҳосил мешавад. Механизми ин реаксияро пешниҳод намоед.

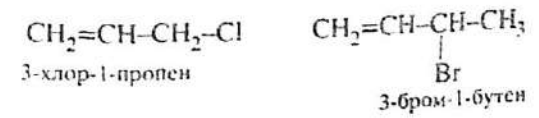
9. Роҳҳои ҳосил кардани пайвастаҳои зеринро аз бензол ё толуол нишон диҳед.



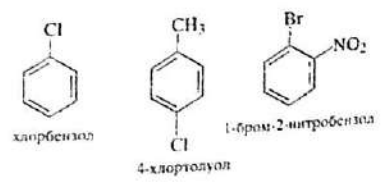
## БОБИ 5. АРИЛХАЛОГЕНИДҲО

Ду намуди арилхалогенидҳо мавҷуд мебошанд. Онҳо аз ҳамдигар бо ҷойгиршавии  $\pi$ -системаи арен ва атоми халоген дар молекула фарқ мекунанд.

1. *Халогенҳосилаҳои банди  $Csp^3-X$  дошта.* Ба ин гурӯҳ пайвастаҳо халогенҳосилаҳо дохил мешаванд, ки дар молекулаи онҳо бандҳои дучандан ҳалқай бензол аз атоми халоген бо ду банди одди ҷудо карда шудаанд.

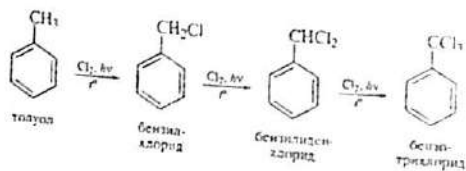


2. *Халогенҳосилаҳои банди  $Csp^2-X$  дошта.* Ба ин гурӯҳ пайвастаҳо халогенаренҳо дохил мешаванд, ки дар онҳо атоми халоген бевосита бо карбони ҳалқай бензол (кабони дар ҳолати  $sp^2$ -гибридизатсия буда) пайваст мебошад.

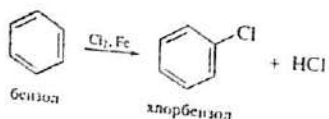


### 5.1. Усулҳои ҳосил кардан.

Халогеналканҳоеро, ки атоми халогени онҳо дар  $\alpha$ -ҳолати радикали ҳалқай бензол ҷойгир мебошад, бо роҳи ҷойивазкунии радикалӣ бо халогенҳо дар иштироки рӯшноӣ ё ҳарорати баланд ҳосил мекунанд:

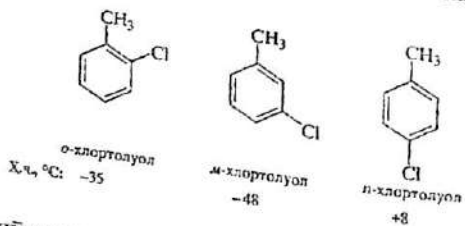


Ҳалогенаренҳоро дар натиҷаи бевосита ҳалогенонидани бензол ва ҳосилаҳои он ҳосил мекунанд. Ин реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ мебошад.

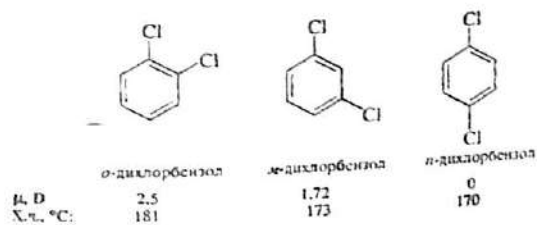


### 5.2. Ҳосиятҳои физикӣ.

Ҳалогенбензолҳо моеъи бӯи махсуси ароматӣ дошта, мебошанд. Онҳо дар об ҳалнашаванда буда, дар ҳалкунандаҳои органикӣ нағз ҳал мешаванд. Константҳои физики онҳо ба соҳи онҳо вобаста мебошад. Молекулаҳои, ки соҳи симметрия доранд, константҳои физикиашон баландтар мебошад. Аз ҳамин сабаб, масалан, ҳарорати ғудозиши *n*-хлортолуол нисбат ба *орто*- ва *мета*-изомерҳояш баландтар мебошанд:



Ҳарорати ҷўшиши онҳо бештар аз моменти диполи молекула вобастагӣ дорад: изомере, ки моменти диполи молекулааш баланд мебошад ҳарорати ҷўшиши он баландтар мебошад:



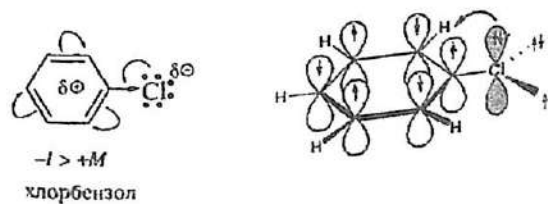
Соҳти электронӣ. Чуноне, ки аз ҷадвали 29 мебинем, банди C  $sp^2$ -Cl нисбат ба банди C  $sp^3$ -Cl кўтоҳтар ва камкўтбтар мебошад, ин дар навбати худ сабаб мустаҳкамтар шудани банди C $sp^2$ -Cl мегардад.

Ҷадвали 4.

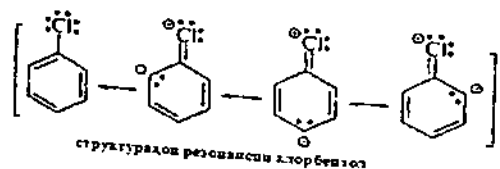
Тавсифи банди C-Cl

Пайвастаҳо	Дарозии банд, мм	Моменти дипол, D
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl этилбензол	0.179	2.05
CH <sub>2</sub> =CH-Cl винилбензол	0.169	1.44
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Cl хлорбензол	0.169	1.58

Сабаби мустаҳкамии банди C $sp^2$ -Cl дар алоқамандии *p*-орбиталҳои ҷуфти электронҳои тақсимношудаи атоми ҳалоген бо  $\pi$ -орбитали бандҳои дучандаи ҳалқаи бензол мебошад. Дар поён эффекти электронии хлорбензол оварда шудааст. Дар ин ҷо имконияти  $p\pi-p\pi$  алоқамандии ҷуфти электронҳои тақсимношудаи атоми ҳалоген ва  $\pi$ -бандҳои дучандаи ҳалқаи бензол нишон дода шудаанд.



Дар поён эффекти алоқамандӣ бо иштироки *p*-орбиталҳои чуфти электронҳои тақсимношудаи атоми хлор бо *p*-орбитали бандҳои дучандаи ҳалқаи бензол нишон дода шудааст.



### 5.3. Хосиятҳои химиявӣ

Мутобиқи таҳлилҳои дар боло оварда шуда, ҳалогенаренҳо дар реаксияҳое, ки бо қандашавии банди  $Csp^2-Cl$  мегузаранд, қобилияти сусти реаксионӣ зоҳир мекунанд.

Ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳо. Хусусияти хос ин реаксияҳо дар он аст, ки онҳо бо душории зиёд мегузаранд; бо таъсири асосҳои ниҳоят қавӣ нуклеофилҳо ё дар ҳарорати баланд ва фишори баланд.

Реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалогенаренҳо бо ду механизм мегузаранд:

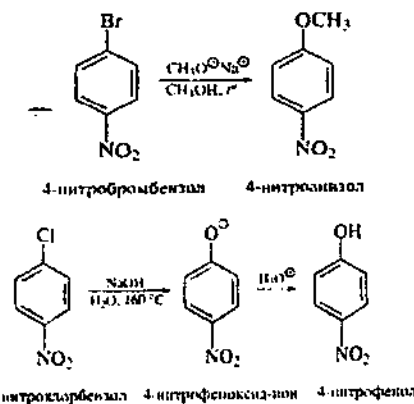
бо механизми *пайвастишавию - ҷудошавӣ* ( $S_NAr$ ); бо ин усул ҷойивазкунии нуклеофилӣ дар ҳалогенаренҳои фаъолкардашуда мегузарад;

бо механизми *ҷудошавию- пайвастишавӣ*; бо ин усул ҷойивазкунии нуклеофилӣ дар ҳалогенаренҳои нофаъол мегузарад.

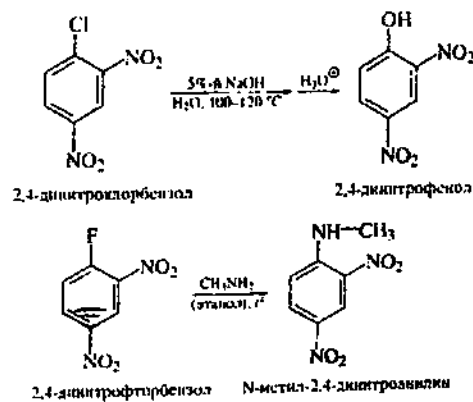
Ҷойивазкунии нуклеофилӣ атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳои фаъолкардашуда ( $S_NAr$ ). Қонишинҳои электроаксепторие ( $NO_2$ ,  $COOH$ ,  $C\equiv N$  ва ғайра), ки нисбат ба атоми ҳалоген дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо халқаи бензол ҷойгир мебошанд, реаксияи ҳалогенро бо нуклеофилҳо осон мегардонанд. Чунин қонишинҳоро *фаъолкунандаҳо* меноманд.

Реаксияи онҳо бо нуклеофилҳои қавӣ осонтар мегузарад.

$-OH$ ,  $CH_3O^-$ ,  $C_2H_5O^-$ ,  $C_6H_5O^-$ ,  $NH_3$ ,  $RNH_2$ ,  $R_2NH$



Ҳангоми дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳои халқаи бензол мавҷуд будани ду ва зиёда қонишинҳои электроаксепторӣ қобилияти реаксионии атоми ҳалоген боз зиёдтар мегардад.

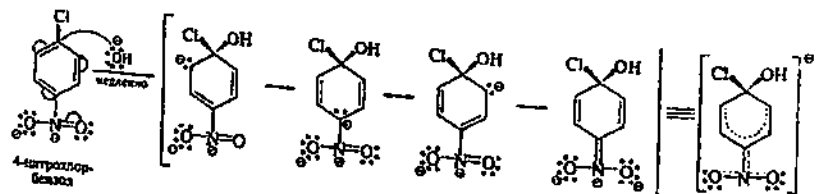


Реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалогенро дар ҳалогенаренҳои фаъолгардонида бо  $S_NAr$  ифода мекунанд.

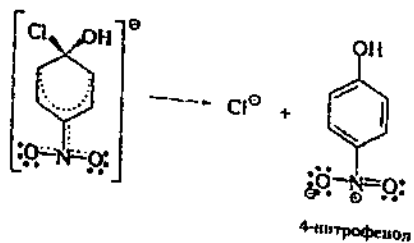
Механизми ҷойивазкунии нуклеофилии  $S_NAr$ .

*Зинаи 1*- зинаи асосии суръти реаксия - пайвастишавии реагенти нуклеофилӣ бо атоми карбони халқаи бензол, ки бо ҳалоген пайваст мебошад. Реаксия бо ҳосилшавии  $\sigma$ -комплекс мегузарад. Мисли  $\sigma$ -комплекс, ки ҳангоми реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ ҳосил мешавад. Фақат дар реаксияи  $S_NAr$  ин комплекс дорони заряди

манфи мебошад. Ҷонишинҳои электроаксептори нисбат ба атоми ҳалоген дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо мавҷуд буда, заряди манфии ҳосилшударо делокализатсия карда ва бо ин васила  $\sigma$ -комплекси ҳосилшударо устувор мегардонад, ки ин боиси баланд шудани суръати реаксия мегардад.

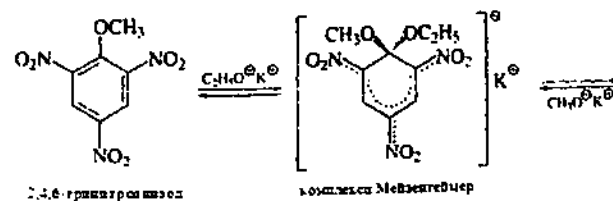


**Зинаи 2-** зинаи тези реаксия буда, ҷудошавии иони ҳалоген, реароматизатсияшавии ҳалқаи бензол ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксияро дар бар мегирад.



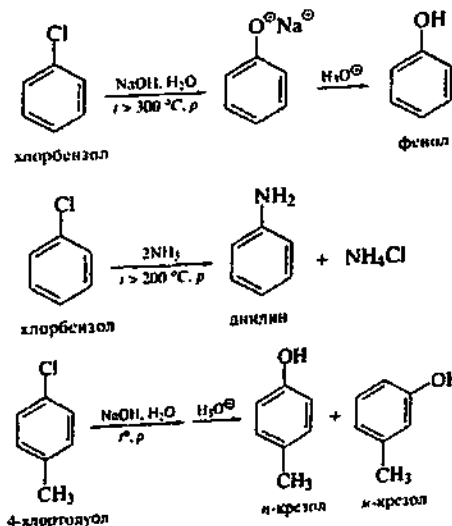
Реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилии  $S_NAr$  бо механизми *пайвастшавию ҷудошавӣ* мегузарад: дар зинаи аввал нуклеофил ба субстрат пайваст шуда  $\sigma$ -комплекс ҳосил мекунад, дар зинаи дуюм ионии ҳалогенид ҷудо шуда маҳсулоти реаксия ҳосил мешавад.

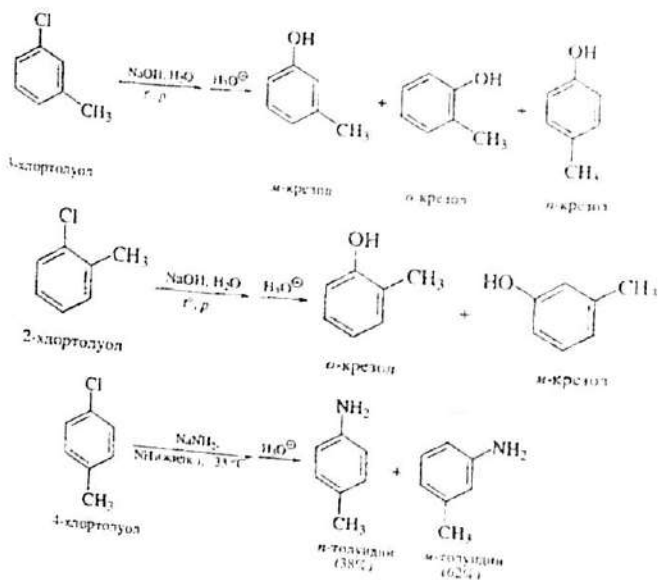
Ар шароити муайян  $\sigma$ -комплекси ҳосилшударо ҷудо карда омӯхта ҳам мумкин аст. Масалан, Я. Мейзенгеймер чунин комплексро ҷудо карда сохти онро исбот кардааст (*комплекси Мейзенгеймер*).



Ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳои нофаъол. Ҳалогенаренҳое, ки ҷонишин надоранд ё ҷонишинҳои электронодонорӣ доранд (ҳалогенаренҳои *нофаъол*), метавонанд танҳо бо нуклеофилҳо-асосҳои фаъол ( $\cdot NH_2$ ) ва ё дар шароити ниҳоят саҳт (вазнин) - бо маҳлули обин ишқорҳо дар ҳарорати баланд ва таҳти фишор, ба реаксия раванд. Хусусияти дигари пайвастаҳои ҷонишини электронодонорӣ дошта, дар он аст, ки онҳо дар ин реаксия ду ё се низомер ҳосил мекунанд.

Дар поён мисолҳои реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилии бо ҳалогенаренҳои нофаъол оварда шудаанд.





Ҷойивазкунии атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳои нофаъол аз зинаи ҷудошавӣ сар мешавад ва бо зинаи пайвастиш ба охир мерасад. Аз ин сабаб ин механизми ҷудошавӣ-пайвастиш меноманд. Хусусияти махсуси он ҳосилшавии **деҳидробензол (арин)**, ҳамчун пайвастиш мобайнӣ, мебошад.

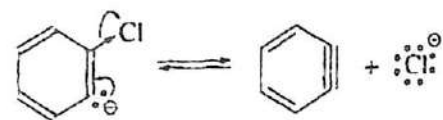
Механизми ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳои нофаъол.

Дар мисоли хлорбензол механизми ҷойивазкунии атоми хлор бо гурӯҳи аминӣ дида мебароем:

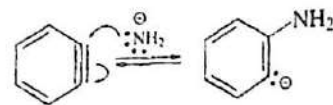
**Зинаи 1-** ҷудошавии протон аз молекулаи хлорбензол бо таъсири асос-амид-ион:



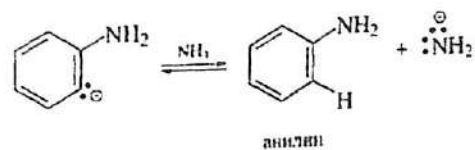
**Зинаи 2-** ҷудошавии хлорид-ион бо ҳосилшавии пайвастиш ноустувори мобайнӣ – деҳидробензол (бензин):



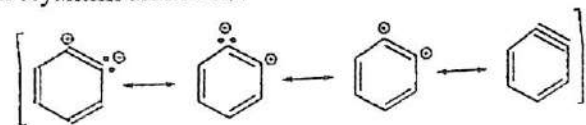
**Зинаи 3-** пайвастиши нуклеофил - амид-ион ба деҳидробензол (бензин):



**Зинаи 4-** протонидани карбаниони ҳосилшуда ва ҳосилшавии анилин:



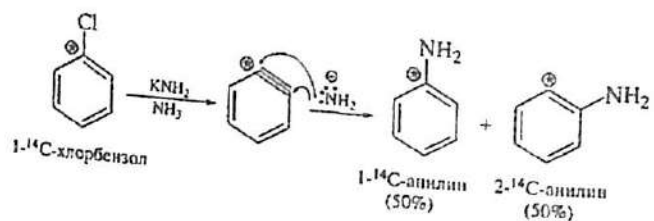
Структураи **деҳидробензолро** бо структураҳои резонанси зерин тасвир кардан мумкин мебошад:



Ҳосилшавии пайвастиш ноустувори мобайнӣ – **деҳидробензол (бензин)**- ро ҳангоми реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген дар арилҳалогенидҳои нофаъол бо далелҳои зерин тасдиқ намудаанд:

1. Хлорбензоли нишонакардашуда, ки дар он хлор бо атоми карбони  $^{14}\text{C}$  пайваст мебошад, ҳангоми барраксия рафтан бо амиди калий дар муҳити аммиаки моеъ миқдори баробари анилинҳои ҳосил мешаванд, ки дар яке аз онҳо гурӯҳи амин бо карбони  $^{14}\text{C}$  ва дигаре бо карбони ҳамсоя пайваст шудааст. Ин натиҷа аз он шаҳодат медиҳад, ки

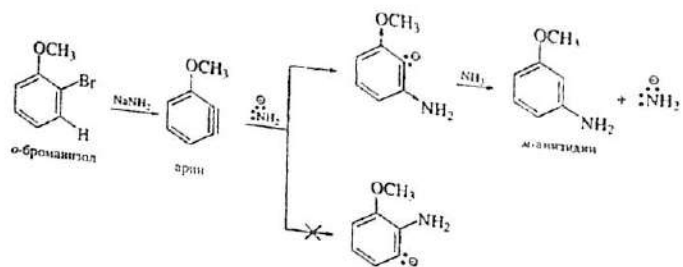
нуклеофил бо эҳтимоляти якхела метавонад аз ду тарафи банди сечандан *деҳидробензол (бензин)* пайваст шавад.



2. Пайвастае, ки дар ҳолатҳои 2- ва 6- нисбат ба хлор ду ҷонишини электронодонорӣ дорад, бо амиди калий ба реаксия намеравад.



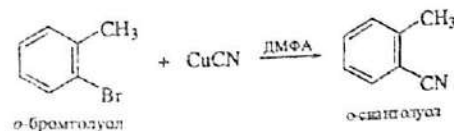
3. *o*-Броманизол ҳангоми боа миди натрий ба реаксия рафта м-анизидин ҳосил мекунад.



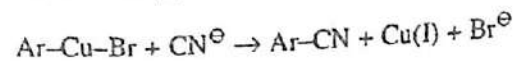
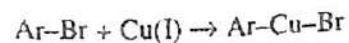
**Ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалоген бо иштироки катализатори мис.** Реаксия ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалоген бо иштироки намакҳои мис (I) ва миси металл, гурӯҳи алоҳидаи реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалогени ҳалогенаренҳо ташкил медиҳад.

Дар байни онҳо реаксияи синтези нитрилҳои ароматӣ - **реаксияи Розенмунд-Браун** (1919), аз нуқтаи назари синтетикӣ аҳамияти калон

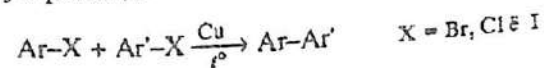
дорад. Реаксияро дар ҳарорати баланд (150-250° C) ва дар муҳити пиридин, хинолин ё диметилсулфат мегузаронанд.



Гумон меравад, ки механизми ин реаксия ҳосилшави пайвасти мисорганикиро дарбар мегирад:

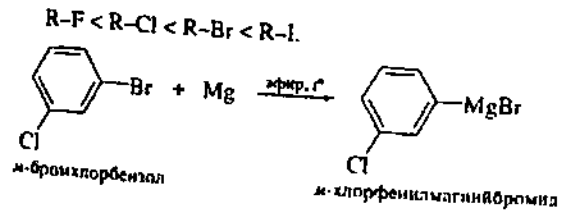


Ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ дар синтези ҳосилаҳои карбоҳидрогенҳои ароматӣ низ васеъ истифода бурда мешаванд. Масалан, яке аз чунин синтезҳо **реаксияи Улман** (1901) - конденсатсияи ҳалогенаренҳо бо таъсири хокаи мис мебошад. Ин реаксия низ дар ҳарорати баланд (100 - 350° C) мегузарад. Ба сифати ҳалқунанда толуол, диметилформамид, нитробензол истифода мешавад ё бе иштироки ҳалқунанда мегузаронанд.

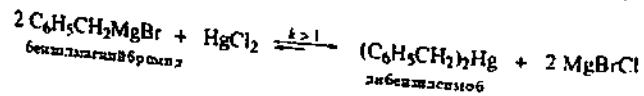


**Реактиви Гриняр.** Дар қатори дигар пайвастаҳои металлорганикӣ пайваствҳои магнийорганикӣ мавқеи хоса доранд. Онҳоро соли 1900 олими франсавӣ В. Гриняр дар натиҷаи таъсири ҳалогенҳосилаҳо бо метали магний ҳосил кард, ки дар синтези органикӣ васеъ истифода мешаванд. Барои ин кашфиёт В. Гриняр лауреати мукофоти Нобелӣ гардид.

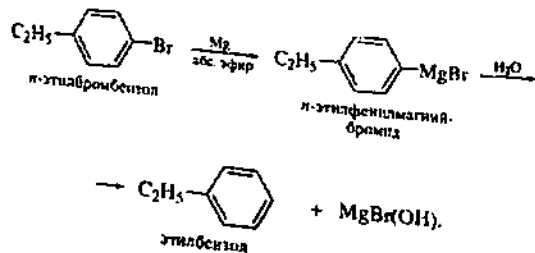
Қобилияти реаксионии ҳалогенҳосилаҳо дар реаксияи Гриняр дар қатори зерин зиёд мешаванд:



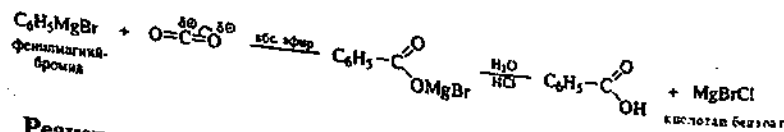
Раванди ҳосилшавии пайваستاҳои магнийорганикиро «реаксияи Гриняр» меноманд. Реаксияҳои реактиви Гриняр ҳамчун асоси қавӣ аҳамияти калони синтетикӣ доранд. Реактиви Гриняр дар синтези спиртҳо васеъ истифода бурда мешавад. Ин реаксия усули маъмули ҳосил кардани дигар пайваستاҳои металлоорганикӣ мебошад.



Реактиви Гринярро, масалан, ҳамчун усули барқароркунии галогенаренҳо то дараҷаи карбоҳидрогенҳои дахлдор низ истифода мебаранд.

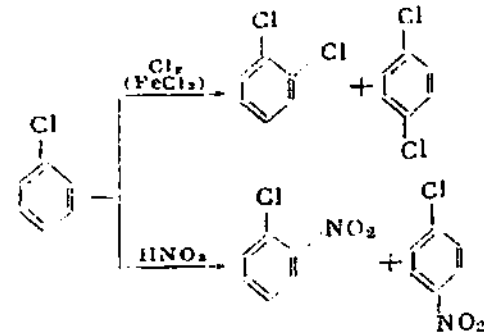


Реаксияи дуоксиди карбон бо реагенти Гриняр яке аз усулҳои синтези кислотаҳо карбон мебошад.



Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий бо ҳалогенаренҳо. Ҳалогенҳо тамоюлдиҳандаҳои гуруҳи якҷум –орто- ва пара-тамоюлдиҳанда

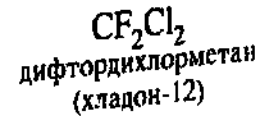
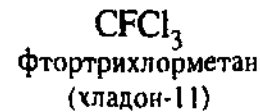
(ориентант) мебошанд, вале қобилияти реаксияи ҳалқан бензолро дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий суст мекунанд. Бинобар ин ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий нисбат ба бензол сусттар ба реаксия мераванд.



#### 5.4. Нақши ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ дар муҳити зист

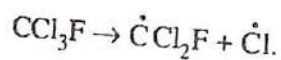
Ҳалогенҳосилаҳои органикӣ дар табиат бо душвориҳои зиёд ба табилот дучор мешаванд. Аз ин сабаб онҳо мушкilotҳои зиёди экологиро ба миён меоранд.

Масалан, дар қатори дигар роҳҳои вайроншавии қабати озонӣ диққати мутахассисонро бештар равандҳое, ки бо иштироки фторхлоркарбонҳо мегузаранд, ҷалб кардаанд.

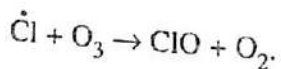


Ин пайваस्तҳо бо номи «хладонҳо» маълум мебошанд. Онҳо захарнок ё даргиранда нестанд. Онҳоро ба сифати хладагентҳо дар дастгоҳҳои хунуккунӣ истифода мебаранд. Ба таъсири гармӣ ва оксидкунандаҳо устувор мебошанд. Дар қабати поёнии атмосфера (тропосфера) қобилияти вайроншавӣ надоранд. Бинобар ин онҳо то ба

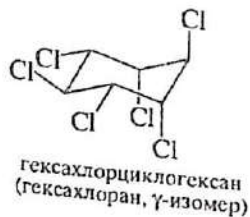
стратосфера мерасанд. Дар стратосфера бо таъсири нурҳои -УБ (ултрабунафш) фторхлоркарбонҳо ба диссоциатсияи ҳомолитикӣ дучор мешаванд:



Радикалҳои ҳосилшуда бо озон ба реаксия рафта қабати озониро нест мекунанд.

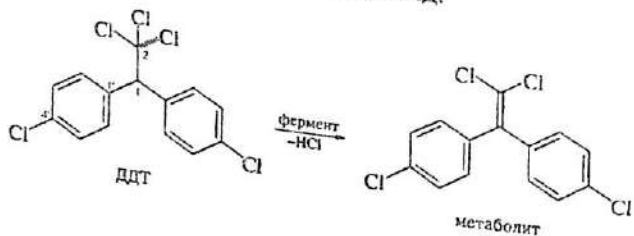


Масъалаҳои зиёди муҳити зист ба истифодабарии ҳалоген-ҳосилаҳои бензол ва ҳосилаҳои он вобастагӣ доранд. Масалан, ҳангоми дар таҳти рӯшноии ултра бунафш-УБ ҳалогенонидани бензол ҳексахлорциклохексан (ҳексахлоран) ҳосил мешаад, ки онро солҳо зиёд ба сифати

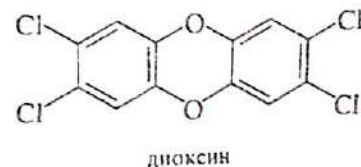


Дар солҳои охир истифодабарии ҳексахлоранро маъни қардаанд. Вай дар шароити физиологӣ устувор ва ниҳоят захарнок мебошад, қобилияти дар организм чамъ шуданро дорад, ки зарари зид дорад.

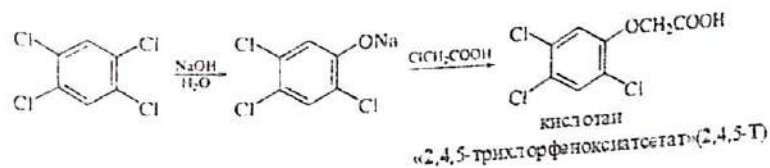
Айнан бо ҳамин сабабҳо истифодабарии 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан (ДДТ) низ маъни қарда шудааст. Онро аз хлорбензол ва трихлоратсеталдеҳид (хлорал) ҳосил мекунанд.



Ба ин қатор пайвастаҳо инчунин диоксин низ дохил мешавад.

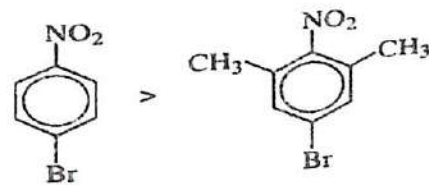


Ин номи триналии 2, 3, 7, 8 – тетраҳлор - *p*- диоксин мебошад. Кислотаи «2, 4, 5 - три-хлорфеноксиацетат» (2, 4, 5 - Т), ки ҳербисиди кавӣ мебошад амрикоӣҳо дар ҷанги Ветнам бо номи «agent orange» истифода бурдаанд.

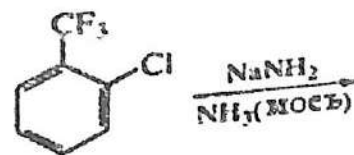


### Машқҳо барои ҳалли мустақилона

1. Қобилияти реаксионии нисбии бромаренҳои зеринро, дар реаксия бо маҳлули обии NaOH шарҳ диҳед.

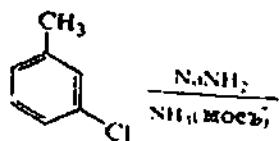


2. Реаксияи зеринро ба охир расонед ва механизми онро пешниҳод намоед.

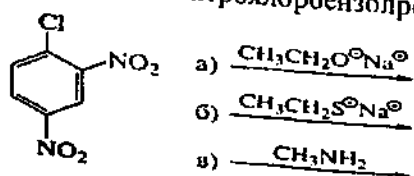


3. Ҳангоми реаксияи 2-бром-1,3-диметилбензол бо амиди натрий дар аммиаки моеъ ҷойивазкунии атоми хлор муохида намешавад. Ин натиҷаро шарҳ диҳед.

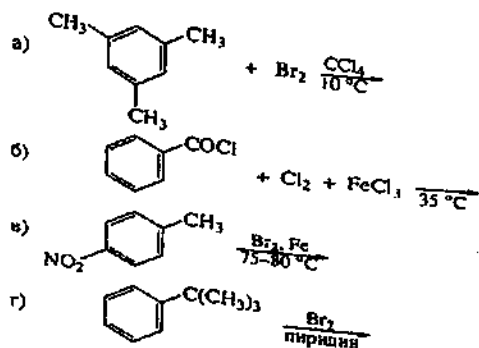
4. Реаксияро ба охир расонед



5. Реаксияҳои зерини 2,4-динитрохлорбензолро ба охир расонед.

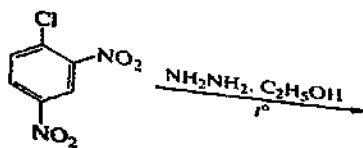


6. Реаксияҳои зеринро ба охир расонед. Маҳсулоти онҳоро номбар кунед.

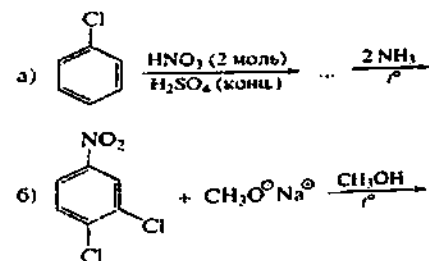


7. Усули аз толуол ҳосил кардани м-бромтолуолро пешниҳод намоед.

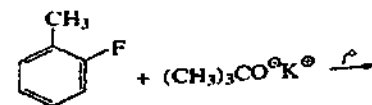
8. Реаксияи зеринро ба охир расонед. Маҳсулоти онро номбар кунед.



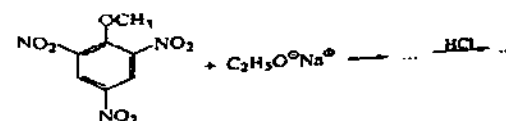
9. Реаксияҳои зеринро ба охир расонед. Маҳсулоти онҳоро номбар кунед.



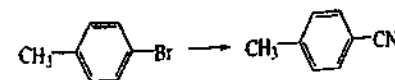
10. Реаксияи зеринро ба охир расонед. Маҳсулоти онро номбар кунед. Механизми реаксияро пешниҳод намоед. Дар назар доред, ки дар ин реаксия як маҳсулот ҳосил мешавад.



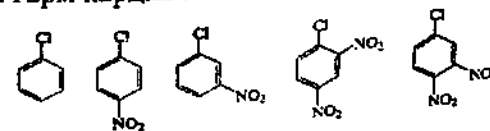
11. Реаксияҳои зеринро ба охир расонед.



12. Шароити амалӣ гардонидани табдилоти зеринро нишон диҳед.



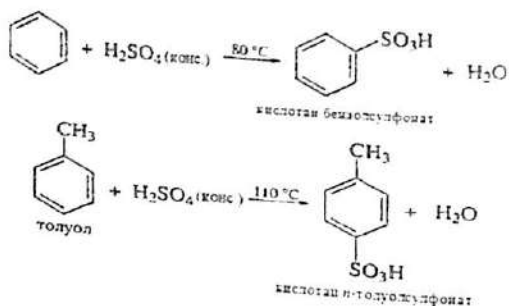
13. Қобилияти реаксионии субстратҳои зеринро бо маҳлули обии 10% NaOH хангоми гарм кардан нишон диҳед.



## БОБИ 6.

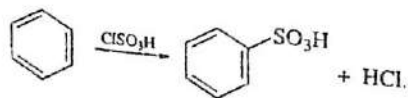
### СУЛФОКИСЛОТАҶОИ АРОМАТӢ

Дар шароити лабораторӣ сулфонидани субстрати ароматиро бо таъсири кислотаи концентрононидаи сулфат ё олеум бо дар ҳарорати 40-50 °C мегузаронанд. Дар миқёси саноатӣ бошад, реаксияро дар ҳарорати баландтар мегузаронанд. Аз муҳити реаксия оби ҳосилшударо дурр мекунанд ва бо ин васила баромади маҳсулоти реаксияро зиёд мекунанд.

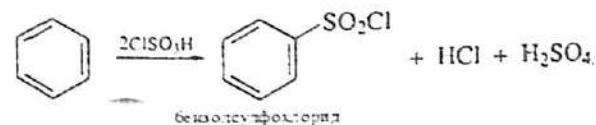


Агар реаксияи сулфонидани пайвастаҳои ароматиро бо анҳидриди кислотаи сулфат (SO<sub>3</sub>) гузаронем, аз баргардандагии он ҳалос мешавем. Анҳидридро (SO<sub>3</sub>) дар намуди озод, дар намуди маҳлули монохидрат (олеум), ё дар намуди комплекс бо диоксан ё пиридин истифода мебаранд. Дар ин ҳолатҳо маҳсулоти реаксия тоза ва бо баромади баланд ҳосил мешавад.

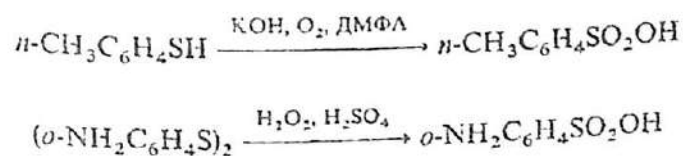
Сулфонидани пайвастаҳои ароматиро бо кислотаи хлорсулфонат низ гузаронидан мумкин мебошад.



Ин реаксияро бештар барои дар як зина ҳосил кардани бензолсулфохлорид истифода мебаранд.

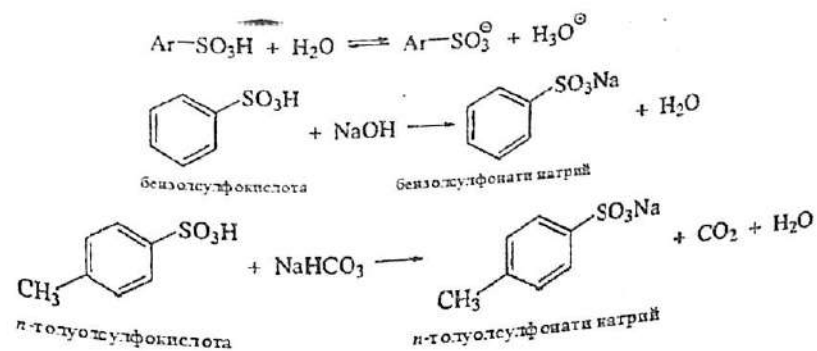


Усули дигари ҳосил кардани арилсулфокислотаҳо ин оксид кардани тиолҳо, сулфидҳо, ксантогенатҳо, тиосанатҳо ва ғайра мебошад. Ба сифати оксидкунандаҳо аз HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> оксидҳои нитроген, пероксикислотаҳо KMnO<sub>4</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> истифода мебаранд, масалан:



### 6.1. Хосиятҳои химиявӣ.

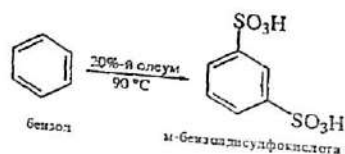
**Хосияти кислотагии сулфокислотаҳо.** Сулфокислотаҳо - нисоят кислотаҳои қавӣ буда, дараҷаи кислотагии онҳо бо кислотаҳои минералӣ муқоисашаванда мебошад. Аз ин сабаб сулфокислотаҳо ҳама ба асосҳои суст ҳам намак ҳосил мекунанд.



**Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии бензолсулфокислотаҳо.** Атоми сулфури сулфогурӯҳ дар ҳолати sp<sup>3</sup> Ҳибридизатсия буда, дорони

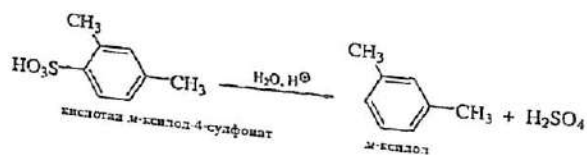
геометрия тетраэдри мебошад, яъне  $\pi$ -банҷҳои сулфогурӯҳ бо ҳалқаи бензол, тавасути эффекти мезомерӣ алоқаманди надоранд.

Сулфогурӯҳ электроаксептори қавӣ буда, эффекти  $-I$  (индуксионӣ) зоҳир мекунад. Вай ба ҷонишинҳои гурӯҳи дуюм дохил шуда, тавасути эффекти  $-I$  (индуксионӣ) зичии электронҳоро дар ҳалқаи бензол кам мекунад ва бо ҳамин васила қобилияти реаксионии ҳалқаи бензолро суст менамояд. Дар натиҷа реагентҳои электрофилий ( $SO_3$ ,  $NO_2^+$ ,  $R^+$ ,  $CH=O$ ,  $COOH$  ва дигарон) дар *мета*-ҳолати ҳалқаи бензол ҷой мегиранд.

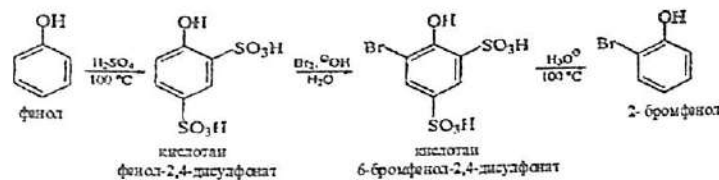


Бинобар ин реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий бо бензолсулфокислотаҳо суст мегузарад, дар натиҷаи реаксия *мета*-изомер ҳосил мешавад. Аз ҳамин сабаб ворид кардани гурӯҳи дуюми сулфон ба ҳалқаи бензол бо душворӣ мегузарад.

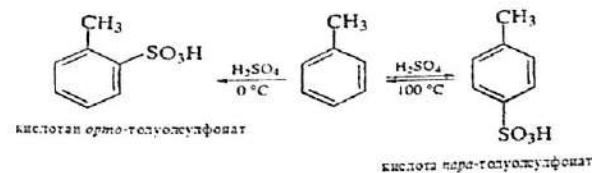
Ҳангоми сулфокислотаҳои ароматиро дар маҳлули обӣ гарм кардан ( $100-170^\circ C$ ) карбоҳидрогенҳои ароматӣ ҳосил мешаванд, яъне реаксияи десулфонидан мегузарад.



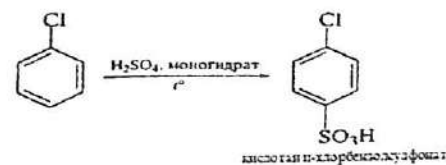
Ин хосияти сулфокислотаҳои ароматиро ҳамчун воситаи химоя барои синтези дигар ҳосилаҳо ароматӣ истифода мебаранд. Масалан, барои мисол, дар поён синтези 2-бромфенол нишон дода шудааст.



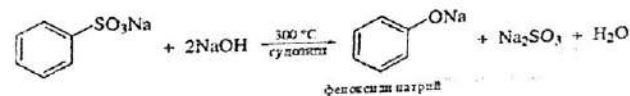
Ҳангоми сулфонидани толуол ҳосилшавии *орто*- ва *пара*-изомерҳо ба ҳарорати реаксия зич алоқаманд мебошад. Дар ҳарорати паст ( $0^\circ C$ ) бештар *орто*-изомер ҳосил мешавад, дар ҳарорати баланд бошад асосан *пара*-изомер ҳосил мешавад.



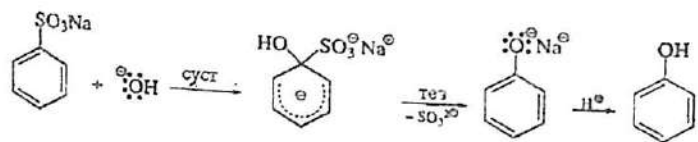
Сулфонидани хлорбензол бештар региоселективӣ мегузарад, маҳсулоти асосии реаксия кислотаи *p*-хлорбензолсулфонат мебошад.



**Реаксияи бензолсулфонатҳо бо ишқорҳо.** Ҳангоми намакҳои-*Na* кислотаи бензолсулфонатро ишқори хушк гудоҳан феноксидаи натрий ҳосил мешавад.

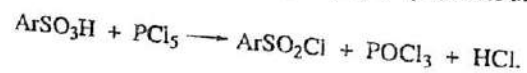


Ин реаксияро *реаксияи гудозиши ишқорӣ* меноманд. Вай тавасути механизми  $S_NAr$  гузашта, дар давраи гузариш  $\sigma$ -комплексии манфии заряднок ҳосил мекунад.

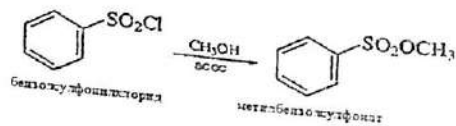


**Ҳосилаҳои сулфокислотаҳо.** Сулфокислотаҳо мисли кислотаҳои карбон, дар асоси гурӯҳи функционалиашон ҳосилаҳои дахлдор ҳосил мекунанд. Дар байни онҳо муҳимтаринашон хлоранхидридҳо, эфирҳо ва амидҳо мебошанд.

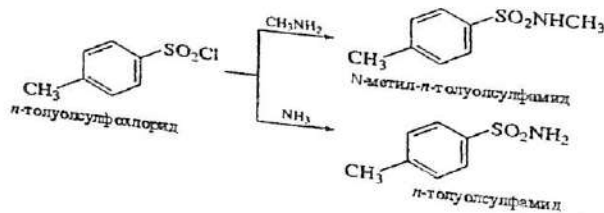
**Сулфонилхлоридҳо.** Хлоранхидриди сулфокислотаҳо **сулфонилхлоридҳо** ё **сулfoxлоридҳо** меноманд. Онҳо аз сулфокислотаҳо ё намакҳои онҳо бо таъсири хлориди фосфор (V) ҳосил мекунанд.



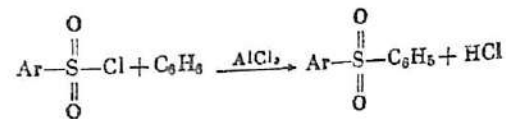
Сулфонилхлоридҳо барои ҳосил кардани дигар ҳосилаҳои сулфокислотаҳо, асосан онҳое, ки бевосита аз худ сулфокислотаҳо ҳосил карданиашон душвор аст, истифода мебаранд. Масалан, сулфонилхлоридҳо бо спиртҳо ва фенолҳо ба реаксия рафта, эфирҳои мураккаби сулфокислотаҳо ҳосил мекунанд.



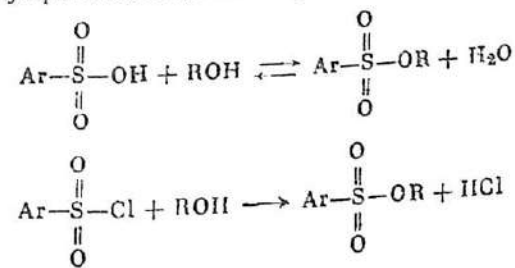
Бо аммиак сулфонилхлоридҳо амид ҳосил мекунанд.



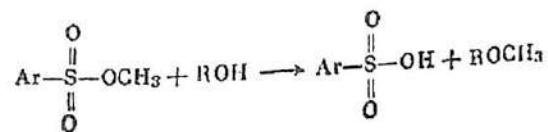
Хлоранхидриди сулфокислотаҳо дар иштироки хлориди алюминий бо карбохидрогенҳои ароматӣ ба реаксия рафта **сулfoxҳо** ҳосил мекунанд.



**Эфирҳои мураккаби сулфокислотаҳо.** Эфирҳои мураккаби сулфокислотаҳо бо реаксияи этерификасия ё бо таъсири хлоранхидриди сулфокислотаҳо бо спиртҳо ҳосил мекунанд.

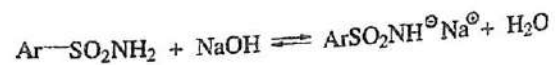


Эфирҳои мураккаби сулфокислотаҳо мисли эфирҳои мураккаби кислотаи сульфат ба сифати агентҳои алкилононанда истифода бурда мешаванд.

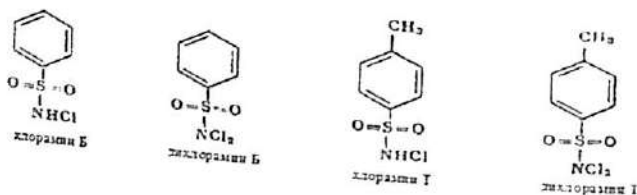


Дар ин ҷо RON метавонад спирт, фенол, кислотаи карбон бошад. Бо инусл аминҳо ҳам алкилонидан мумкин мебошад.

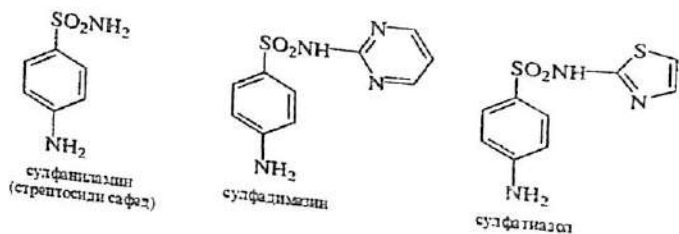
**Сулfoxамидҳо.** Амиди сулфокислотаҳо, ки онҳо **сулfoxамид**, ё **сулfoxамид** меноманд, NH-кислотаҳои қавӣ мебошанд ва дар маҳлули обии ишқорҳо бо осонӣ ҳал мешаванд.



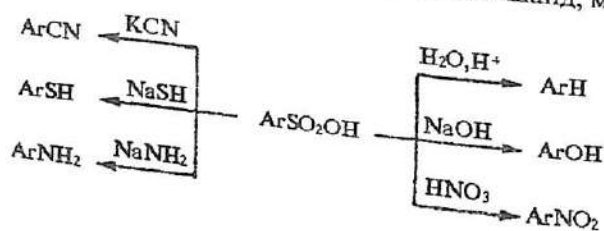
Амиди сулфокислотаҳо пайвастаҳои нейтралӣ мебошанд. Ҳангоми хлоронидан амиди сулфокислотаҳо як ё ҳарду атоми ҳидрогени аминогурӯхро бо хлор иваз мекунанд. Моддаҳои дар ин реаксияҳо ҳосилшударо *хлораминҳо* меноманд, ки онҳо ҳидролиз шуда  $\text{HOCl}$  ва сулфамиди авваларо ҳосил мекунанд. Онҳо дорои ҳосияти баланди дезинфексионӣ мебошанд.



Амидҳои сулфокислотаҳо ( $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ ) дар тиб аҳамияти калон доранд. Дар таҷриба гурӯҳи калони дорувориҳо бо номи *маодҳои сулфамидӣ* маълум мебошанд, асоси онҳо бензолсулфамид ташкил медиҳад. Баъзе аз он маводҳо дар поён оварда шудаанд.



Барои сулфокислотаҳои ароматӣ реаксияҳои ҷойивазкунии сулфогурӯҳ бо дигар гурӯҳҳои функционалӣ ҳосил мекунанд, масалан:



Сулфокислотаҳои ароматиро дар саноати истеҳсоли фенолҳо, нафтолҳо, рангубор, воситаҳои доруворӣ (асосан сулфамидҳо), зифтҳои гуногун, воситаҳои дезинфексиякунӣ (моно- ва дихлорсулфамидҳо) ҳамчун маҳсулоти нимтайёр васеъ истифода мебаранд.

### Истилоҳоти асосӣ

**Брозилатҳо**- эфирҳои *n*-бромбензолсулфокислота, ки формулаи умумиашон  $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$  мебошад.

**Мезилатҳо**- эфирҳои метансулфокислота, ки формулаи умумиашон  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OR}$  мебошад.

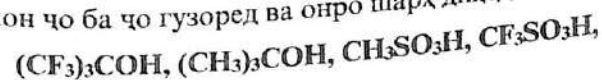
**Маводҳои сулфамидӣ**- амиди сулфокислотаҳо, ки дар онҳо атоми нитрогени амидӣ бо боқимондан ҳетеросиклӣ пайваст мебошад.

**Трифлатҳо**- эфирҳои трифторметансулфокислота, ки формулаи умумиашон  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OR}$  мебошад.

**Тозилатҳо**- эфирҳои *n*-толилсулфокислота, ки формулаи умумиашон  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$  мебошад.

### Машқҳо ва масъалаҳо барои ҳалли мустақилона

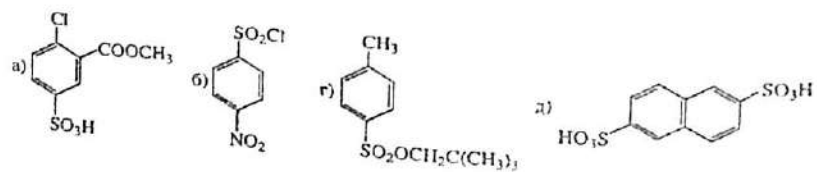
1. Пайвастаҳои зеринро бо тартиби зиёдшавии дараҷаи кислотагииашон ҷо ба ҷо гузоред ва онро шарҳ диҳед.



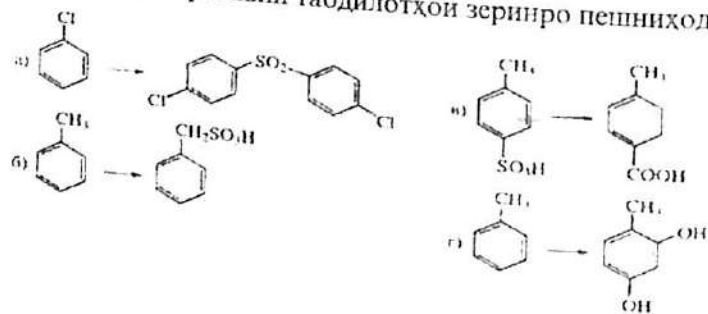
2. Барои синтези ҳосилаҳои бензол баъзан муваққатан сулфогурӯҳро ҷой карда баъд онро ҷудо мекунанд. Бо истифода аз ҳамаи усул табдилотҳои зеринро гузаронед.

- а) бензол  $\rightarrow$  *o*-бромтолуол;
- б) резорсин  $\rightarrow$  2-нитрорезорсин;
- в) фенол  $\rightarrow$  2-бромфенол

3. Пайвастаҳои зеринро бо номенклатураи ИЮПАК номгузорӣ намоед.



4. Усулҳои препаративии табдилотҳои зеринро пешниҳод намоед.



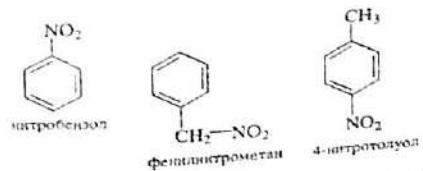
БОБИ 7.

НИТРОПАЙВАСТАҲОИ АРОМАТӢ

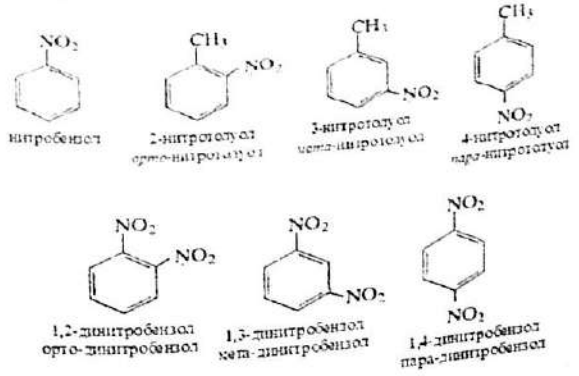
Хосилаҳои карбохидрогенҳои ароматӣ, ки дар молекулашон як ё якчанд атоми ҳидроген бо нитрогурӯҳ иваз шудаанд, *нитропайвастаҳои ароматӣ* номида мешаванд. Нитроҳосилаҳои катори бензолро ба ду гурӯҳ ҷудо кардан мумкин мебошад, ки онҳо аз ҳамдигар бо хосиятҳои худ фарқ мекунанд:

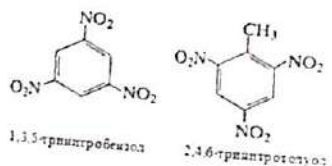
1. Нитроҳосилаҳо, ки нитрогурӯҳашон дар ҳалкаи бензол мебошад;
2. нитроҳосилаҳо, ки нитрогурӯҳашон дар занҷири паҳлӯгӣ ҷойгирмебошад.

Номенклатура. Номи нитропайвастаҳои ароматӣ аз номи карбохидроген ва пешванди *нитро-* ҳосил мешаванд.

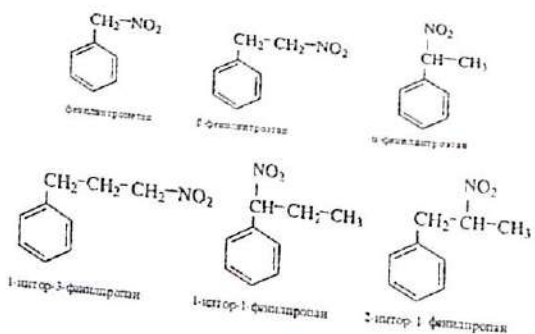


Муҳимтарин нитроҳосилаҳои ароматие, ки нитрогурӯҳашон дар ҳалкаи бензол ҷойгир мебошад:



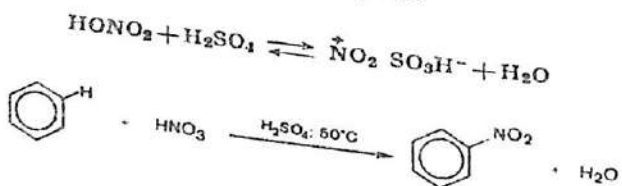


Нитроҳосилаҳое, ки нитрогурӯҳашон дар занҷири паҳлӯгӣ ҷойгир мебошад:



### 7.1. Усулҳои ҳосил кардан.

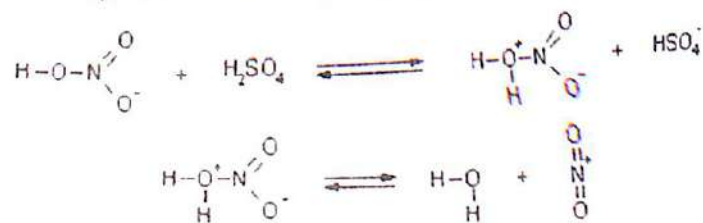
Воситаи муқарарии нитронандаи карбоҳидрогенҳои ароматӣ ин омехтаи нитронанда, яъне маҳлули кислотаи концентронидаи нитрат (60-100%) дар кислотаи концентронидаи сулфат мебошад. Дар чунин маҳлул кислотаи нитрат ҳамчун асос рафтор мекунад:



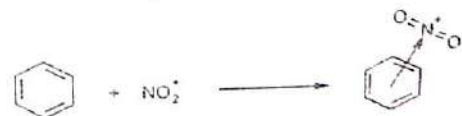
Механизми реаксия чор зинаро дарбар мегирад: зинаи аввал ин ҳосилшавии катиони нитроний; зинаи дуюм ҳосилшавии π-комплекс, зинаи сеюм ҳосилшавии σ-комплекс, зинаи чорум ҷудошавии протон ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксия мебошад.

Зинаҳои асосии механизми реаксияи нитронидан:

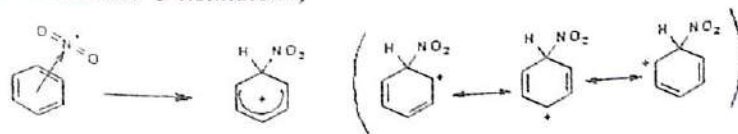
-ҳосилшавии электрофил-катиони нитроний;



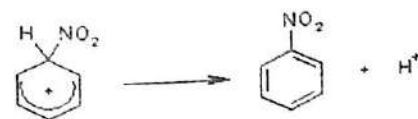
-ҳосилшавии π-комплекс;



-ҳосилшавии σ-комплекс;

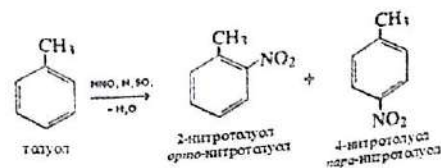


-ҷудошавии протон.

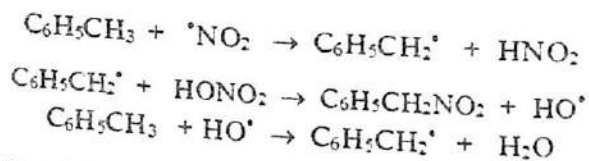


Дар ин ҷо агентҳои электрофилии нитронанда катиони нитроний мебошад. Бо ҳуди кислотаи концентронидаи нитрат, реаксия нисбатан суст мегузарад, аз ҷониби дигар кислотаи концентронидаи нитрат оксидунандаи кавӣ буда, равандҳои оксидшавиро низ ба вуҷуд меорад.

Ҳосилаҳои бензоле, ки ҷонишинҳои электронодонорӣ доранд, бо агентҳои нитронандаи нисбатан суст (омехтаи  $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ , атсетилнитрат  $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  обнок) нитронидан мешаванд.

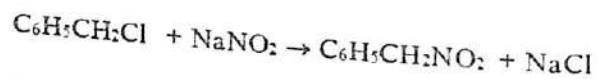


Агар ба толуол бо кислотаи нитрати обнок, дар ҳарорати баланд (100-150 °C) таъсир намоем, реаксияи электрофилий катъ мегардад ва гуруҳи метилии ҳалқаи бензол ба таври хомолитикӣ (реаксияи Конованов)

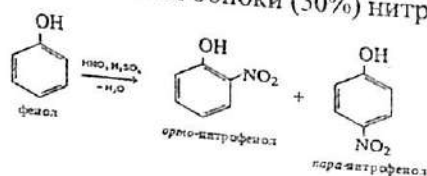


Дар чунин шароит хомологҳои бензоле, ки радикали дарозтар доранд, мисли толуол  $\alpha$ -нитропайвата ҳосил мекунанд.

$\alpha$ -Нитротолуолро аз хлориди бензил бо таъсири нитрити натрий низ ҳосил мекунанд.

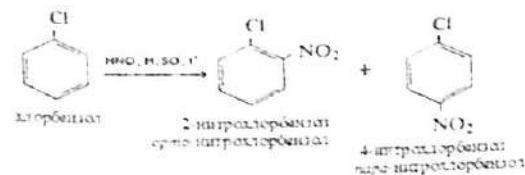
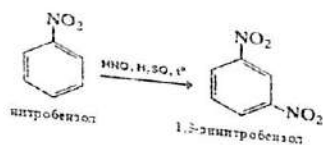


Барои ҳосил кардани мононитрофенолҳо реаксияи нитронидани фенолро бе гармкунӣ, бо кислотаи обноки (30%) нитрат мегузaronанд.



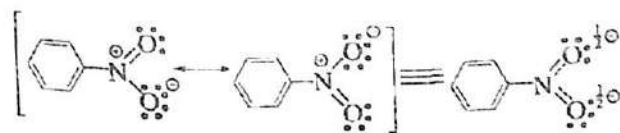
Ҳосилаҳои бензоле, ки ҷонишинҳои электроаксепторӣ доранд, дар ҳолати душвортар, бо омехтаи нитрононда (омехтаи  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) нитронидани мешаванд.

Дар поён реаксияҳои нитронидани нитробензол ва хлорбензол оварда шудаанд:

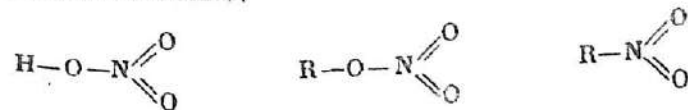


**Сохти нитробензол.** Нитрогурӯҳ яке аз электроаксепторҳои кавӣ мебошад. Чунин таъсиррасонӣ аз ҳисоби эффекти индуксионии манфӣ (-I-эффект) ва эффекти мезомерии манфӣ (-M-эффект –  $\pi$ ,  $\pi$ -алоқамандӣ) ба вуҷуд меояд. Зичии электронҳо аз ҳалқаи бензол ба тарафи нитрогурӯҳ кашида шудаанд. Ҳарду атоми оксигенҳои нитрогурӯҳ аз атоми нитроген дар якхел масофа (0,122 нм) ҷойгир мебошанд, кунҷи C-N-O ба 120° баробар аст. Дар мавриде, ки дарозии банди якҷандаи N-O баробари 0,136 нм ва дарозии банди дучандаи N=O баробари 0,115 нм мебошанд.

Якхела будани атомҳои оксигенро дар нитрогурӯҳ дар шакли резонансии зерин ифода кардан мумкин аст:

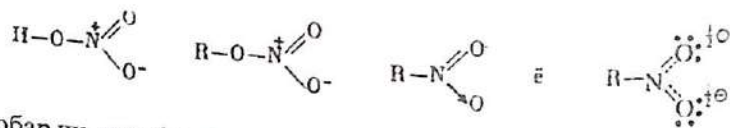


Мудати дароз олимони барои кислотаи нитрат, нитратҳо ва нитропайвастаҳо аз формулаҳои истифода мебаранд, ки дар онҳо атоми нитроген панҷковалента мебошад:

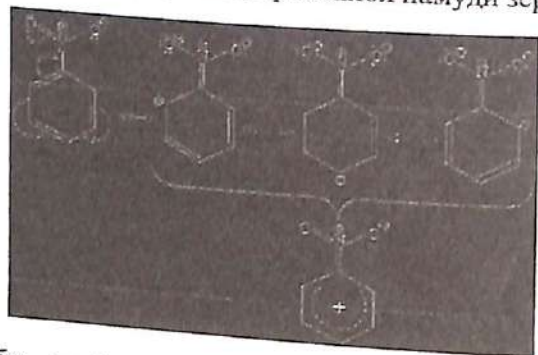


Чунин ифода кардан нодуруст мебошад, чун ки нитроген ҳамчун элементҳои даври дуюм метавонад, дар атрофии худ фақат ҳашт электронҳои беруна дошта бошад. Ҳол он ки ба панҷ банди ковалентӣ

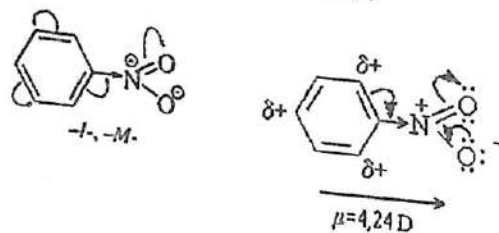
дах электрон мувофиқат мекунад. Бинобар ин тасвири дурусти формулаи ин пайвастаҳо чуниин мебошад:



Бинобар ин, мезоформулаи нитробензол намуди зерин дорад:



Аз сабаби мусбат заряднок будани атоми нитроген дар нитробензол ва аз ҷониби он зоҳир кардани эффектҳои *-I* (индуксионӣ) ва *-M* (мезомерӣ), зичии электронҳо дар *орто*- ва *пара*-ҳалқатҳои ҳалқкаи бензол ниҳоят кам мешавад. Аз ин сабаб нитрогурӯҳ ба қатори ҷониқинҳои гурӯҳи дуҷум шомил буда *электроакцептор* ва *орто*- ва *пара*-тамоҷулдиҳанда *орто*- ва *пара*-мебошад.



### 7.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Нитробензол моеъи зардҷатоби равшанин мебошад, бӯи бодомӣ талхро дорад, дар об ҳалнашаванда буда, дар ҳалқунандаи органикӣ

нағз ҳал мешавад. Ин пайвастаҳо бӯи хоси бодомӣ талхро доранд, захрнок мебошанд.

### Хосиятҳои физикии нитропайвастаҳои ароматӣ

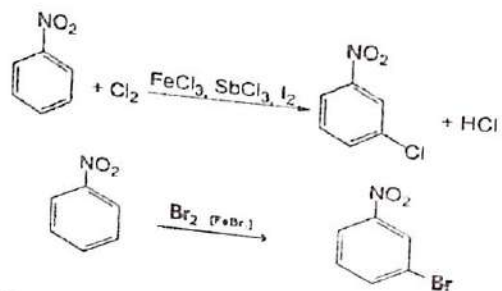
Формула	Ном	Хар. гул.	Хар. ҷӯш. °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Мом. диполӣ D
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Нитробензол	5,7	210,9	1,2030	1,5229	3,9
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	Динитробензол					
	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	118	319	1,565 (17°C)	-	5,98
	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	39,57	302,8	1,5710 (°C)	-	3,78
	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	173,5	299	1,625	-	0,00
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	Тринитробензол					
	1,3,5-	61,0	-	1,688	-	-
	1,2,3-	127,5	-	-	-	0,8
	1,2,4-	61,0	-	-	-	-
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$	Нитротрибензол					
	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	-41	222,3	1,1630	1,5474	3,69-4,22
	( $\beta$ -форма)	-10,6	-	-	-	-
	( $\alpha$ -форма)	+13,5	231,0	1,1571	1,5475	4,17
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_4$	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_4$	51,3	238,0	1,1286	1,5346	4,44
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_5$	2,4-динитротрибензол	70,5	300	1,521 (15°C)	1,662	4,33-26 (°C)
$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_6$	2,4,6-тринитротрибензол	30,7	240	1,654	-	1,15 (25°C)
	Нитрогексабензол					
	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_6$	32,5	245,7	1,369 (22°C)	-	4,33
	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_6$	44,4	235,5	1,534	-	3,40
	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_6$	83,5	242	1,520 (18°C)	-	2,57
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	Нитробромбензол					
	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Br})$	42,0	261	1,624 (80°C)	-	4,20
	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Br})$	56,0	256,5	1,7036	1,5979	3,41
	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{Br})$	127,0	256,0	1,934 (22°C)	-	2,65
$\text{IC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	Нитроидбензол					
	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{I})$	49,4	290,0	1,810 (16°C)	-	3,92 (22°C)
	<i>m</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{I})$	56,0	280,0	1,804 (16°C)	-	3,43 (22°C)
	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{I})$	171,5	285,1	1,809 (15°C)	-	3,04 (22°C)

### 7.3. Хосиятҳои химиявӣ.

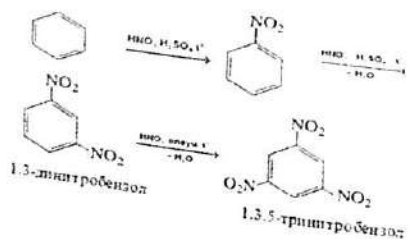
Барои нитропайвастаҳои бензол, асосан ду навъи реаксияҳо хос мебошанд, реаксияҳои ки бо ҳалқкаи бензол мегузаранд ва реаксияҳои ки бо нитрогурӯҳ мегузаранд. Барои ҳалқкаи бензол асосан, реаксияҳои ҷойивазкунӣ хос мебошанд ва муҳимтарини онҳо реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий мебошанд.

**Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий.** Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилий (халогенонидан, нитронидан, сулфонидан) бо нитробензол нисбат ба бензол душвортар ва дар *мета*-ҳолат мегузаранд, чунки нитрогурӯҳ тамоюдиҳандаи гурӯҳи дуҷум –электроноаксептор мебошад.

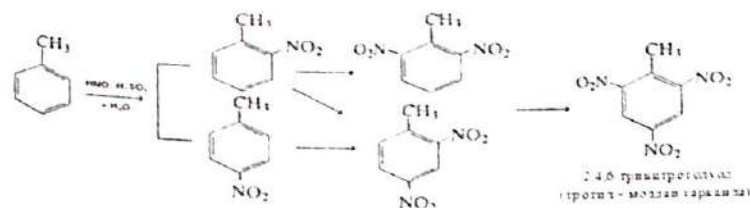
**Ҳалогенонидани нитробензол** бо душворӣ мегузарад, дар саноат хлоронидани нитробензолро бо усули каталитикӣ дар ҳарорати баланд мегузаронанд. Ба сифати катализатор аз  $FeCl_3$  ё  $SbCl_5$  истифода мекунанд.



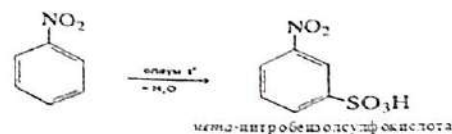
**Нитронидани нитробензол.** Нитронайвастаҳоеро, ки дар онҳо нитрогурӯҳ бо радикали ароматӣ пайаст мебошад, онҳоро хангоми нитронидан бо маҳлули кислотаи концентронидани нитрат ва кислотаи концентронидани сульфат, ки «омехтаи нитронанда» меноманд, ҳосил мекунанд. Реаксия бо механизми ҷойивазкунии электрофилий ( $S_E$ ) мегузарад. Барои ҳосил кардани 1,3-динитробензол ҳарорати реаксияро то  $100^\circ C$  зиёд кардан лозимеояд. 1, 3, 5 -Тринитробензолро бошад, хангоми ҷӯшонидани омехтаи реаксионӣ ва ба ҷои кислотаи сульфат истифода бурдани олеум ҳосил мекунанд:



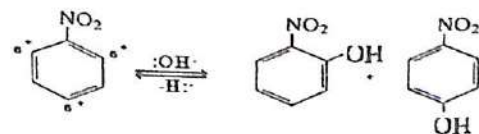
Реаксия нитронидани ҳомологҳои бензол бошанд, бо осонӣ дар шароити муқарарӣ мегузаранд. Масалан, толуол нисбат ба бензол 24 маротиба тезтар нитронидани мешавад:



**Сулфонидани нитробензол.** Нитробензол сулфокислотаро метавонем бо роҳи сулфонидани нитробензол ё бо роҳи нитронидани бензолсулфокислота ҳосил намоем. Сулфонидани нитробензолро бо олеуми 20-65% дар ҳарорати  $60 - 110^\circ C$  мегузаронанд. Дар ин ҳолат маҳсулоти асосии реаксия *мета*-нитробензолсулфокислота (98%) мебошад.

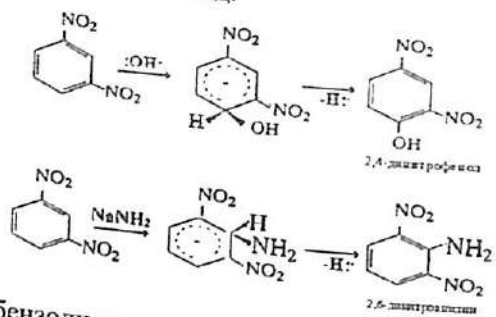


**Реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилий.** Дар реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилий ( $S_{N2}$  аром) нитрогурӯҳ нуклеофилро ба *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо мефиристонанд. Масалан, хангоми ғудохтани нитробензол бо ишқори калий (KOH) дар ҳарорати  $100^\circ C$  *орто*- ва *пара*-нитрофенолҳо ҳосил мешаванд:

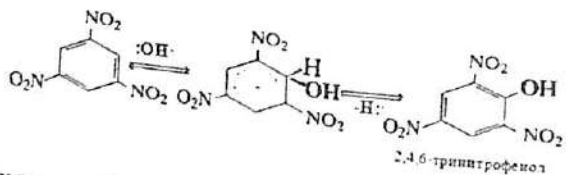


Мавҷуд будани ду ё се нитрогурӯҳ дар ҳалқаи бензол ҷойивазкунии нуклеофилийро осонтар мегардонанд, махсусан хангоми

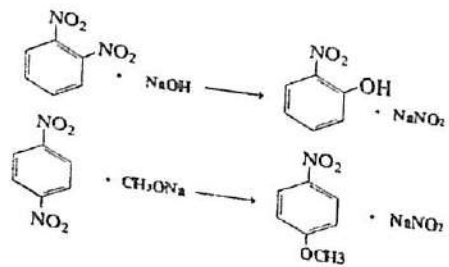
нисбати якдигар дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо ҷойгир онҳо. Масалан, ҳангоми таъсир кардани *мета*-динитробензол бо ишқор ё амиди натрий ҷойивазкунии яке аз атомҳои ҳидрогени дар *орто*- ё *пара*-ҳолатҳо буда, бо гурӯҳи OH ё NH<sub>2</sub> ба амал меояд:



Тринитробензоли симметрии бо ишқор ба реаксия рафта кислотаи пикрат (2,4,6-тринитрофенол) ҳосил мекунад.



**Реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилии нитрогурӯҳ.** Агар нитрогурӯҳҳо нисбат ба якдигар дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо ҷойгир шуда бошанд, онҳо ҳамдигарро фаъол менамоянд ва имконияти ба таври нуклеофилии ҷойивазкунии яке аз нитрогурӯҳҳо бо ҷудошавии нитрит-ион ба миён меояд:

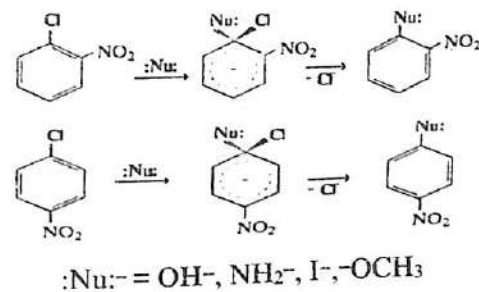


Ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген ва дигар гурӯҳҳо дар нитропайвастаҳои ароматӣ буда, Нитрогурӯҳи дар ҳалқаи бензол буда,

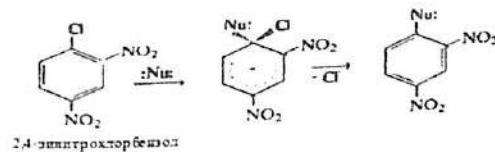
қобилияти ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген ва дигар гурӯҳҳо (-OH, -OR, -NR<sub>2</sub> ва ғайра)-ро, ки нисбат ба он дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо ҷойгир мебошанд, зиёд мекунад.

Дар ин реаксия нақши нитрогурӯҳ на танҳо дар ба вуҷуд овардани заряди мусбат дар атоми карбони бо гурӯҳи ивазшаванда пайваст буда, мебошад. Балки нитрогурӯҳ қобилияти делокализатсия кардани заряди манфиро низ дорад, ки бо ин васила  $\sigma$ -комплексҳои манфи зарядноки ҳосилшударо устувор мегардонад.

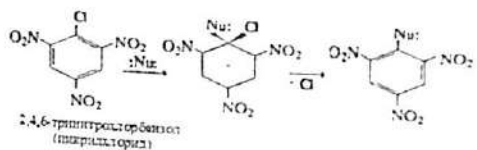
Масалан, атоми ҳалогени дар *орто*- ва *пара*-нитрохлорбензолҳо буда аз таъсири нитрогурӯҳ бо осонӣ бо нуклеофилҳо ҷой иваз мекунад:



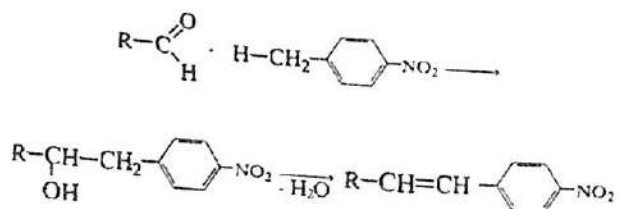
Мавҷуд будани ду ё се нитрогурӯҳ дар ҳалқаи бензол ҷойивазкунии нуклеофилиро осонтар мегардонанд, махсусан ҳангоми нисбати гурӯҳи ҷойивазкунанда дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳо будани онҳо:



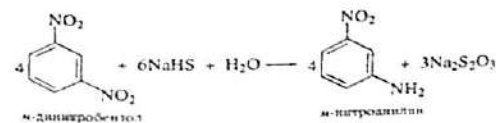
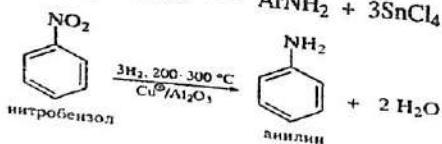
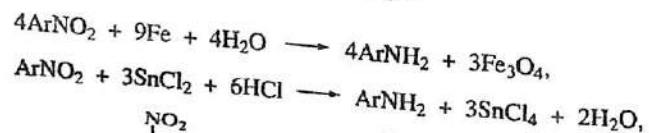
Атоми хлор дар 2,4,6-тринитрохлорбензол (хлориди пикрил) осонтар мегузарад:



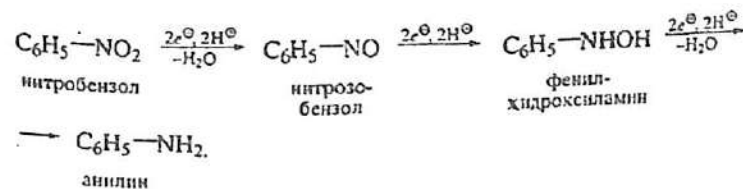
**Реаксияи радикалҳои алкили дар ҳалқи бензол буда.** Агар дар молекулаи алкилнитропайвастаи ароматӣ нитрогурӯҳ нисбат ба радикали алкилӣ дар *орто*- ва *пара*- ҳолатҳо ҷойгир шуда бошад, вай ба атомҳои ҳидрогени дар  $\alpha$ -ҳолати радикалҳои алкилӣ буда таъсир расонида, қобилияти реаксионии онҳоро зиёд мекунад. Масалан, дар *пара*-нитротолуол атомҳои ҳидрогени гурӯҳи метил аз таъсири нитрогурӯҳ серҳаракат мешаванд. Дар натиҷа *пара*-нитротолуол бо алдеҳидҳо ба реаксияи конденсатсия дохил мешавад:



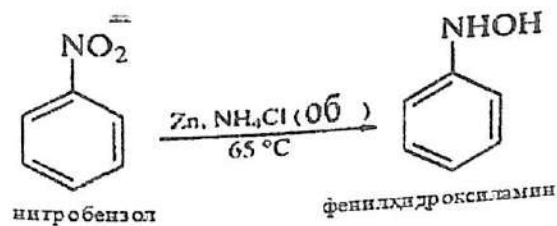
**Реаксияи барқароркунии нитропайвастаҳо.** Барқароркунии нитроаренҳо яке аз реаксияҳои маъмултарин мебошад. Ин реаксияро, аз он ҷумла, дар истеҳсолот ҳам, бо таъсири барқароркунадаҳои гуногун мегузаронанд: бо металлҳо ва намакҳои металлҳо дар иштироки кислотаҳо, бо ҳидроген дар шароити катализи ҳетерогенӣ, бо сулфиди металлҳо, бо метали руҳ дар муҳити ишқорӣ.



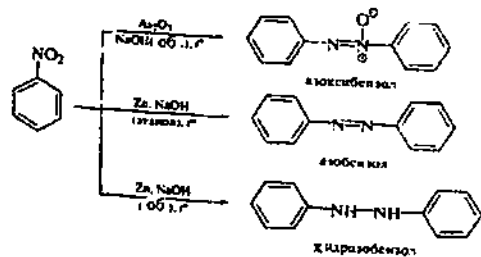
Дар ҳамаи реаксияҳо раанди барқароркунии нитропайвастаҳо бо додани электрон аз барқароркунада ба молекулаи нитропайвастагӣ сар мешавад. Дар поён маҳсулотҳое, ки хангоми барқарор кардани нитробензол бо тарошаҳои метали руҳ дар муҳити нейтралӣ ва ё ишқорӣ ҳосил мешаванд, пайдарҳам оварда шудаанд.



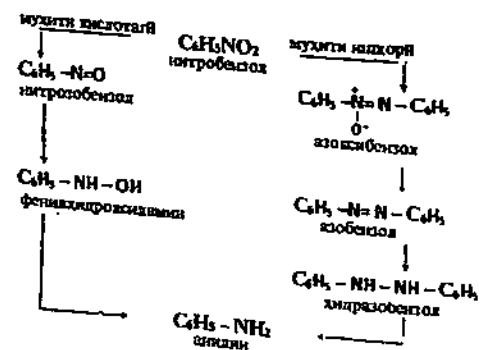
Бори аввал нитробензолро то анилин бо таъсири сулфиди аммоний соли 1842 олими рус Н.Н. Зинин барқарор карда буд. Ин реаксияи барқароркунии нитробензол бо номи **реаксияи Зинин** маълум аст. Дар муҳити нейтралӣ реаксияро дар зинаи ҳосилшавии фенилгидроксиламин нигоҳ доштан мумкин мебошад.



Ҳангоми барқароркунии нитробензол дар муҳити ишқорӣ ҳосилаҳои **азобензол** ҳосил мешаванд.



Ҳар як моддаи ҳосилшуда, дар муҳити кислотагӣ бо осонӣ то дараҷаи **анилин** барқарор мешавад.



Намоиядаҳои муҳимтарини нитропайвастаҳои ароматӣ.

**Нитробензол.** Дар натиҷаи нитронидани бензол бо омехтаи нитронанда ҳосил мекунанд. Рангаш сабзи зардҷатоб, ҳар. чӯш.  $210,8^{\circ}\text{C}$ , дар об камҳалшаванда, дар ҳалқунандаҳои органикӣ ҳал мешавад. Дар истеҳсоли анилин, хинолин ва ҳамчун ҳалқунанда истифода мебаранд.

**2,4,6-Тринитротолуол (тротил).** Ҳангоми нитронидани толуол ҳосил мекунанд. Моддаи кристаллии зардҷатоб, ҳар. гуд.  $80,8^{\circ}\text{C}$ , дар об ҳал намешавад, дар бензол ва атсетон ҳал мешавад. Ҳамчун моддаи тарканда истифода мебаранд.

**2,4,6-Тринитрофенол (кислотаи пикрат).** Ҳангоми нитронидани фенол ҳосил мекунанд. Моддаи кристаллии зардҷатоб, ҳар. гуд.  $122^{\circ}\text{C}$ , дар об ва ҳалқунандаҳои органикӣ, ҳал мешавад. Ҳамчун моддаи

тарканда истифода мебаранд. Дар саноати рангубор ва ҳамчунмоддаи тарканда истифода бурда мешавад.

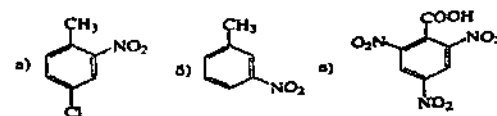
### Мафҳумҳои асосӣ

**Реаксияи Зинин-** Реаксияи барқароркунии нитропайвастаҳои ароматӣ то дараҷаи аминҳо бо таъсири сулфиди аммоний. Бо ин реаксия бори аввал анилин, 2-нафтиламин, кислотаи *m*-аминобензоат ҳосил карда буданд.

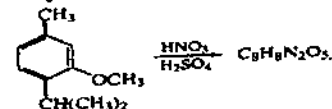
**Нитропайвастаҳо-** ҳосилаҳои карбоҳидрогенҳо, ки дар онҳо як ё якчанд атоми ҳидроген бо нитрогурӯҳ иваз шудаанд.

### Матнҳо барои ҳалли мушқилона

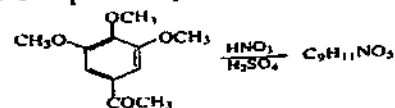
1. Пайвастаҳои зеринро бо номенклатураи ИЮПАК номгузори намоед.



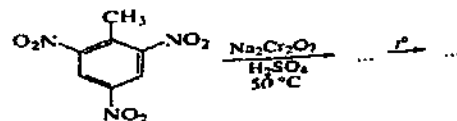
2. Сохти маҳсулоти реаксияро муайян намоед.



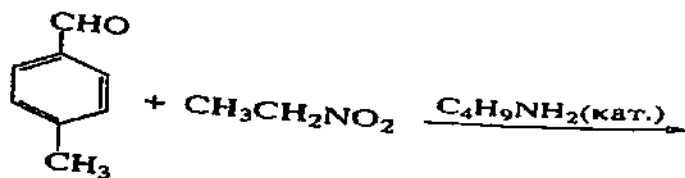
3. Сохти маҳсулоти реаксияро муайян намоед.



4. Табаддулоти зеринро ба охир расонед.



5. Табаддулоти зеринро ба охир расонед.



6. Маҳсулотҳои аз *m*-нитротолуол бо реаксияҳои дар поён овардашуда ҳосил мешаванд, номбар намоед.

- а) Zn, NaOH-EtOH;
- б) Fe, NH<sub>4</sub>Cl (об);
- в) Zn, NaOH (об);

- г) H<sub>2</sub>/Pt;
- д) SnCl<sub>2</sub>, HCl;
- е) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH (об).

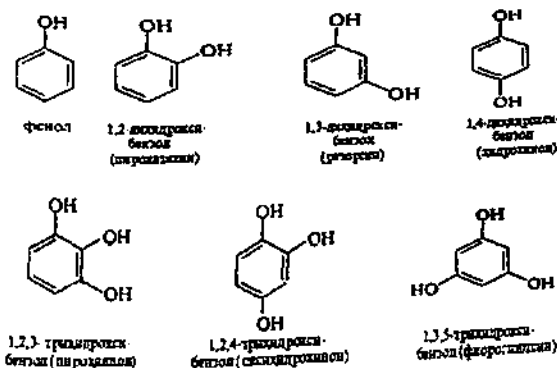
## БОБИ 8.

### ФЕНОЛҲО ВА СПИРТҲОИ АРОМАТӢ

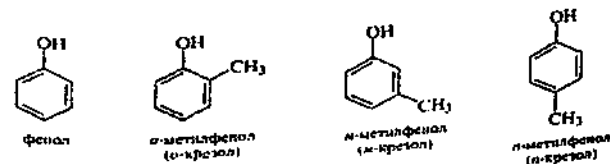
Карбохидрогенҳои ароматӣ монанди карбохидрогенҳои силсилашон қупод пайвастаҳои хидроксилӣ ҳосил карда метавонанд.

Пайвастаҳое, ки дар онҳо гурӯҳҳои хидроксил бо ҳалқаи ароматӣ бевосита пайваст мешаванд, фенолҳо номида мешаванд.

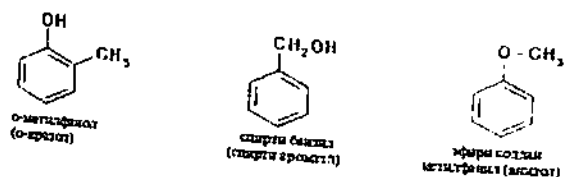
Классификатсия ва номенклатура. Номи таърихӣ «фенол» дар номенклатураи ИЮПАК низ қабул шудааст. Вобаста ба миқдори гурӯҳҳои хидроксил фенолҳо *яктома*, *дуатома*, *сеатома* ва *бисёратома* мешаванд. Дар поён мисоли онҳо оварда шудааст:



Дар толуол (метилбензол), агар гурӯҳи хидроксилро дар ҳалқаи бензол ҷойгир намоем фенолҳое ҳосил мешаванд, ки бо номи *крезолҳо* машҳуранд.



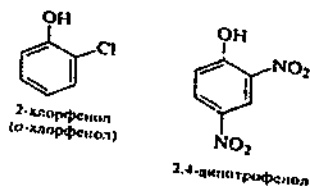
Барои фенолҳо бағайр аз изомерия вобаста ба мавқеи гурӯҳи гидроксил (-OH) дар ҳалқаи бензол, инчунин изомерияи байнисинфӣ низ ҳос мебошад.



*Карбохидрогенҳои ароматие, ки дар занҷири паҳлӯиашон гурӯҳи гидроксил доранд, спиртҳои ароматӣ номида мешаванд.*

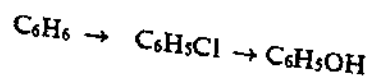
Спиртҳои ароматӣ бо бисёр ҳосиятҳои химиявӣ худ ба спиртҳои яқатомаи сер монанд мебошанд.

Фенолҳое, ки соҳти мураккаб доранд, ҳамчун ҳосилаҳои фенол ҳонда мешаванд.



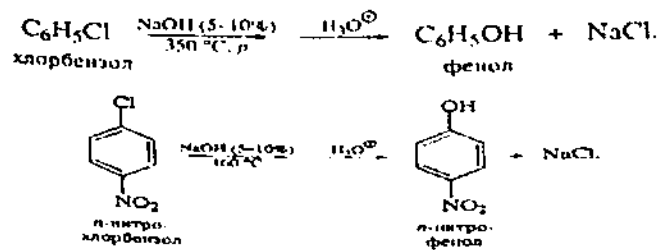
### 8.1. Усулҳои ҳосил кардан.

Яке аз манбаъҳои истеҳсоли фенол - ин зифти ангиштсанг мебошад. Аммо ин манбаъ талаботи истеҳсолотро ба фенол қонеъ карда наметавонад. Бинобар ин миқдори зиёди фенолро бо усулҳои синтезӣ аз бензол ҳосил менамоянд. Яке аз чунин усулҳо бо равиши зерин ба ҷо оварда мешавад:

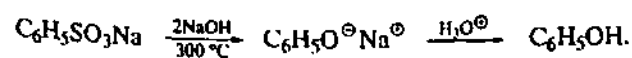


*Ҷойивазкунии ҳалоген дар ҳалогенаренҳо.* Атоми ҳалоген дар ҳалқаи бензол, нисбат ба ҳалогенҳои дар карбохидрогенҳои сер буда, устуворгар пайваст мебошад. Бинобар ин барои бо гурӯҳи гидроксил иваз кардани он шароити душвортар лозим аст. Агар дар ҳалқаи

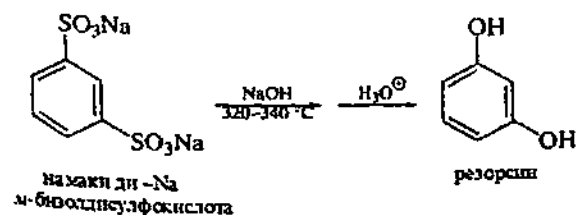
бензоли ҳалогенаренҳо қонишини электроакцепторӣ мавҷуд бошад, реаксия дар ҳарорати пасттар мегузарал



*Реаксияи гудозиши ишқорӣ.* Ин реаксия яке аз усулҳои қадимаи саноатӣ ба ҳисоб меравад. Ин раванд бори аввал соли 1890 дар Германия ба роҳ монда шуда буд, ки то ҳол истифода бурда мешавад. Реаксияи гудозиши ишқориро дар натиҷаи гудозиши намакҳои натрийгии сулфокислотаҳо ва ишқор мегузаронанд.



Реаксия бо мханизми ҷойивакунии нуклеофилии ароматӣ, яъне бо мханизми пайвастшавию-ҷудошавӣ мегузарал. Бо ин усул фенолҳои бисёратомаҳо низ ҳосил мекунанд.



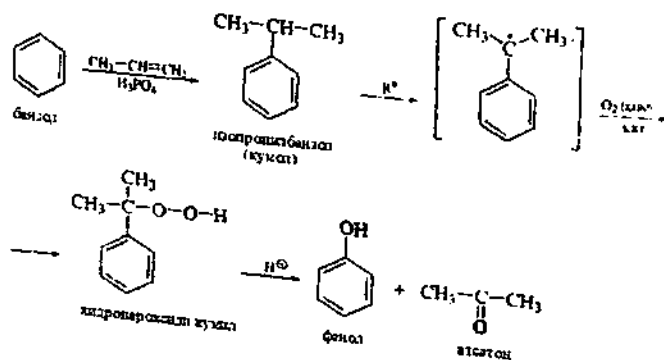
*Оксидкунии изопропилбензол (методи кумолӣ).* Ин усули арзонтарини аз бензол ҳосил кардани фенол мебошад. Барои ин усул ҳосил кардани фенол моддаҳои нисбатан арзонбаҳо - бензол ва пропилен истифода мешаванд. Аз тарафи дигар дар ин раванд моддаи муҳимми дигар - атсетон низ ҳосил мешавад. Дар замони ҳозира, дар

тамоми ҷаҳон фенол ва ацетон асосан бо ин усул истеҳсол карда мешаванд.

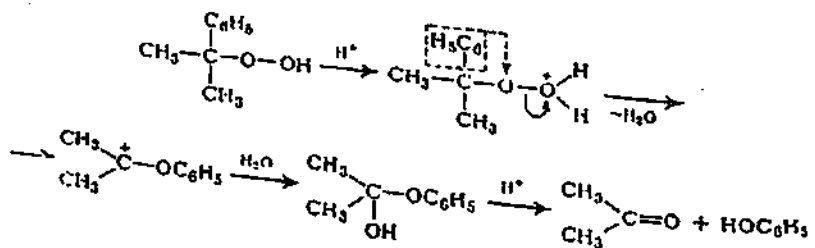
Усули кумолӣ яке аз усулҳои асосии истеҳсоли саноатии фенол ба ҳисоб меравад. Моддаи аввала дар ин раванд кумол мебошад, ки дар натиҷаи алкилонидани бензол бо пропилен ҳосил мекунанд. Оксидкунии кумолро бо оксигени ҳаво дар иштироки намакҳои кобальт мегузаронанд. Механизми реаксия радикалӣ мебошад. Реаксия аз оксидшавии банди α-С-Н бо ҳосилшавии радикали бензилӣ сар мешавад.

Маҳсулоти охираи оксидшавӣ ҳосилшавии гидропероксиди кумол мебошад, ки аз таъсири маҳлули обии кислотаи сулфат ба фенол ва ацетон мубадал мешавад.

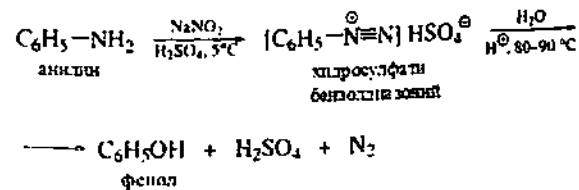
Ин равандро ҷунун тасвир кардан мумкин аст:



Механизми мубадалшавии гидропероксид ба фенол ва ацетон зинаҳои зеринро дарбар мегирад:



Аз намакҳои аренидазоний. Ҳангоми гарм кардани намакҳои аренидазоний бо кислотаи обнокӣ сулфат онҳо ҳидролиз шуда, сипас ба фенол табдил меёбанд.



### 8.2. Хосиятҳои физикӣ.

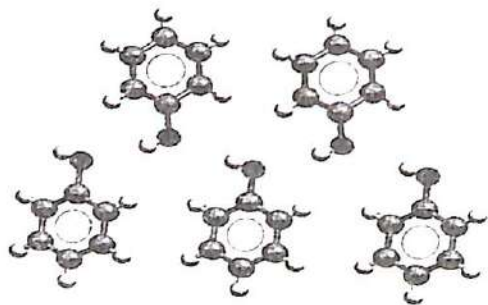
Фенол моддаи беранги булӯрӣ буда, бӯи махсус дорад. Аз сабаби дар ҳаво қисман оксид шудани рангаш гулобӣ мебошад. Дар оби хунок суст ва дар оби гарм (70°С) хуб ҳалшаванда мебошад. Хосиятҳои физикӣ баъзе ҳосилаҳои фенол дар ҷадвали 31 оварда шудааст.

Ҷадвали 6.

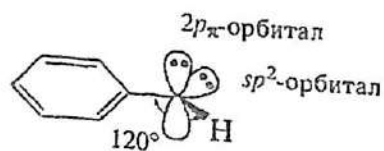
Хосиятҳои физикӣ баъзе ҳосилаҳои фенол

Пайвастаҳо	Формула	Ҳар. гул., °С	Ҳар. ҷуш., °С	Ҳалшавандагӣ дар 100 г H <sub>2</sub> O
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	43	182	9,3
2-Метилфенол	o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	30	191	2,5
3-Метилфенол	m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	11	201	2,6
4-Метилфенол	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	35,5	201	2,3
2-Хлорфенол	o-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	8	176	2,8
3-Хлорфенол	m-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	33	214	2,6
4-Хлорфенол	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	43	220	2,7
2-Нитрофенол	o-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	45	217	0,2
3-Нитрофенол	m-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	96	-	1,4
4-Нитрофенол	p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	114	-	1,7
2,4,6-Тринитрофенол	(O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> OH	122	-	1,4

Дар фенолҳо атомҳои гидрогени гуруҳи ҳидроксил бо атомҳои оксигени гуруҳи ҳидроксиди молекулаи дигар бандиши гидрогенӣ ҳосил мекунанд.



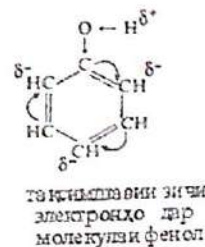
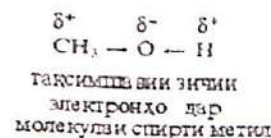
Сохти электронии фенол. Сохти молекулаи фенол. Молекулаи фенол сохти моил дорад. Атоми оксиген, ки гӯё дар ҳолати  $sp^3$ -ҳибридизатсия бошад, барои гузаштан ба ҳолати  $sp^2$ -ҳибридизатсияи орбиталҳои атомиро аз сар мегузаронад. Аз ҳамин сабаб кунҷи C-O-H дар молекулаи фенол ба  $120^\circ$  баробар буда, як ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи атоми оксиген ( $2p_\pi$ ) нисбат ба сатҳи ҳалқаи бензол перпендикуляр қарор гирифта бо  $\pi$ -орбиталҳои он самаранок пӯшида шудаанд. Ҷуфти дуҷуми электронҳои тақсимнашудаи атоми оксиген ба сатҳи ҳалқаи бензол равона шуда, орбитали  $sp^2$ -ҳибридириро ишғол кардааст.



Аз сабаби он, ки дар молекулаи фенол як ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи атоми оксиген бо  $\pi$ -орбиталҳои ҳалқаи бензол пӯшида шудаанд (алоқамандии  $p_\pi-\pi$ ), дар *орто*- ва *пара*-ҳолатҳои ҳалқаи бензол зичии электронҳо зиёд мешавад.

Агар фикран аз молекулаи фенол гурӯҳи гидроксилро ҷудо кунем, он гоҳ гурӯҳи атомҳои боқӣ мемонад ( $C_6H_5^-$ ), ки онро радикали фенил меноманд. Бархилофи радикалҳои карбоҳидрогенҳои сер ( $CH_3^-$ ,

$C_2H_5^-$  ва ғайра), радикали фенил ( $C_6H_5^-$ ) қобилияти ба тарафи худ кашидани электронҳои атоми оксигени гурӯҳи гидроксилро дорад. Ин боиси он мегардад, ки банди ковалентии байни атомҳои оксигену ҳидроген кутбнок шавад ва дар натиҷа қобилияти реаксионии атоми ҳидрогени гурӯҳи гидроксил нисбат ба спиртҳо зиёд гардад.



Аз тарафи дигар, электронҳои атоми оксиген, ки ба тарафи ҳалқаи бензол кашаида шудаанд, зичии абрҳои электрониро дар ҳалқаи бензол хусусан дар мавқеаҳои *орто*- ва *пара*- зиёд мекунад.

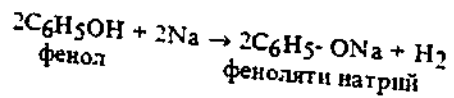
Хулоса, таъсири байниҳамдигарии ҳалқаи бензол ва гурӯҳи гидроксил ба зиёдшавии дараҷаи заряди мусбат дар атоми ҳидрогени гурӯҳи гидроксил ва зиёдшавии зичии абрҳои электронӣ дар ҳалқаи бензол оварда мерасонад. Дар натиҷа қобилияти реаксионии ҳалқаи фенол аз бензол ва гурӯҳи гидроксилҳои фенол аз гидроксилҳои спиртҳо фарқ мекунад.

### 8.3. Хосиятҳои химиявӣ.

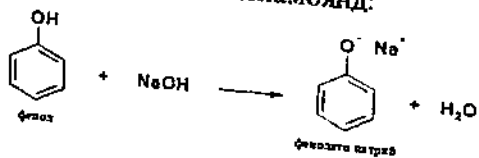
Барои фенол ду гурӯҳи реаксияҳои химиявӣ хос мебошанд. Ба қатори якум реаксияҳои дохил мешаванд, ки дар онҳо гурӯҳи гидроксилҳои молекулаи фенол иштирок мекунад. Ба қатори *дуҷум* бошад реаксияҳои мансубанд, ки дар онҳо ҳалқаи бензоли молекулаи фенол иштирок дорад. Чуноне, ки аз сохти молекулаи фенол ба мо маълум аст, аз сабаби таъсири байниҳамдигарии ҳалқаи бензол ва гурӯҳи

гидроксил қобилияти реаксионии онҳо нисбат ба гурӯҳи гидроксيلي спиртҳо ва худ бензол фарқ мекунад.

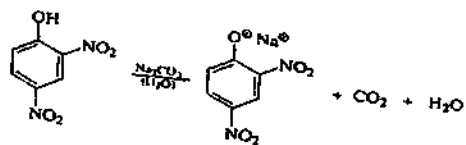
**Хосияти кислотагӣ.** Хосиятҳои химиявии гурӯҳи гидроксيلي молекулаи фенол ба спиртҳои якатома як андоза монандӣ дорад. Масалан, фенолҳо метавонанд бо металлҳои фаъол ба реаксия дохил шуда, мисли спиртҳо ҷойи атоми водороди гурӯҳи гидроксилро иваз намоянд:



Вале фенолҳо бар хилофи спиртҳои якатома бо ниқорҳо ҳам ба реаксия дохил шуда фенолят ҳосил менамоянд:



Бояд қайд кард, ки бар хилофи кислотаҳои карбон фенол ҳамчун кислота бо карбонати натрий ба реаксия намеравад, вале 2,4-динитрофенол ва кислотаи пикрат бо карбонати натрий ба реаксия рафта фенолят ҳосил мекунад.

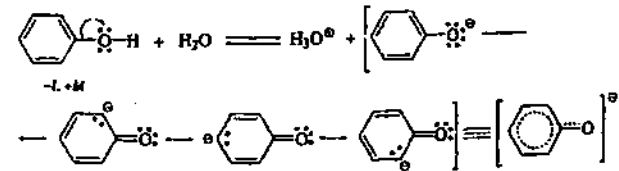


Ин реаксияҳо аз он шаҳодат медиҳанд, ки дараҷаи кислотагии фенол нисбат ба спиртҳо ва об зиёдтар аст, бинобар ин фенолро кислотаи карболат ҳам меноманд.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HCl}$
$pK_a$ 15,9	15,70	9,98	7,0	4,76	-7,0

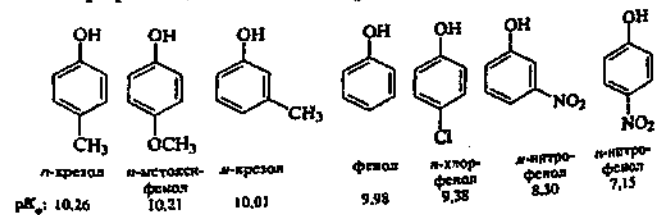
Зиёд будани дараҷаи кислотагии фенолҳо нисбат ба спиртҳо дар утувор будани сохти резонансии феноксид-ион мебинанд.

Дараҷаи кислотагии фенол ба табиати ҷонишинҳои дар ҳалқаи бензол буда, зич алоқаманд мебошад. Ҷонишинҳои электродонорӣ

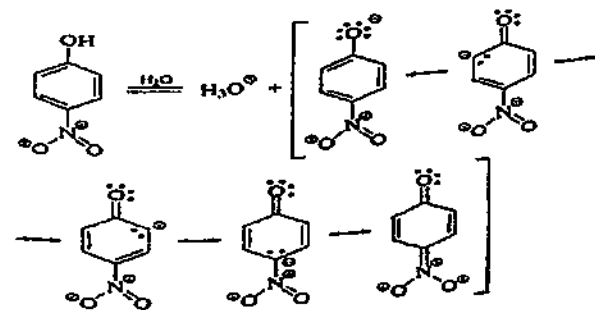


дараҷаи кислотагии фенолро суст мекунад, ҷонишинҳои электроакцепторӣ бошанд, дараҷаи кислотагии фенолро зиёд мекунад.

Дар поён як қатор фенолҳо бо қимати  $pK_a$  оарда шудаанд:



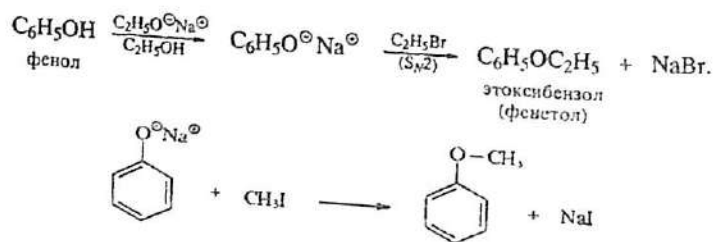
Дар *н*-ҳолати ҳалқаи фенол ҷой додани нитрогурӯҳ қобилияти кислотагии фенолро бештар зиёд мекунад.



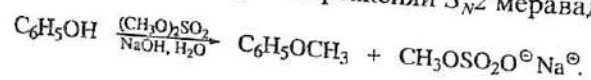
Дар *орто*- ва *пра*-ҳолатҳои ҳалқаи фенол ҷой додани ду ва ё се нитрогурӯҳ қобилияти кислотагии фенолро боз ҳам зиёдтар мекунад:

қимати  $pK_a$  2, 4-динитрофенол баробари 4,03 ва қимати  $pK_a$  2, 4, 6-тринитрофенол баробари 0,25 мебошанд.

**O-Алкилонидани фенолҳо.** Дар натиҷаи алоқамандии ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи атоми оксигени фенол бо  $\pi$ -орбиталҳои ҳалқаи бензол дараҷаи асоснокӣ ва нуклеофилии фенол нисбат ба спиртҳо паст мешавад. Фенолҳо ҳамчун нуклеофил наметавонанд бо ҳалогеналканҳо ба реаксия равад. Эфирҳои содаи фенолро, асосан бо реаксияи Вилямсон (1825) ҳангоми реаксияи феноксид-ион бо ҳалогеналкилҳо ҳосил мекунанд.



Эфирҳои метилфенолро бештар бо реаксияи фенол бо диметилсулфат дар маҳлули ишқор ҳосил мекунанд. Нақши ишқор дар ин реаксия дар мубадал кардани фенол ба феноксид-ион мебошад, ки он дар навбати худ бо диметилсулфат ба реаксияи  $S_N2$  меравад.

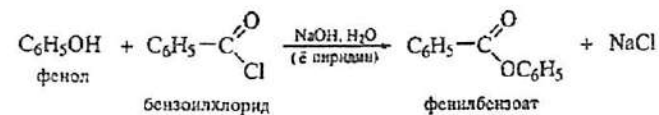


**O-Атсилонидани фенол.** Фенол, ки қобилияти сусти нуклеофилии дорад, фақат бо реагентҳои фаъоли атсилонанда – хлорангидридҳо ва ангидриди кислотаҳо ба реаксия меравад. Махсусан бо хлорангидридҳои кислотаҳои алифатӣ.

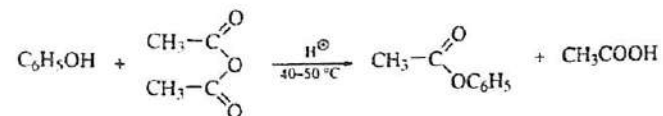


Қобилияти реаксионии хлорангидриди кислотаҳои ароматӣ нисбат ба кислотаҳои алифатӣ сусттар мебошад. Реаксияи фенолҳо бо

хлорангидриди кислотаҳои ароматӣ бо усули Шотген-Бауман (1884) мегузаронанд: ба маҳлули фенол дар ишқор ё пиридин хлорангидрид илова мекунанд.



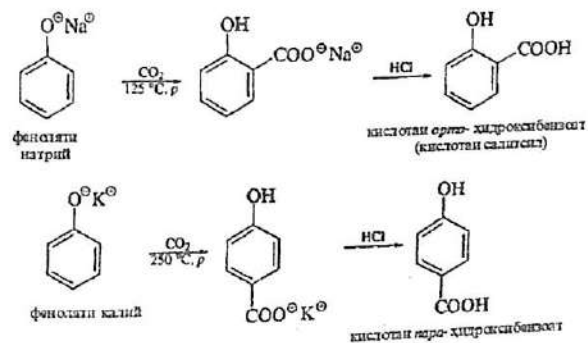
Эфирҳои мураккаби кислотаи атсетатро бештар аз фенол ва ангидриди кислотаи атсетат дар иштироки кислотаи сульфат ҳосил мекунанд.



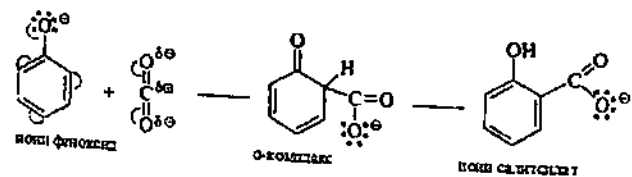
**Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии дар феноксид-ион.**

Феноксид-ион қобилияти баланди реаксионӣ дорад ва метавонад бо сусттарин реагентҳои электрофилии ба реаксияи **ҷойивазкунии электрофилии** дохил шавад.

**Реаксияи Колбе-Шмитт.** Фенолятҳои натрий ва калий бо диоксиди карбон ба реаксия меравад. Реаксия таҳти фишор ва ҳарорат мегузарад. Вобаста ба ҳарорат *орто*- ё *пара*-изомерҳо ҳосил мешаванд.



Сабаби чуни региселективии ин реаксия пурра фаҳмо нест. Дар ин реаксия ба сифати субстрат феноксил-ион ва агенти электрофили дуоксиди карбон иштирок мекунад. Реаксия бо механизми  $S_EAr$  мегузарад. Сабаби дар реаксияи дуҷум зиёд будани *пара*-гидроксибензоат ба аз ҷиҳати термодинамикӣ устувор будани он вобаста мебошад.

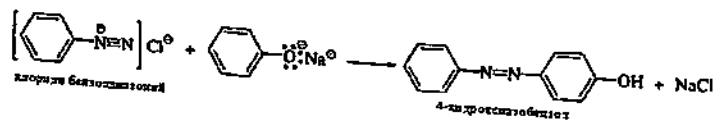


Кислотаи салитсилат ва баъзе ҳсилаҳои онро ба сифати доруворӣ истифода мебаранд.



**Реаксияи азобобаста (азосочетания). Ҳосилшавии азопайвастаҳо.**

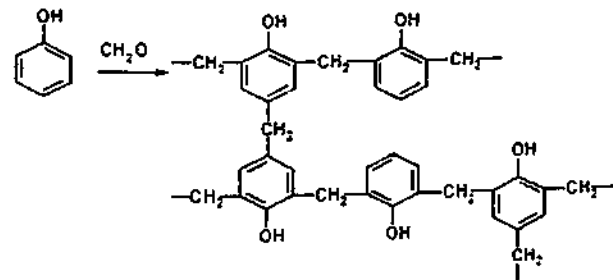
Ин реаксия байни намакҳои диазоний ва компоненти дуҷум – фенол ҷараён мегирад. Намаки диазоний дар он ҳамчун реагенти электрофили иштирок мекунад.



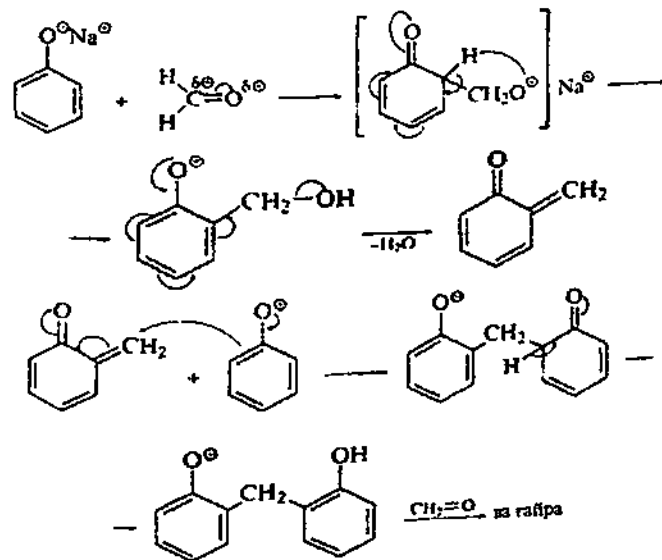
Ин реаксия бо иони феноксид асосан дар *пара*-ҳолат мегузарад.

Реаксияи азобобаста дар истеҳсоли азоранҷо васеъ истифода бурда мешавад.

**Реаксия бо формалдеҳид.** Реаксияи феноксид-ион бо алдеҳиди формиат бо осонӣ мегузарад. Фенол бо формалдеҳид ба реаксия рафта, полимерии муҳими саноатӣ – *зифти фенолформалдеҳидӣ* ҳосил мекунад.

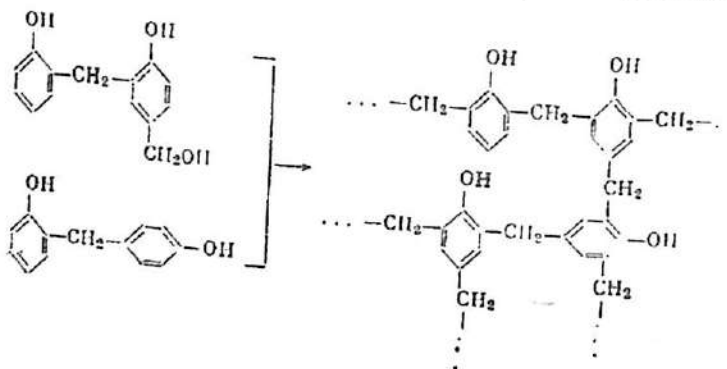


Механизми ин реаксия зинаҳои зеринро дар бар мегирад.

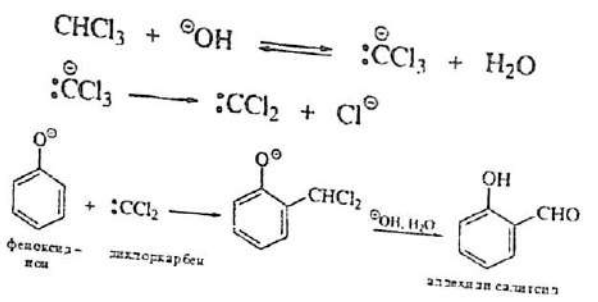


Реаксияи фенол бо ва ғайра алдеҳиди формиат ҳам дар муҳити кислотагӣ ва ҳам дар муҳити ишқорӣ мегузарад. Ҳангоми фенолро бо формалдеҳид ва кислотаи сулфат гарм кардан, реаксияи бошиддат гузашта, полимерии сохти хаттӣ дошта – *«новолак»* ҳосил мешавад. Новолак дар спиртҳо, атсетон ва эфирҳои мураккаб ҳал мешавад. Агар конденсатсияи фенолро бо формалдеҳид дар муҳити ишқорӣ гузаронанд, аввал полимерии пастмолекула *«резол»* ҳосил мешавад, ки мисли новолак дар ҳалқунандаҳои органикӣ ҳалшаванда мебошад. Минбаъд, дар

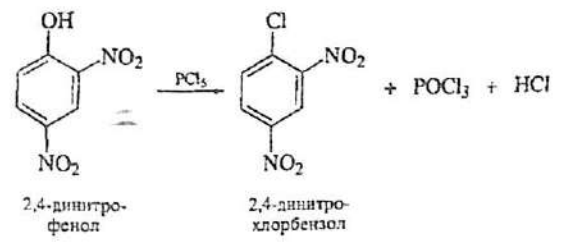
натичаи бо таъсири гармӣ давом додани конденсатсияи резол, полимерии севохидаи фазогии панҷарамонанд – «резит» ҳосил мешавад.



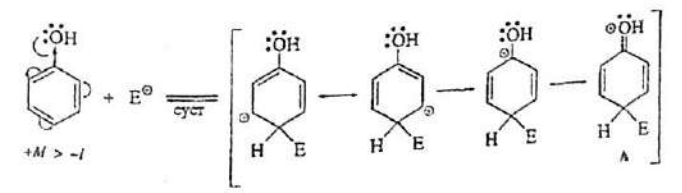
**Реаксияи Раймер – Тиман.** Ҳосил кардани алдехидҳои ароматиро аз фенол бо таъсир хлороформ дар маҳлули ишқорӣ, **реаксияи Раймер – Тиман** меноманд. Дар ин реаксия нақши электрофилро дихлоркарбен мебозад ва реаксия дар орто-ҳолат мегузарад.



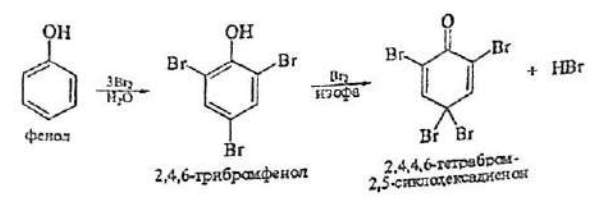
**Ҷойивазкунии гурӯҳи ҳидроксил дар нитрофенолҳо.** Чунон ки медонем, ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи атоми оксигени фенол бо π-орбиталҳои ҳалқаи бензол алоқаманд мешаванд. Аз ҳамин сабаб, гурӯҳи ҳидроксилҳои фенол бо ҳалогенҳо ба реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилии дохил шуда наметавонанд. Фақат фенолҳое, ки дар орто- ва пара-ҳолатҳояшон нитрогурӯҳ доранд бо PCl<sub>5</sub> ба реаксия рафта метавонанд.



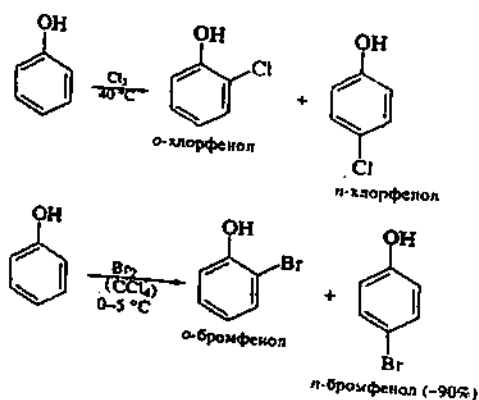
**Ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ дар фенолҳо.** Гурӯҳи ҳидроксилҳои ионизатсия нашуда орто- ва пара-тамоюлдиҳанда буда, суръати реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилро дар ҳалқаи ароматӣ ниҳоят зиёд мекунад. Дар поён шакли резонансии сохти σ-комплекси фенол бо электрофил оварда шудааст, ки дар он эффекти устуворӣ бештарро структураи **ҳидроксоний А** зоҳир мекунад.



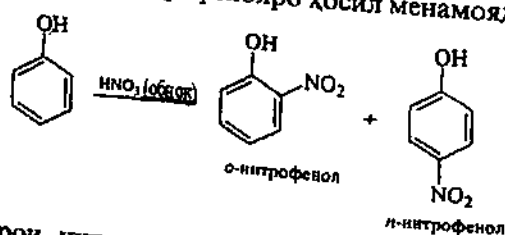
**Ҳалогенидани фенол.** Реаксияи фенолҳо бо ҳалогенҳо бе иштироки катализатор мегузарад. Масалан, дар маҳлули обии бром фенолҳо бо бром хело зуд ба реаксия мераванд. Ин реаксия бо ҳосилшавии таҳшинии сафеди 2, 4, 6-трибромфенол ва сипас тетрабромпайвастагӣ, мегузарад.



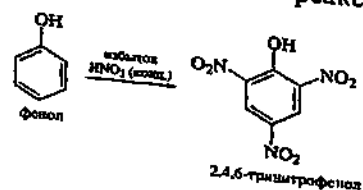
Дар натиҷаи таъсири фенол бо бром ё хлор бо ҳалқунанда ё дар ҳалқунандаҳои камқутбнок ва ҳарорати паст, монохалогенфенолҳо ҳосил мешаванд.



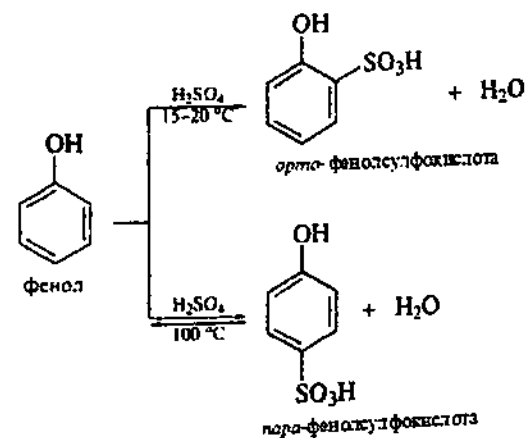
**Нитронидан.** Аз таъсири кислотаи сероби нитрат бошад фенол омехтаи *орто*- ва *пара*-нитрофенолро ҳосил менамояд:



Агар барои нитронидан аз кислотаи концентронидани нитрат истифода намоем яқбора 2,4,6-тринитрофенол (кислотат пикрат) ҳосил мешавад. Дар ин маврид равандҳои оксидшавӣ ҳам мушоҳида мешаванд, аз ин сабаб баромади маҳсулоти реаксия он қадар зиёд нест.

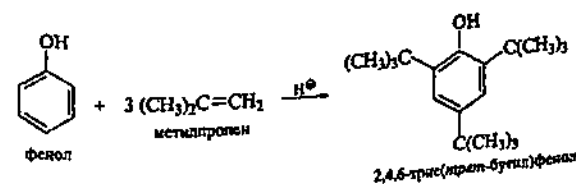


**Сульфуронидан.** Фенол бо кислотаи сульфат ҳело осон сульфуронида шуда, вобаста ба ҳарорат бештар *орто*- ё *пара*-изомер ҳосил мешавад.

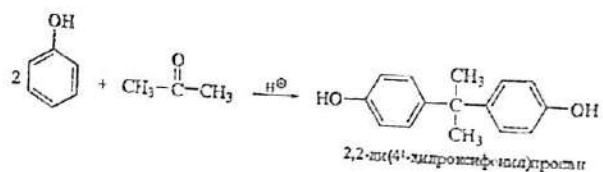


Дар ҳарорати паст (15 - 20° C) реаксияи сульфуронидан барнагарданда (назорати кинетикӣ) буда, маҳсулоти асосӣ *орто*-изомер мебошад. Ба чунин натиҷа омилҳои статистикӣ (дар молекула ду ҳолати *орто*- ва як ҳолати *пара*-маҷуд мебошанд) ҳам мусондат мекунад. Дар ҳарорати баланд бошад, реаксия баргарданда буда, маҳсулоти нисбатан устувор (назорати термодинамикӣ) *пара*-изомер ҳосил мешавад.

**Алкилонидан.** Ҳалқаи бензол дар фенол қобилияти бо осони алкилониданро дорад. Бо ин мақсад бештар аз спиртҳо ё алкенҳо истифода мебаранд.



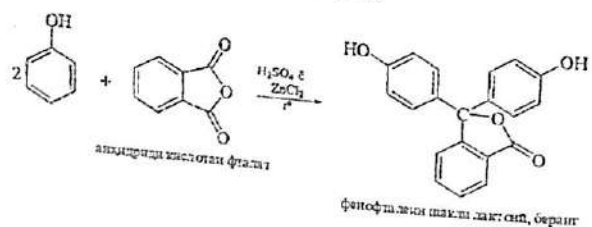
Алкилонидани фенолҳоро бо алдеҳиду кетонҳо ҳам гузаронидан мумкин мебошад. Масалан, фенол бо ацетон дар муҳити кислотагӣ алкилонидани шуда, пайвастагии бисфенолӣ ҳосил мекунад.



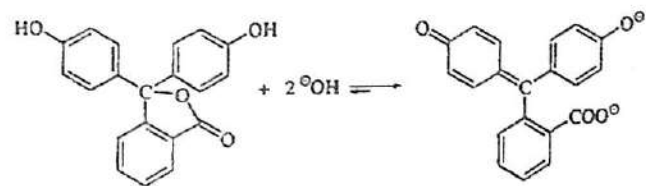
**Атсилонидан.** Атсилонидани фенолро бо реаксияи Фридел-Крафтс дар иштироки хлориди алюминий гузаронида намешавад. Чунки хлориди алюминий бо гурӯҳи хидроксيلي фенол комплекс ҳосил карда, қобилияти каталигиашро гум мекунад. Вале, агар реаксияро дар кислотаи атсетат бо иштироки  $\text{BF}_3$  гузаронем, *n*-хидроксиатсетофенон ҳосил мешавад.



Агар фенолро бо анхидриди кислотаи фтлат дар иштироки кислотаи сулфат гарм кунем, рангуборҳои катори *триарилметанӣ* ҳосил мешаванд, ки онҳоро *фталеинҳо* меноманд.

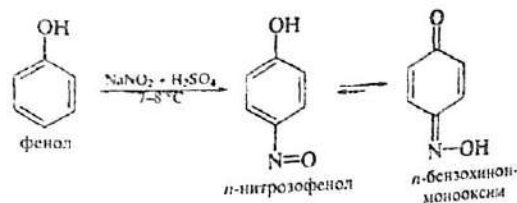


Фенолфталеин дар маҳлулҳос, ки  $\text{pH} < 8,5$ , беранг мебошад, чунки дар шакли лактонӣ вучуд дорад. Бо баробари зиёд шудани муҳити ишқорӣ аз 9,0 боло ҳалқаи лактонӣ вайрон шуда, дианиони ранги сурх дошта, ҳосил мешавад.

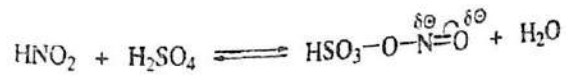


Фенолфталеин яке аз беҳтарин индикаторҳои муҳити ишқорӣ мебошад.

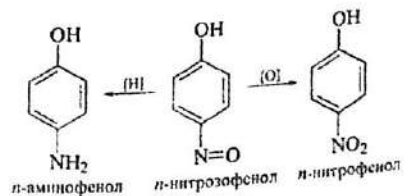
**Нитрозонидан.** Фенол бо бокислотаи нитрид дар иштироки кислотаи сулфат асосан *n*-нитрозофенол ҳосил мекунад. Нитрозофеноли ҳосилшуда, дар ду шакли таутомерӣ – шакли нитрозӣ ва оксимӣ вучуд дорад.



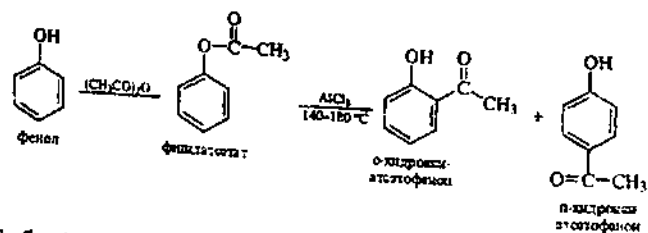
Дар ин реаксия вазифаи электрофилро нитрозилхидросулфат иҷро мекунад, ки қобилияти сусти электрофилӣ дорад ва фақат бо пайвастаҳои ароматии фаъолгардонидашуда метавонад ба реаксия равад.



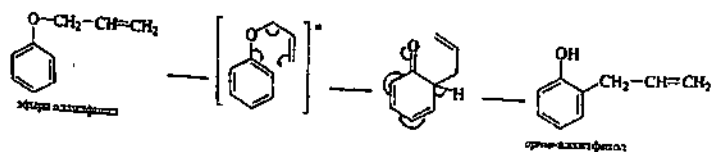
*n*-Нитрозофенол аҳмияти калони синтетикӣ дорад. Ҳангоми барқарор кардан, аз он анилин ва ҳангоми оксид кардан, нитробензол ҳосил мекунад.



**Гуруҳбандии Фрис ва ҳосил кардани ацетилфенолҳо.** Яке аз усулҳои муҳими ҳосил кардани *o*- ва *p*-оксикетонҳои ароматӣ ин гарм кардани фенилатсетат дар иштироки хлориди алюминий (гуруҳбандии Фрис) мебошад.



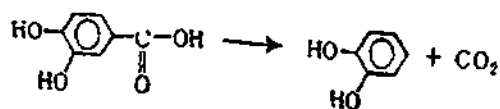
**Гуруҳбандии Кляйзен.** Ҳангоми дар муҳити ҳалкунандаҳои ҳарорати баланди ҷушиш дошта (эфирҳои дифенил, тетралин ё *N,N*-диалкиланилинҳо), то 190-200° С гарм кардани эфирҳои аллилфенилӣ онҳо ба *ortho*-аллилфенолҳо табдил меёбанд. Реаксия ба таври синхронӣ бо механизми ҷойивазкунии электрофилии дохилимолекулавӣ мегузарад.



#### 8.4. Фенолҳои бисёратома

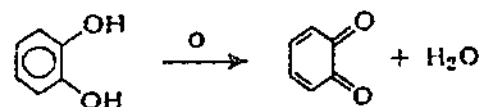
**Диоксибензолҳо.** Ба диоксибензолҳо (фенолҳои дуатома) *пирокатехин*, *резорсин* ва *ҳидрохинон* дохил мешаванд.

**Пирокатехин.** Яке аз роҳҳои истеҳсоли он декарбоксилонидани кислотани протокатехин мебошад:

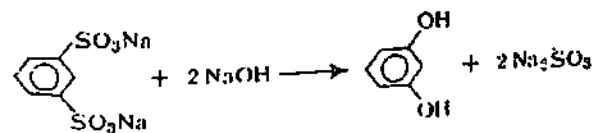


Онро ҳангоми бо буги тасфон гидролиз кардани *o*-дихлорбензол ҳам ҳосил мекунанд.

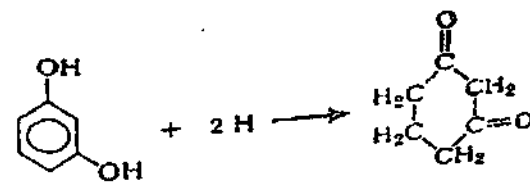
Ҳангоми оксид кардан ба *o*-бензохинон мубадил мешавад:



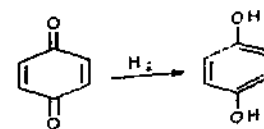
**Резорсин** (*m*-диоксибензол)-ро дар истеҳсолот аз *m*-бензолдисулфонати натрий ҳангоми бо ишқор ғудохта кардан, ҳосил мекунанд.



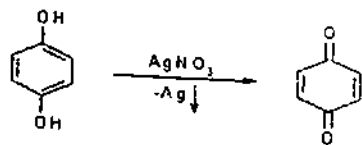
Резорсин нисбат ба изомерҳои худаш (*o*- ва *p*-диоксибензолҳо) душвортар оксид мешавад. Хосияти кислотагии резорсин нисбат ба фенол зиёдтар мебошад. Резорсин нисбатан осонтар бо ҳидроген барқарор шуда, сиклоҳександион-1, 3 ҳосил мекунанд.



**Ҳидрохинон.** Ҳангоми барқароркунии *p*-бензохинон ҳосил мешавад:



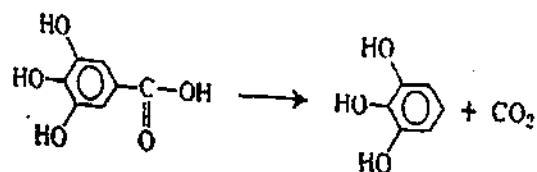
Мисли пирокатехин, ҳидрохинон барқароркунандаи қавӣ мебошад, ҳангоми оксид кардан *p*-бензохинон ҳосил мекунанд.



Пирокатехин ва ҳидрохинон ҳамчун барқароркунанда дар соҳаи суратбарорӣ истифода мешаванд. Ҳидрохинон ҳамчун антиоксидант, васеъ истифода бурда мешавад.

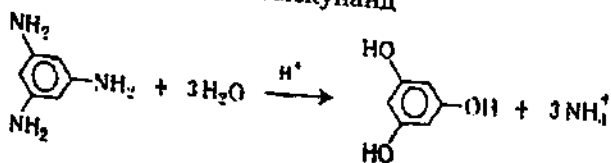
**Триоксibenзолҳо.** Ба триоксibenзолҳо (фенолҳои сеатома) *пирогаллол*, *флороглитсин* ва *оксидрохинон* дохил мешаванд.

**Пирогаллол** (1, 2, 3- триоксibenзол) хангоми пиролизи (декарбоксилонидани) кислотаи *галлат* ҳосил мекунад, аз ҳамин сабаб он номи номи пирогаллолро гирифтааст.



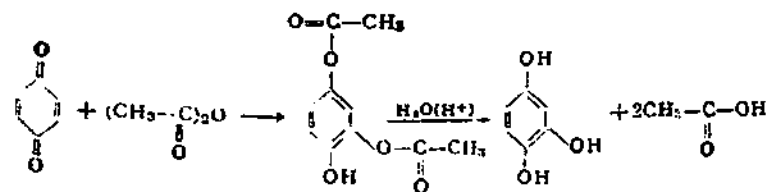
Пирогаллол дар маҳлули ишқорӣ, бо осонӣ, ҳато бо оксигени ҳаво оксид мешавад.

**Флороглитсин** (1, 3, 5-триоксibenзол) -ро бо роҳи ҳидролизи триаминобензоли симметрии ҳосил мекунад



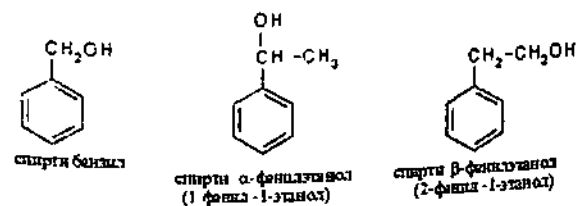
Бо ҳосиятҳои худаш флороглитсин ба резортсин монанд мебошад.

**Оксидрохинон** (1,2,4-триоксibenзол)-ро бо роҳи ба *п*-бензохинон пайваст кардани анхидриди кислотаи атсетат ва ҳидролиз кардани атсетати ҳосилшуда, синтез мекунад.

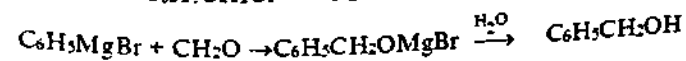
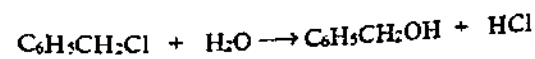


### 8.5. Спиртҳои ароматӣ

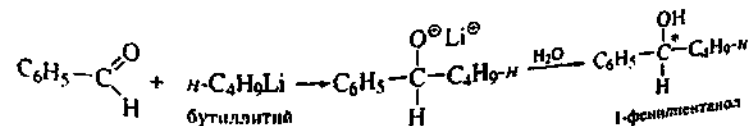
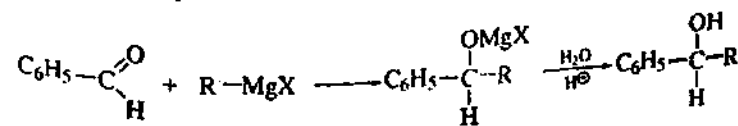
Одитарин спиртҳои ароматӣ спирти бензил, спирти  $\alpha$ -фенилэтанол (1-фенил -1-этанол) ва  $\beta$ -фенилэтанол (2-фенил -1-этанол) мебошанд.



Спирти бензилро дар натиҷаи ҳидролизи хлориди бензил ва бо реагенти Гриняр ҳосил мекунад.



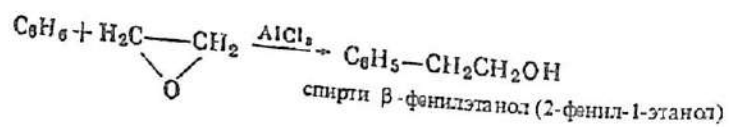
Спиртҳои дуома ва сеюми ароматиро бо реагенти Гриняр ва аз пайвастаҳои литийорганикӣ ҳосил мекунад.



Хосиятҳои функционалии спирти бензил ба спиртҳои алифатӣ монанд мебошанд. Хусусияти фарқкунандааш он аст, ки дар муҳити кислотагӣ бо осонӣ ҳидроксил -ионро ҷудо карда, катиони бензил ҳосил мекунад.

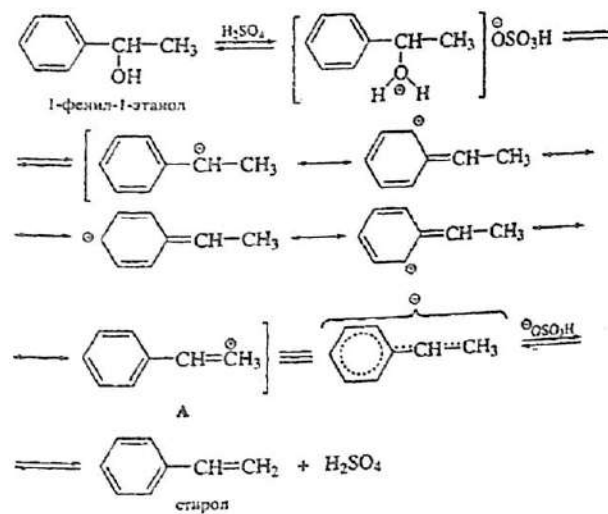
Спирти бензил мисли спиртҳои алифатӣ бо кислотаҳои органикӣ эфирҳои мураккаб ҳосил мекунад, ки онҳоро дар саноати парфюмерӣ васеъ истифода мебаранд. Масалан, бензилатсетат бӯи гулро дорад. Вай дар таркиби рағани эфири жасмин дохил мешавад.

Спирти β-фенилэтанол (2-фенил-1-этанол), ки дар он гурӯҳи ҳидроксил аз ҳалқаи бензол дур ҷойгир шудааст, хосияти спиртҳои алифатиро дорад. Вайро аз бензол ва окиси этилен бо тарзи реаксияи Фридел-Крафтс ҳосил мекунад.



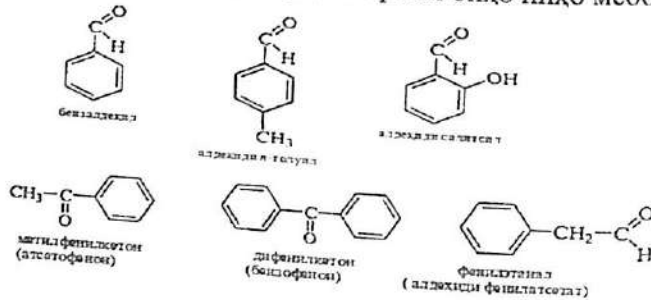
Ин спирт бӯи гули садбаргро дорад ва онро дар саноати парфюмерӣ истифода мебаранд.

Спирти α-фенилэтанол (1-фенил-1-этанол) яке аз пайвастаҳои аввала дар синтези стирол ба ҳисоб меравад. Механизми ин раван ҷуни аст:

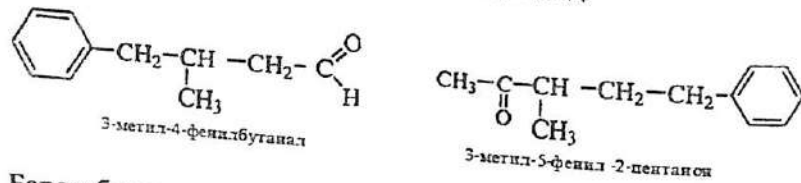


**АЛДЕХИД ВА КЕТОНҲОИ АРОМАТӢ**

Алдеҳид ва кетонҳои ароматиро ба ду гурӯҳ ҷудо кардан мумкин мебошад - алдеҳид ва кетонҳо, ки дар онҳо гурӯҳи карбонил беосита бо ҳалқаи бензол пайафт мебошад ва алдеҳиду кетонҳо, ки дар онҳо гурӯҳи карбонил аз ҳалқаи бензол бо як ва зиёда атомҳои карбон ҷудо карда шудааст (алдеҳиди фенилатсетат). Мухимтарини онҳо инҳо мебошанд:



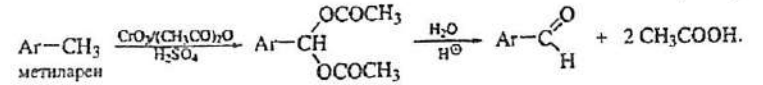
Номенклатураи алдеҳиду кетонҳо. Мутобики номенклатураи ИЮПАК ҳангоми ба алдеҳиду кетонҳо номгузорӣ кардан, занҷири дарозтари карбонӣ, ки гурӯҳи карбонил дар он аст, ба асос гирифта мешавад. Рақамгузорию аз тарафи ба гурӯҳи карбонил наздик буда, сар мекунад. Сипас радикалҳои дар занҷир бударо номбар карда, дар охир ба занҷир номи карбоҳидрогени дахлдорро бо илова кардани пасванди **-ал** барои алдеҳидҳо ва **-он** барои кетонҳо медиҳанд.



Барои бештари алдеҳидҳо ноими таърихӣ, ки ба номи кислотаҳои дахлдор мувафиқ мебошад, гузошта мешавад.

**9.1. Усулҳои ҳосил кардан.**

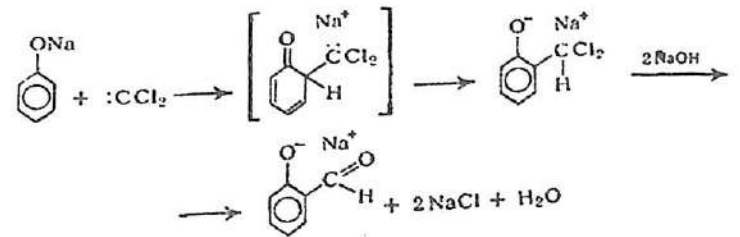
**Оксид кардани метиларенҳо бо сеоксидаи хром.** Яке аз усулҳои дар лаборатория ҳосил кардани алдеҳидҳои ароматӣ ин оксид кардани метиларенҳо бо сеоксидаи хром мебошад.



**Ҳидролизи диҳалогенметиларенҳо.** Реаксияи ҳидролизи диҳалогенметиларенҳо муътадил мегузарад, вале аз сабаби кам дастрас будани худди диҳалогенметиларенҳо он қадар аҳамияти препаративӣ надорад.

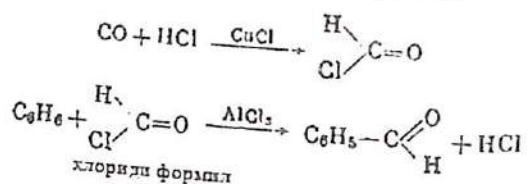


**Реаксияи Реймер-Тиман.** Дар ин ҷо ба маҳлули ишқорини концентронидашудаи фенол хлороформ таъсир мекунад. Дар ин раванд аз хлороформ дихлоркарбен ҳосил мешавад, ки минбаъд бо фенол ба реаксия меравад.

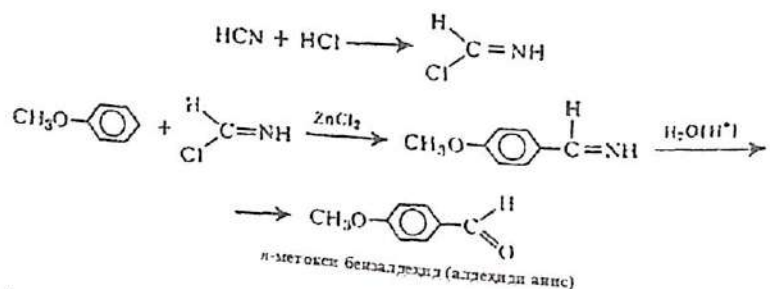


**Усули Ҷеттерман-Кох.** Мувофиқи ин усул ба пайвасти ароматӣ бо оксиди карбон (II) ва хлориди ҳидроген дар иштироки  $AlCl_3$  ва  $CuCl$  таъсири таъсир мерасонанд. Дар ин реаксия оксиди карбон (II) ва хлориди ҳидрогенбо ҳам таъсир карда хлориди формили ноустуворро

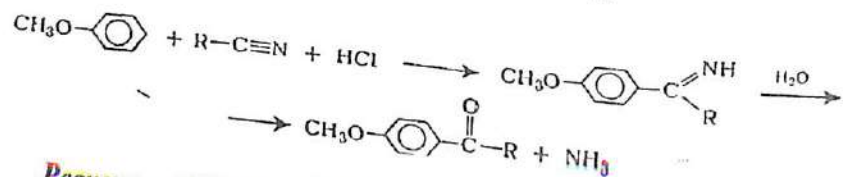
ҳосил мекунад, ки баробари ҳосил шуданиш бо пайвасти ароматӣ, бо тарзи реаксияи Фридел-Крафтс ба реаксия меравад:



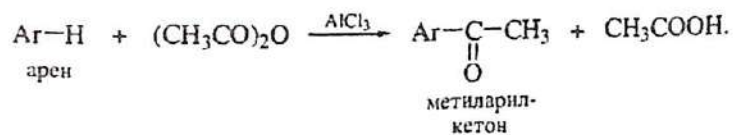
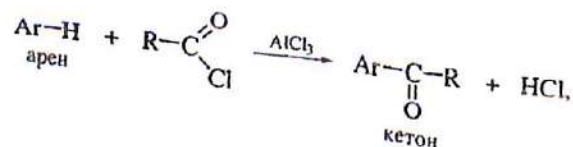
Тарзи дигари ин реаксия низ вуҷуд дорад, ки дар он ба ҷои оксиди карбон (II) кислотаи сианидро истифода мебаранд:



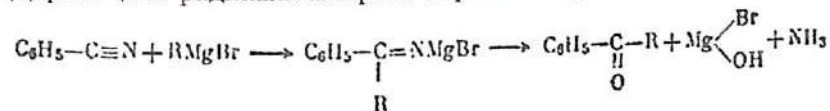
Агар ба ҷои кислотаи сианид аз нитрилҳо истифода барем (реаксияи Гаш), кетонҳои ароматӣ ҳосил мешаванд:



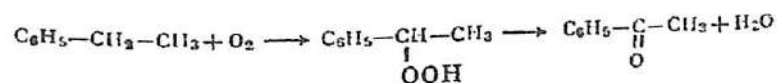
**Реаксияи Фридел-Крафтс.** Барои ҳосил кардани кетонҳои алифатию ароматӣ бештар аз реаксияи Фридел-Крафтс истифода мебаранд:



Аз нитрилҳо бо реагенти Гриняр. Кетонҳои ароматиро аз нитрилҳои ароматӣ бо таъсири реагенти Гриняр ҳосил кардан мумкин аст. Дар ин ҷо R-радикали алифатӣ ё ароматӣ шуда метавонад:



Оксид кардани алкилбензолҳо. Алкилбензолҳо бо оксигени ҳаво оксид шуда, кетонҳои ароматӣ ҳосил карда метавонанд:



## 9.2. Хосиятҳои физикаӣ

Алдеҳиду кетонҳои ароматӣ моеъҳои беранги ҳарорати баланди ҷўшиш дошта ё пайвастаҳои сахт буда, дар об бадҳалшаванда мебошанд. Бештари алдеҳиду кетонҳои ароматӣ бӯи тунд доранд, вале бештари онҳо хушбӯӣ мебошанд.

Ҷадвали 7.

Хосиятҳои физикавии алдеҳиду кетонҳои ароматӣ

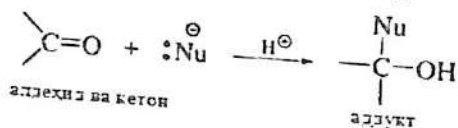
Формула	Ном	Ҳар. ғуд. °C	Ҳар. ҷўш. °C
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Бензалдехид	-26	179,5
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Алдеҳиди толуид	.	195,5
$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	орто-мета-пара-	.	199 205
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	Алдеҳиди фенилэцетат	<-10	194

Ҳосиятҳои физикавии алдеҳиду кетонҳои ароматӣ

$C_6H_5CH_2CH_2-C(=O)H$	Алдеҳиди β-фенилпропионат (алдеҳиди гидроқалағай)	+47	280
$C_6H_5-CH=CH-C(=O)H$	Алдеҳиди элҳвағй	-7.5	251(вейрон)
$NO_2C_6H_4-CH(=O)H$	Нитробензилалдеҳид	40	156(15мм)
	орто-	58	164(23мм)
	мета-	106,5	сублиматсия
	пара-		
$C_6H_5-C(=O)CH_3$	Ацет офенон (метилфенилат ос)	20	202,3
$C_6H_5-C(=O)C_2H_5$	Пропиофенон (фенилэтилкетон)	21	218
$C_6H_5-C(=O)C_6H_5$	Бензофенон (дифенилат ос)	49	306

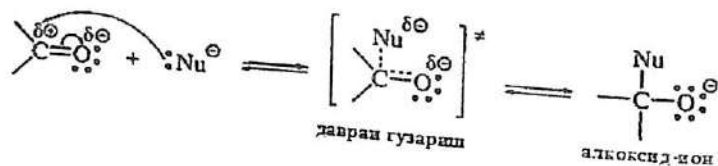
### 9.3. Ҳосиятҳои химиявӣ.

Реаксияҳои пайвастишавии нуклеофилӣ (реаксияҳои навъи  $Ad_N$ ) бо гурӯҳи карбонил. Барои алдеҳид ва кетонҳо бештар реаксияҳои пайвастишавии нуклеофилӣ (реаксияҳои навъи  $Ad_N$ ) хос мебошанд.

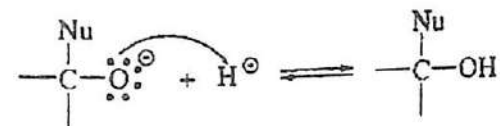


Ин реаксияҳо дар ду зина мегузаранд.

**Зинаи 1-** бо сурати пайвастишавии реагенти нуклеофилӣ ба атоми карбони гурӯҳи карбонил:



**Зинаи 2-** Бо суръати тез пайвастишавии электрофил (протон ё катион) ба алкоксид-ион:

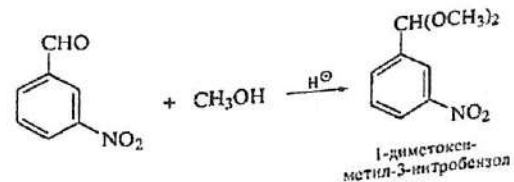


Реаксияҳои пайвастишавии нуклеофилии алдеҳидҳо ва кетонҳои гайрисимметрӣ ба ҳосилшавии пайвастаҳои фаъоли оптикӣ оварда мерасонанд. Гурӯҳи карбонил, ки сохти моил дорад, имконияти пайвастишавӣ аз боло ва поёни сатҳи гурӯҳи карбонил имконпазир мебошад.



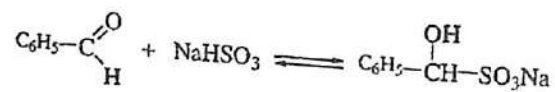
Алдеҳидҳои ароматӣ мисли алдеҳидҳои алифатӣ бисулфити натрий, кислотаи сианид ва реагенти Гриньяро ба худ пайваст мекунанд.

**Пайвастишавии спиртҳо.** *Ниматсетал ва нимкеталҳо.* Атсетализатсия ва кетализатсияи алдеҳиду кетонҳои ароматӣ шароити махсусро талаб мекунанд. Аз ҷумла ба сифати ҳалкунанда истифода бурдани спиртҳои дахлдор. Таъсири спиртҳо якума ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ба алдеҳиду кетонҳо дар ду зина мегузарад: ҳосилшавии *ниматсетал* — маҳсулоти пайвастишавии як мол спирт ва ҳосилшавии *атсетал* — маҳсулоти пайвастишавии ду мол спирт (алкилонидани гурӯҳи гидроксигини ниматсетал).



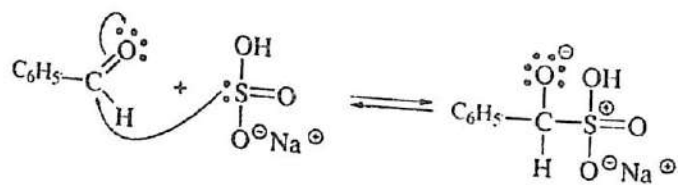
Атсеталҳо (ва кеталҳо) диэфирҳои спиртҳои дуатома (*gem*-диолҳо) мебошанд. Хосиятҳои химиявии онҳо аз ниматсеталҳо (ва нимкеталҳо) моҳиятан фарқ мекунанд. Атсеталҳо мисли эфирҳои содда, оксид намешаванд, бо барқароркунандаҳо ба реаксия намераванд. Ба таъсири асосҳо устувор мебошанд.

**Пайвастишавии ҳидросулфиди натрий.** Маъмултарини навъи ин реаксия пайвастишавии ҳидросулфиди натрий мебошад. Дар натиҷаи ин реаксия ҳосилаҳои ҳидросулфитии  $\alpha$ -ҳидроксиалкансулфонатҳо ҳосил мешаванд.

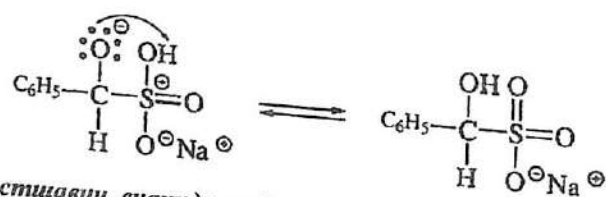


Механизми реаксия аз ду зина иборат мебошад.

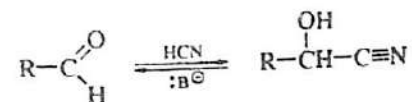
**Зинаи 1-** пайвастишавии S-нуклеофил гурӯҳи карбонил:



**Зинаи 2-** босуръат гурӯҳбандишавии аддукт, ки боиси кӯчидани дохилимолекулавии протон мегардад.



**Пайвастишавии сианиди ҳидроген.** Сианиди ҳидроген ба алдехиду кетонҳо дар иштироки асосҳо пайваст шуда, *сианҳидрин*ҳо ( $\alpha$ -*ҳидроксинитрил*ҳо) -ро ҳосил мекунанд.

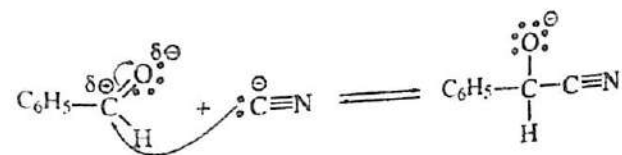


Механизми реаксия зинаҳои зеринро дар бар мегирад.

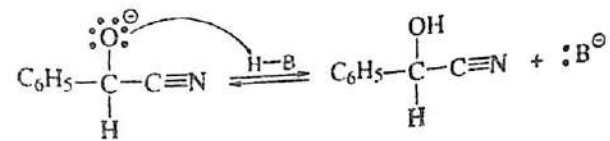
**Зинаи 1-** ҳосилшавии сианид-ион:



**Зинаи 2-** пайвастишавии сианид-ион бо гурӯҳи карбонил ва ҳосилшавии алкоксид-ион:

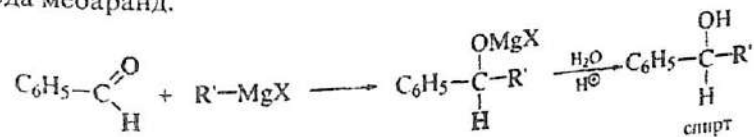


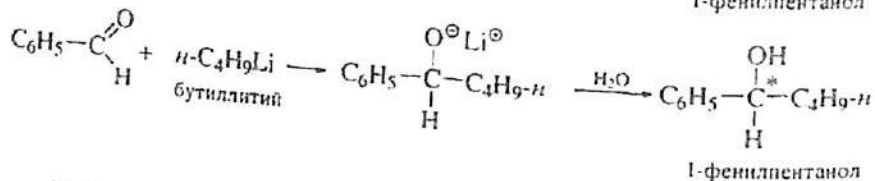
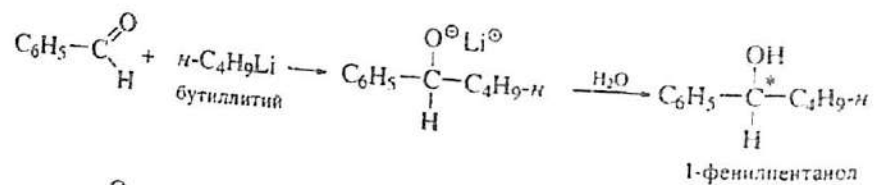
**Зинаи 3-** протонизатсияи алкоксид-ион:



**Пайвастишавии реагенти Гриняр ва пайвастаҳои литийорганикӣ.**

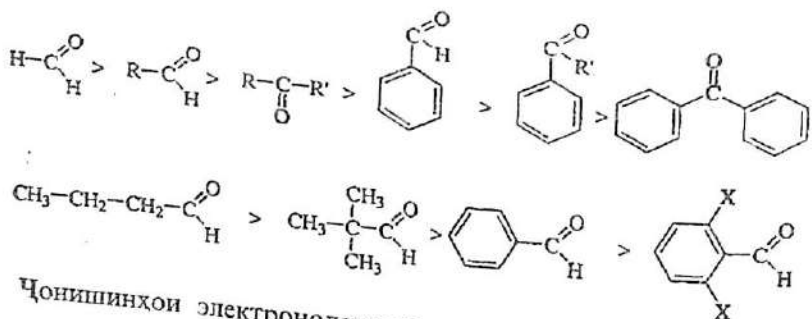
Ин реаксияҳо барои ҳосил кардани спиртҳои дуома ва сеюма истифода мебаранд.



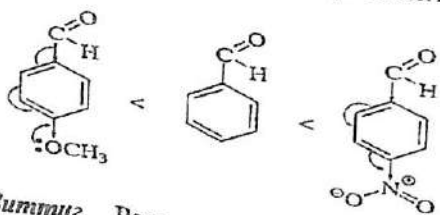


Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳо дар реаксияҳои пайвастишавии нуклеофилӣ. Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳо дар реаксияҳои буда ва омилҳои фазогӣ вобаста мебошад. Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳои алифатӣ бештар мебошад.

Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳо дар қатори зерин паст мешавад:

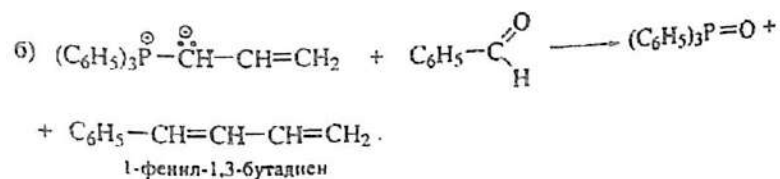
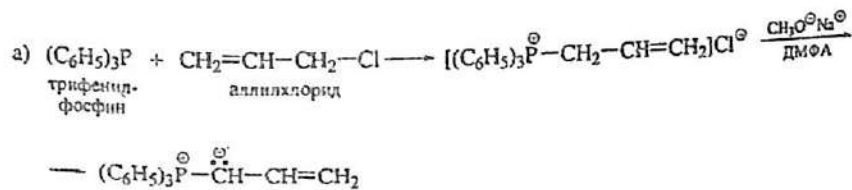


Ҷонишинҳои электронодонорӣ қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳоро суст мекунад, ҷонишинҳои электроакцепторӣ зиёд мекунад.



Реаксияи Виттиг. Реаксияи Виттиг усули бехтаринисинтези алкенҳо мебошад. Олими немис Г. Виттиг соли 1979 барои ин реаксия

сазоори мукофоти Нобелӣ гардида буд. Масалан, яке аз ҷунин реаксияҳо синтези 1-фенил-1,3-бутадиен мебошад:

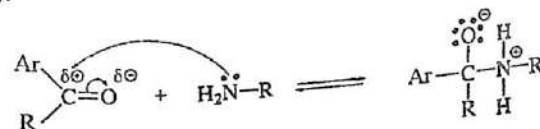


Пайвастишавию ҷудошавии N-нуклеофилҳо. Ба сифати N-нуклеофилҳо пайвастишавии ҳосилаҳои аммиаки формулаи умумии R-NH<sub>2</sub> дошта, ки дар онҳо R=Ar, OH, NH<sub>2</sub>, NHA<sub>r</sub>, NH-CO-NH<sub>2</sub> мебошад, дида баромада мешаванд.

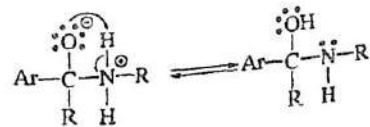
Реаксияи пайвастишавии N-нуклеофилҳо дар якҷанд зина мегузаранд, ки дар байни онҳо ду зинаи асосиро ҷудо кардан мумкин аст:

1. Пайвастишавии нуклеофилӣ ( $Ad_N$ )
2. Ҷудошавӣ (E).

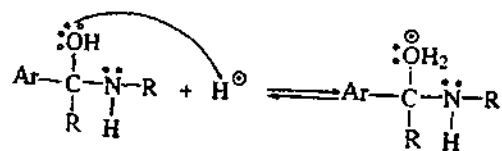
Зинаи I-пайвастишавии нуклеофил бо атоми карбони гурӯҳи карбонил ( $Ad_N$ ):



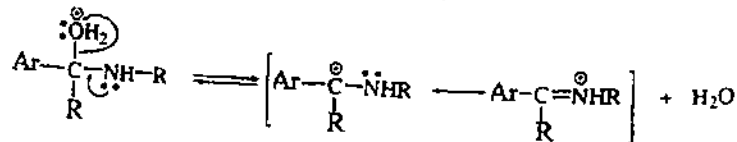
Зинаи 2-гузариши атомиҳидроген аз атоми нитроген ба оксиген:



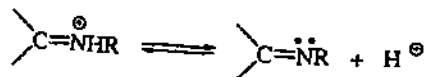
**Зинаи 3-** протонидани оксигени гуруҳи хидроксил:



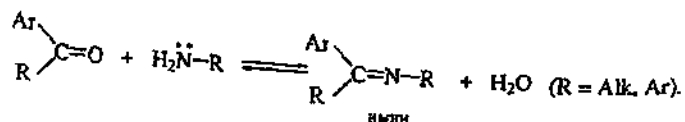
**Зинаи 4-** ҷудошавии молекулаи об (E).



**Зинаи 5-** депротонизатсияи аддукт ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксия:



**Реаксия бо аминҳои якума.** Реаксияи алдеҳиду кетонҳо бо аминҳои якума ба ҳосилшавии N-ҳосилаҳои иминҳо оварда мерасонад, ки пайвастаҳои нисбатан устувор мебошанд.



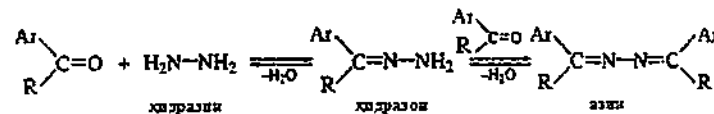
Кетонҳо нисбат ба алдеҳидҳо сусттар ба реаксия мераванд. Маҳсулоти реаксия байни алдеҳидҳои ароматӣ ва аминҳои ароматиро **асосҳои Шифф** меноманд.



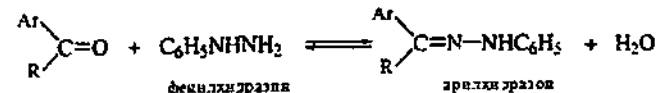
**Реаксия бо гидроксиламин.** Алдеҳид ва кетонҳо бо гидроксиламин ба реаксия рафта оксим ҳосил мекунанд. Ҳосилшавии оксимҳо дар муҳити pH~4 хубтар мегузарад.



**Реаксия бо хидразин.** Реаксияи 1 мол алдеҳид ё кетон бо хидразин ба ҳосилшавии **хидразон** оварда мерасонад, агар 2 мол пайвастагии карбонилӣ гирем **азин** ҳосил мешавад. Хидразонҳоро бо алдеҳиду кетонҳои ароматӣ ҷудо карда гирифтани мумкин аст, аз алдеҳиду кетонҳои алифатӣ асосан азинҳо ҳосил мешаванд.

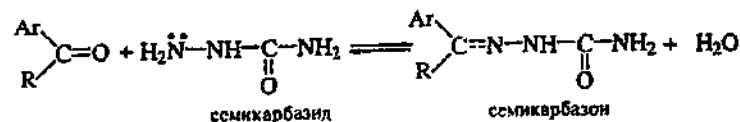


**Реаксия бо арилхидразин.** Алдеҳид ва кетонҳо бо арилхидразинҳо ба реаксия рафта **арилхидразон** ҳосил мекунанд, ки онҳоро барои идентификатсияи алдеҳиду кетонҳо истифода мебаранд.



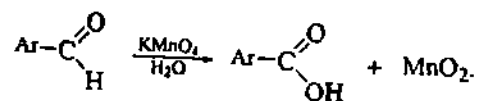
**Реаксия бо семикарбозид.** Алдеҳид ва кетонҳо бо семикарбозидҳо ба реаксия рафта **семикарбазонҳо** ҳосил мекунанд, ки онҳоро барои идентификатсияи алдеҳиду кетонҳо истифода мебаранд.

Ин реаксия хангоми дар муҳити спирт гарм кардан мегузарад. Семикарбазонҳои баъзе пайвастаҳои карбонилӣ ҳамчун моддаҳои доруворӣ маълум мебошанд.

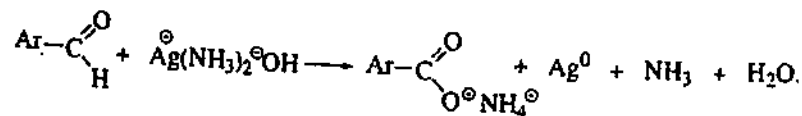


**Оксикунӣ.** Алдеҳидҳо бо осонӣ оксид мешаванд. Оксидкунии онҳоро бе гармкунии дар маҳлули обии KMnO<sub>4</sub>, маҳлули CrO<sub>3</sub> дар H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O ва бо пероксиди кислотаҳои карбон гузаронидан мумкин мебошад.



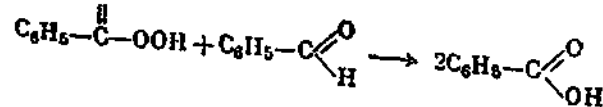
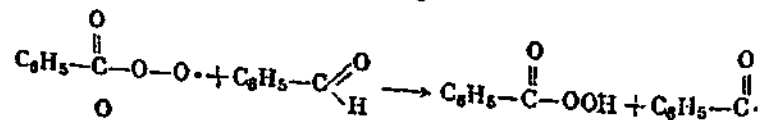
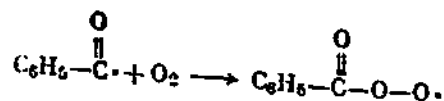
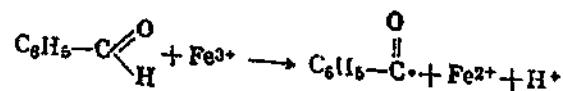
Алдеҳидҳо бо *реагенти Толленс* – маҳлули аммиакати нуқра ҳам оксид мешаванд. Ин реаксияро реаксия «*оинаи нуқрагин*» меноманд ва барои идентификатсияи алдеҳидҳо истифода мебаранд.



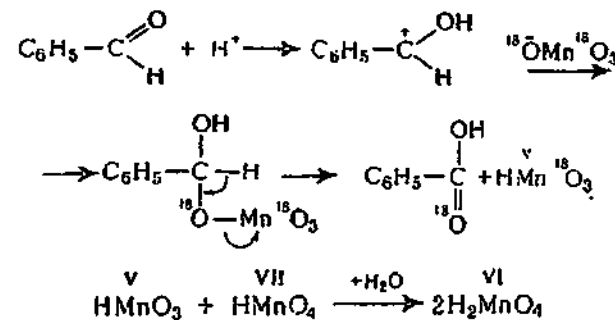
Оксидкунии кетонҳо дар шароити нисбатан душор мегузарад, чунки дар ин раванд кандашавии банди C - C ба вуҷуд меояд. Бинобар ин, реаксияи оксидкунии кетонҳо бо иштироки оксидкунандаҳои қавӣ дар муҳити кислотагӣ ё ишқорӣ мегузаронанд.

Барои алдеҳидҳои ароматӣ мисли алдеҳидҳои алифатӣ ду навъи оксидкунӣ – *ҳомолитӣ* ва *ҳетеролитӣ* хос мебошанд.

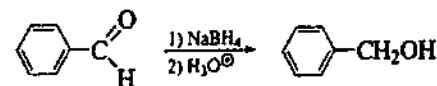
Оксидкунии *ҳомолитӣ* аз таъсири оксигени ҳаво ба таври занҷирӣ мегузарад. Барои тезонидани ин раванд ба сифати инициатор аз намакҳои металҳо (оҳан, манган ва ғайра) истифода мебаранд.



Оксидкунии алдеҳидҳо бо перманганати калий дар муҳити кислотагӣ, мисоли оксидкунии ҳетеролитӣ мебошад. Аз сабаби он, ки кислотаи бензоати ҳосилшуда оксигени вишонакардашуда дорад (<sup>18</sup>O), механизми ин равандро чунин ифода кардан мумкин мебошад:



*Барқароркунии алдеҳиди кетонҳо.* Алдеҳидҳо хангоми барқароршавӣ спирти якум ва кетонҳо бошанд, спирти дуҷома ҳосил мекунанд. Ба сифати барқароркунанда бештар аз ҳидроген дар катализаторҳои ҳетерогенӣ (Ni, Pd, Pt) ё ҳидриди металҳо (LiAlH<sub>4</sub> ва NaBH<sub>4</sub>) истифода мебаранд.

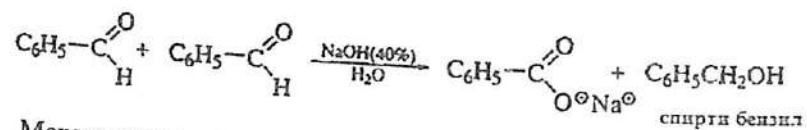


*Барқароркунии бо усули Клемменсен.* Дар ин усул аз амалгамаи рух ва кислотаи ҳидрогенхлорид истифода мебаранд. Ин усулро барои алдеҳиди кетонҳои, ки ба таъсири кислотаҳо устувор мебошанд, истифода мебаранд.



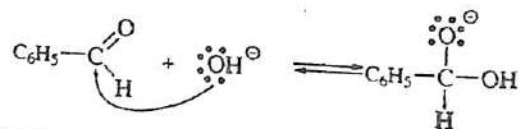
*Реаксияи Кониссаро.* Алдеҳид ва кетонҳои, ки дар назди α-карбонҳои атоми ҳидроген надоранд ба реаксияи конденсатсияи

алдолию кротонӣ дохил шуда наметавонанд. Вале бо маҳлули обии концентронидани ишқорҳо ба реаксияи диспропорционалишавӣ дохил мешаванд, к ибо номи *реаксияи Конниссаро* маълум мебошад. Ба реаксия ду молекула алдеҳид дохил мешаванд, ки якеаш оксид мешавад ва дигараш бошад барқарор мегардад.

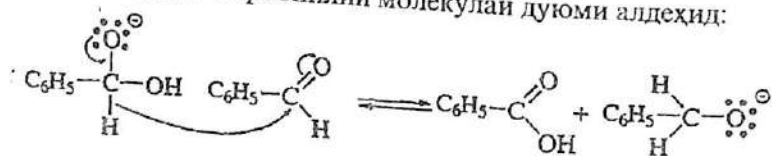


Механизми реаксия се зинаро дарбар мегирад.

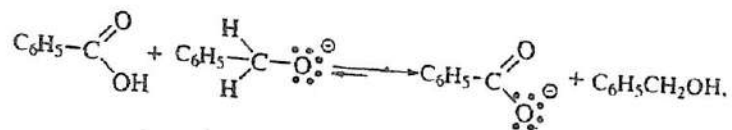
*Зинаи 1-* пайвастишавии ионии ҳидроксид ба атоми карбони гурӯҳи карбонил:



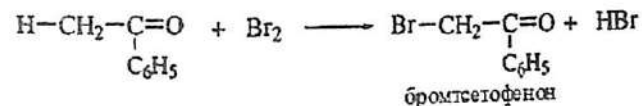
*Зинаи 2-* кӯчиши ҳидрид-ион ва ҳосилшавии алкоксид-ион дар атоми карбони гурӯҳи карбонилии молекулаи дуҷуми алдеҳид:



*Зинаи 3-* кӯчиши ҳидрид ион аз молекулаи кислота ба алкоксид-ион:



*Реаксияи α-ҳалогенидани алдеҳиду кетонҳо.* Аз сабаби ҳосияти СН-кислотагӣ доштани атоми ҳидрогенҳои дар α-ҳолатҳои алдеҳиду кетонҳо буда, онҳо қобилияти бо ҳалогенҳо ҷой иваз карданро доранд.

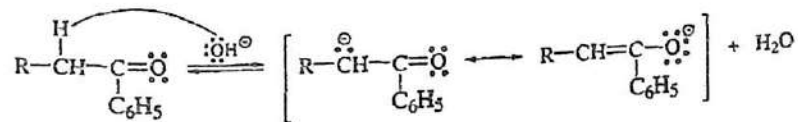


Реаксия ҳам дар муҳити ишқорӣ ва ҳам дар муҳити кислотагӣ тезонида мешавад.

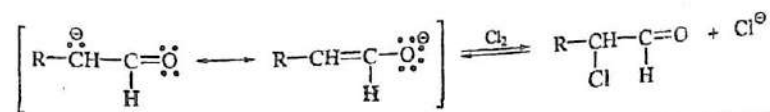
Дар α-ҳалогенкетонҳо атоми ҳалоген ниҳоят серҳаракат мебошад. Бинобар ин, дар гузашта бугҳои хлоратсеитофенонро дар соҳан артиш ҳамчун моддаи ашқовар истифода мебуданд.

Механизми реаксия дар муҳити ишқорӣ чунин аст

*Зинаи 1-* ҳосилшавии иони енолят:



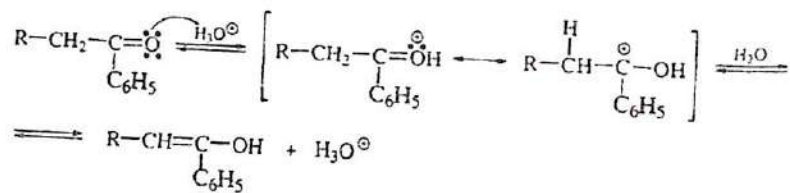
*Зинаи 2-* таъсири ҳалоген бо ионии енолят:



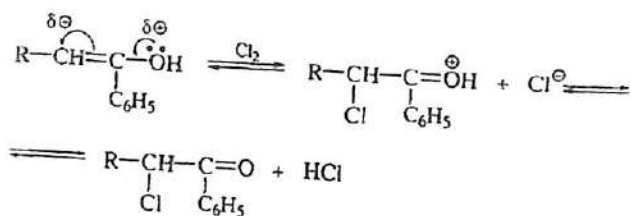
Дар муҳити ишқорӣ реаксияро дар зинаи ҳосилшавии моноҳалогенҳосила нигоҳ доштан хело душвор мебошад. Чунки маҳсулоти ҳосилшуда тез енолизатсия шуда, боз бо ҳалоген ба реаксия меравад. Дар натиҷа зина ба зина ҳамаи атомҳои атомҳои ҳидрогени дар α-ҳолат буда бо ҳалоген ҷой иваз мекунанд. Барои ҳосил кардани моноҳалогенҳосилаҳо реаксияро дар муҳити кислотагӣ мегузaronанд.

Механизми катализи кислотагӣ зинаҳои зеринро аз сар мегузaronанд.

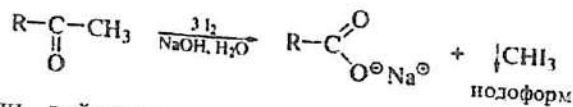
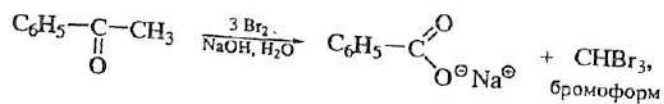
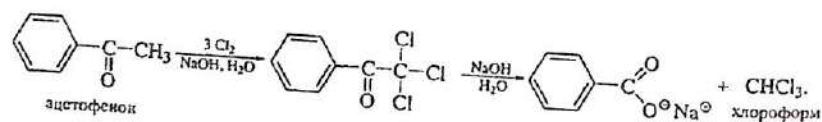
*Зинаи 1-* ҳосилшавии иони енолят:



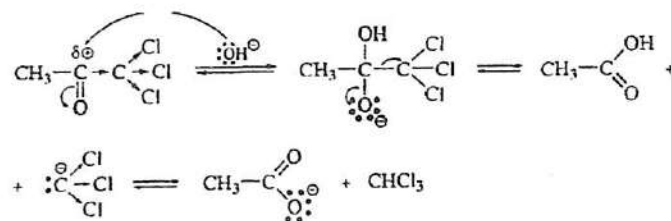
Зинаи 2- таъсири ҳалоген бо иони енолят:



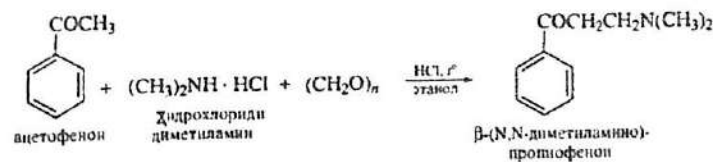
**Реаксияи ҳалоформи.** Метилкетонҳо бо ҳалогенҳо ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) дар маҳлули концентрониди ишқорҳо триҳалогенметилкетон ҳосил мекунанд, ки онҳо гашта бо ишқорҳо ба реаксия рафта ҳалоформ ва намаки кислота ҳосил мекунанд.



Реаксияи вайроншавии триҳалогенметилкетон бо механизми пайвастишавии нуклеофилӣ бо гурӯҳи карбонил мегузарад:

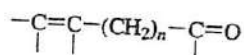


**Реаксияи Манних.** Реаксияи аминометилонидани (*реаксияи Манних*) пайвастаҳое, ки атоми ҳидрогени серҳаракат доранд (алдеҳид ва кетонҳо), бо таъсири формалдеҳид ва аммиак (аминҳо) гузаронида мешаванд. Масалан, ҳангоми гарм кардани ацетофенон бо диметиламин ва параформ дар иштироки  $\text{HCl}$  бо баромади хуб  $\beta$ -( $\text{N,N}$ -диметиламино)пропиофенон ҳосил мешавад.



Алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳад. Алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳад пайвастаҳое мебошанд, ки дар молекулашон бандҳо дучанда ё сечандаи карбон-карбон ва гурӯҳи карбонил доранд. Вобаста ба ҷойгиршавии  $\text{C}=\text{C}$  ва  $\text{C}=\text{O}$  дар молекула алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳад ду навъ мешаванд: алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳаде, ки дар онҳо  $\text{C}=\text{C}$  ва  $\text{C}=\text{O}$  бо ҳамдигар алоқаманд мебошанд ва алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳаде, ки дар онҳо  $\text{C}=\text{C}$  ва  $\text{C}=\text{O}$  аз ҳамдигар ҷудо мебошанд (алоқаманд нестанд).

Сохти алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳаде, ки дар онҳо  $\text{C}=\text{C}$  ва  $\text{C}=\text{O}$  алоқаманд нестанд поён оварда шудаанд. Ҷи тавре ки мебинем, дар онҳо банди дучанда ва гурӯҳи карбонил аз ҳамдигар бо як ё зиёда



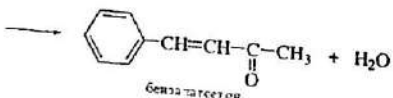
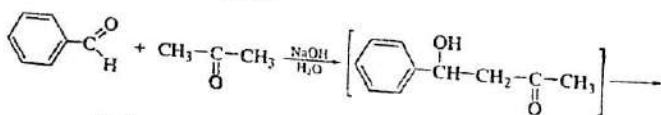
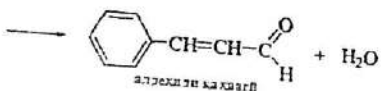
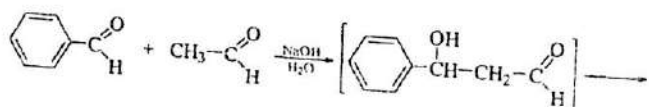
где  $n \geq 1$ .

атомҳои карбони ҳадинок ҷудо карда шудаанд. Ин пайвастаҳо ба реаксияҳои дохил мешаванд, ки ба алкенҳо ва пайвастаҳои карбонилӣ хос мебошанд.

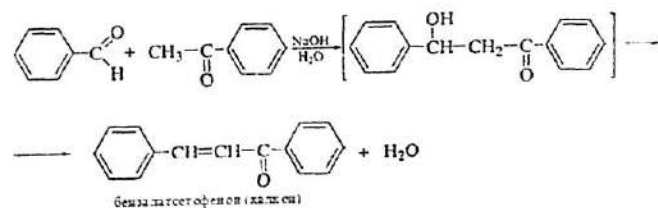
Ба алдеҳиду кетонҳои ароматии бетаде, ки дар онҳо  $\text{C}=\text{C}$  ва  $\text{C}=\text{O}$  бо ҳамдигар алоқаманд мебошанд, алдеҳиду кетонҳои  $\alpha, \beta$ -бетад дохил мешаванд, ки барои онҳо на танҳо хосиятҳои гуруҳҳои функционалии алоҳида ( $\text{C}=\text{C}$  ва  $\text{C}=\text{O}$ ) балки баъзе хосиятҳои дигар низ хос мебошанд.

Мисоли оддитарини чунин алдеҳиду кетонҳо алдеҳиди қаҳвагӣ *во бензалатсетон* мебошанд, ки бо усулҳои ҳосил кардан ва баъзе хосиятҳои онҳо шинос мешавим.

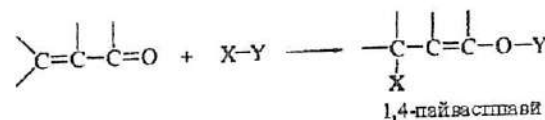
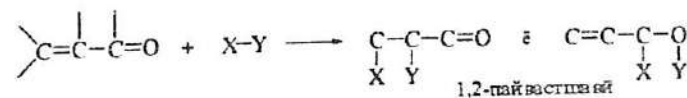
**Реаксия Конденсатсия Кляйзен-Шмид.** Конденсатсияи алдеҳидҳои ароматӣ бо алдеҳиду кетонҳои алифатӣ дар муҳити ишқорӣ ба хосилшавии пайвастаҳои гидроксикарбонилӣ, ки дар онҳо гуруҳи гидроксил дар назди ҳалкаи бензол ҷойгир мебошад, оварда мерасонад. Чунин пайвастаҳои гидроксикарбонилӣ дар шароити муқарарӣ чунон тез дегидрататсия мешаванд, ки онҳоро ҷудо кардан намешавад. Онҳо зуд ба алдеҳиду кетонҳои  $\alpha, \beta$ -бетад табдил меёбанд.



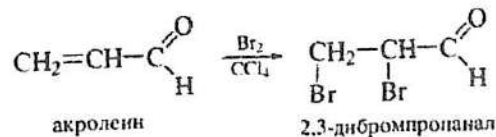
**Конденсатсия алдеҳиду кетонҳои ароматӣ.** Дар ин реаксия алдеҳидҳо ҳамчун компоненти карбонилӣ ва кетонҳо бошанд ҳамчун компоненти метилени иштирок мекунанд. Дар натиҷаи ин реаксия кетонҳои  $\alpha, \beta$ -бетади ароматӣ ҳосил мешаванд, ки номи *халконҳо* маълум мебошанд.



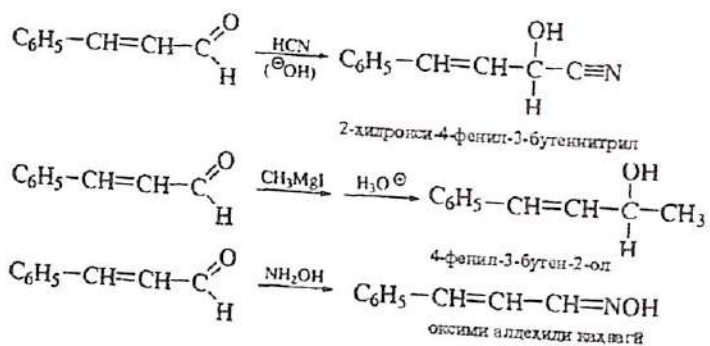
**Хосиятҳои химиявӣ.** Реаксияҳои ё пайвастшавӣ бо алдеҳиду кетонҳои  $\alpha, \beta$ -бетад бо ду роҳ мегузаранд, яке пайвастшавӣ бо гуруҳи  $\text{C}=\text{C}$  ё гуруҳи  $\text{C}=\text{O}$ , ки *1,2-пайвастшавӣ меноманд* ва дуюм *1,4-пайвастшавӣ*, яъне ба аввалу охири системаи алоқаманд (*пайвастшавии алоқаманд*) пайваст мешаванд.



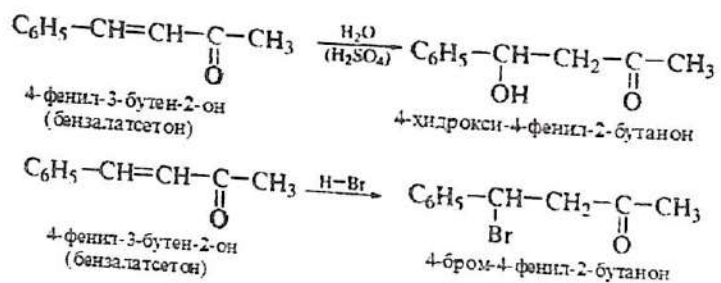
Пайвастшавии ҳалогенҳо бо роҳи *1,2-пайвастшавӣ* мегузарад.



Баъзе реагентҳои нуклеофилӣ бо гуруҳи  $\text{C}=\text{O}$  алдеҳиду кетонҳои  $\alpha, \beta$ -бетад бо роҳи *1,2-пайвастшавӣ* ба реаксия мераванд.



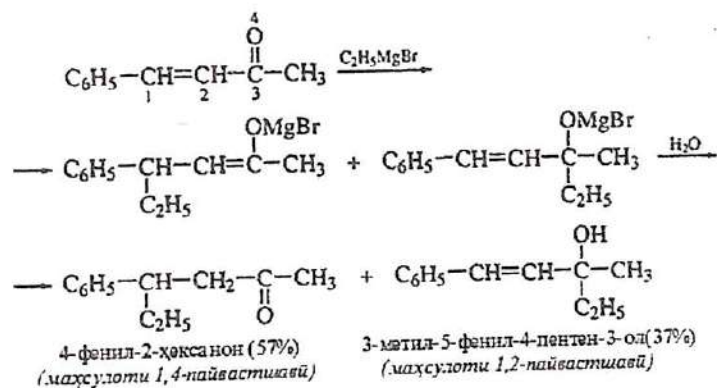
**1,4-Пайвастишавии реагентҳои электрофилий.** 1,4-Пайвастишавӣ бо ширироки реагентҳои электрофилий HCl, HBr, H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>OH/H<sup>+</sup> акси коиди Марковников мегузарад.



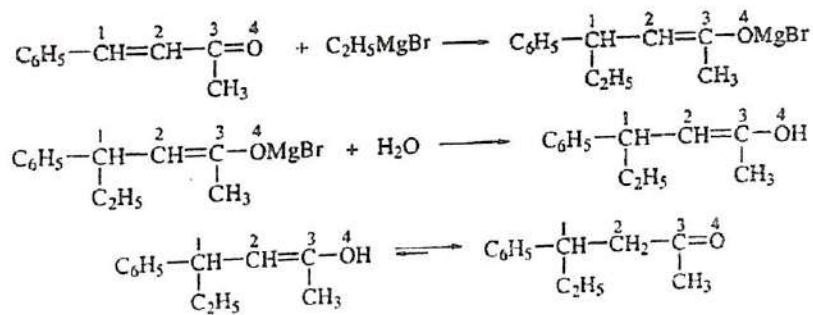
Пайвастишавии аксари C-нуклеофилҳо бо алдехиду кетонҳои α,β-беҳад ба таври **1,4-пайвастишавӣ** мегузарад. Аз ҷумла пайвастишавии иони сианид боҳамин роҳ мегузарад.



Реагенти Гриняр бо кетонҳои α, β-беҳад омехтаи маҳсулоти **1,4-пайвастишавӣ** ва **1,2-пайвастишавӣ** ҳосил мекунад.

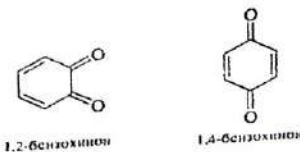


1,4-Пайвастишавӣ зинаҳои зеринро дарбар мегирад.

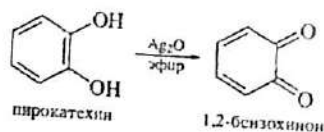


### 9.4. Хинонҳо.

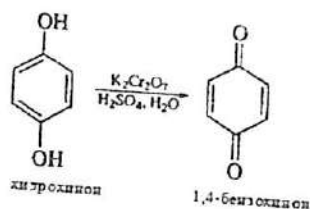
Дикетонҳои α, β-беҳади сохти ҳалқагӣ доштаро қинонҳо меноманд. Муҳимтарини онҳо 1,2- ва 1,4-қинонҳо мебошнд.



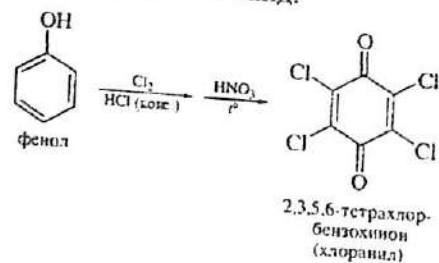
1,2-Бензоқинонро аз пирокатехин дар натиҷаи оксид кардани он бо оксиди нукра, ҳосил мекунад. 1,2-Бензоқинон кристалҳо сурхча ҳосил мекунад, дар ҳаво тез оксид ва полимеризатсия мешавад.



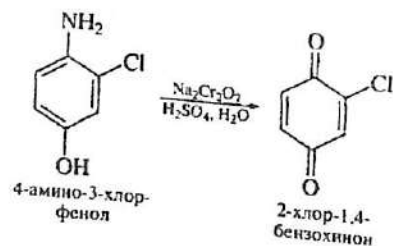
1,4-Бензохинонро аз хидрохинон дар натиҷаи оксид кардани он бо дихромати калий дар кислотаи сулфат, ҳосил мекунанд.



Дар натиҷаи оксид кардани фенолҳо, анилинҳо, п-аминофенолҳо ҳосилаҳои бензохинонҳо ҳосил мешаванд.

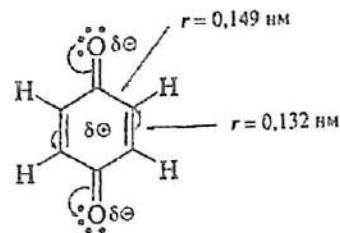


Хосиятҳои физикӣ ва сохти 1,4-бензохинон. 1,4-Бензохинон (конс.) моддаи кристаллии зардча буда, ҳарорати ғудозишаш 115,7 °C мебошад. Дар об



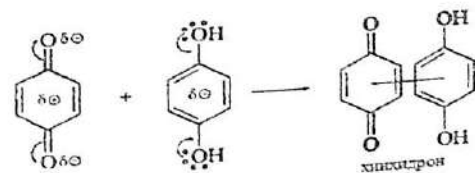
бадҳалшаванда буда, дар ҳалқунандаҳои органикӣ (этанол, эфири диэтил) ва ишқорҳо нағз ҳал мешавад.

Молекулаи 1,2-бензохинон сохти моил дошт, дар он ҳамаи атомҳои карбон ва оксиген дар ҳолати  $sp^2$  хибридизатсия қарор доранд.

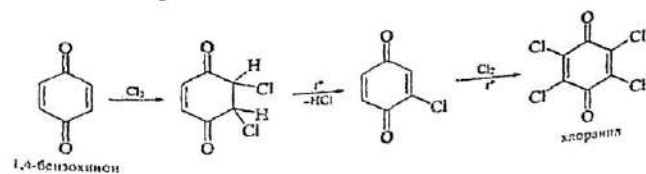


Аз сабаби он, ки бензохинон аз моносикли моили шаш  $\pi$ -электрон дошта иборат мебошад, онро ба синфи пайваستاҳои ароматӣ дохил кардан мумкин мебошад. Вале дарози бардҳои  $C_1-C_2$  ва  $C_2-C_3$  то андозаи фарқ мекунанд, ки онҳоро ба синфи дикетонҳои  $\alpha,\beta$ -беҳад дохил кардан дурусттар мебошад.

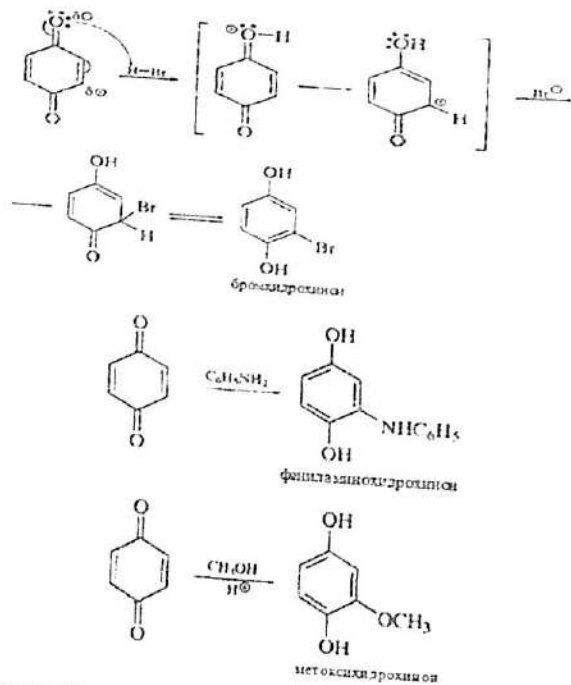
Хосиятҳои химиявӣ. Хосиятҳои  $\pi$ -акцептории хинон. Омехтаи эквимолекулярии 1,4-бензохинон ва хидрохинонро хинҳидрон меноманд. Хинҳидрон  $\pi$ -комплекс мебошад, ки дар он хидрохинон  $\pi$ -донор (ё  $\pi$ -асос) буда, 1,4-бензохинон  $\pi$ -акцептор (ё  $\pi$ -кислота) мебошад.



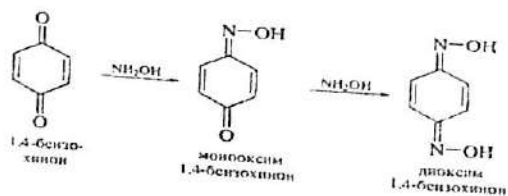
1,2 ва 1,4-Пайвастишавӣ. Барои хинонҳо мисли дигар пайваستاҳои карбонилии  $\alpha,\beta$ -беҳад реаксияҳои 1,2- ва 1,4-пайвастишавӣ хос мебошанд.



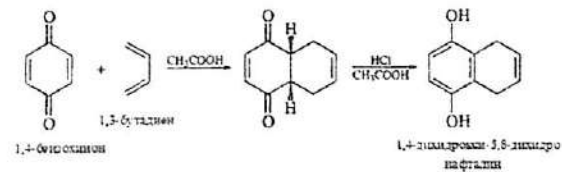
Кислотаҳои хидрогенҳалогенӣ (HCl, HBr), спиртҳо (дар иштироки кислотаҳо) ва аминҳо бо роҳи 1,4-пайвастишавӣ ба реаксия рафта, маҳсулотҳои ҳосилшуда минбаъд ароматизатсия мешаванд.



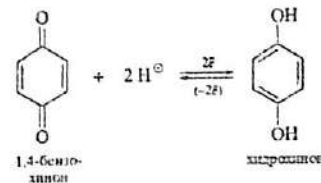
Дар реаксияи бензоқинон бо нуклеофилҳои қавӣ C=O иштирок мекунад.



**Реаксияи Дилс-Алдер.** 1,4-Бензоқинон диенофилӣ фаъол мебошад. Вай бо 1,3-бутадиен дар маҳлули кислотаи атсетат ба реаксияи синтези дисеӣ дохил мешавад. Аддукти ҳосилшуда бо таъсири HCl ароматизатсия шуда, ба ҳосилаҳои хидроқинон мубадал мешавад.

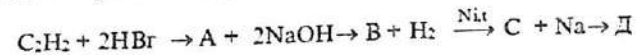


**Барқароркунии хинонҳо.** Хинонҳо оксидунандаҳои пурқувват мебошанд. Бинобар ин, онҳо бо осонӣ барқарор шуда, хидроксибензолҳоро ҳосил мекунанд. Ба сифати барқароркунанда Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HI -ро истифода мебаранд.

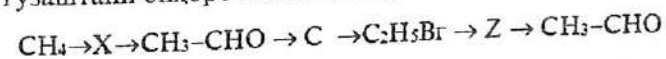


**Машқҳо барои ҳалли мустақилона**

1. Аз алдеҳиди атсетат чӣ тавр дар ду марҳила бромэтан ҳосил кардан мумкин аст? Муодилаи реаксияҳоро тартиб диҳед.
2. Глитсерин ва атсеталдеҳидро бо хидроксиди мис(II) чӣ тавр муайян кардан мумкин аст?
3. Дар табaddулоти оварда шуда пайвастиҳои А, В, С, Д-ро муайян кунед. Муодилаи реаксияҳоро нависед.



4. Дар табaddулоти зерин муодилаи реаксияҳоро нависед ва шароити гузаштани онҳоро нишон диҳед:



5. Аз алдеҳиди атсетат чӣ тавр бромэтан ҳосил кардан мумкин аст? Муодилаи реаксияҳоро тартиб диҳед.
6. Хосиятҳои асосии фарқкунандаи алдеҳидҳоро аз кетонҳо нишон диҳед.

7. Муодилаи реаксияи гидрогенонии атсетонро нависед ва моддан ҳосилшударо номбар намоед.

8. Ба воситаи кадом реаксия атсетонро аз алдехиде, ки бо вай изомер аст, фарк кардан мумкин аст?

9. Баробарии реаксияи атсеталдехидро бо маҳлули аммиакин оксиди нукра нависед.

10. Муодилаи реаксияҳои аз атсеталдехид ҳосил кардани моддаҳои зеринро пешниҳод намоед: а) метан; б) бутан; в) атсетилен.

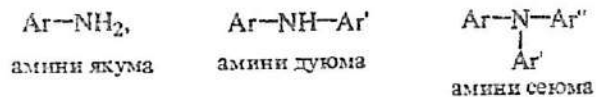
## БОБИ 10

### АМИНҲОИ АРОМАТӢ

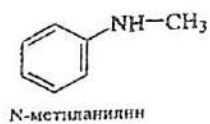
Аминҳои ароматӣ ҳосилаҳои карбоҳидрогенҳои ароматиро меноманд, ки дар онҳо як ё якчанд атомҳои гидрогени ҳалқаи бензол бо аминогурӯҳ ( $\text{NH}_2$ ) иваз шудааст.

Аз тарафи дигар аминҳои ароматиро ҳамчун ҳосилаи аммиак, ки дар он як ё якчанд атоми гидроген бо радикали ароматӣ иваз шудааст, ҳисобидан мумкин аст.

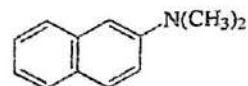
Ба монанди аминҳои алифатӣ аминҳои ароматӣ ҳосилаҳои аммиак буда, онҳо низ якҷума, дуҷума ва сеҷума мешаванд.



Аминҳо вобаста ба намуди радикалҳои бо атоми нитроген пайваस्तбуда ба аминҳои ароматӣ ва алкилароматӣ ҷудо мешаванд. Ба аминҳои алкилароматӣ пайвастагҳои зерин дохил мешаванд.

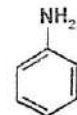


N-метиланилин



N,N-диметил-β-нафтиламин

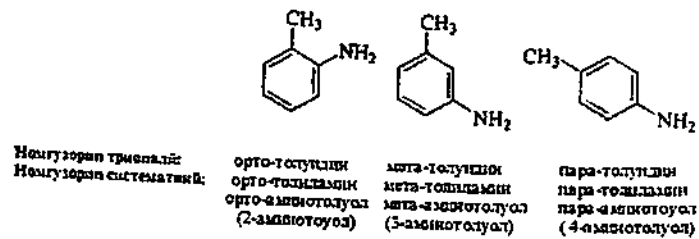
Намояндаи аввали аминҳои ароматӣ анилин мебошад.



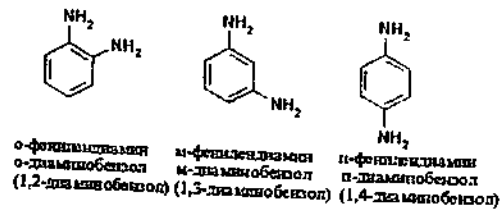
анилин (фениламин, аминобензол)

**Номгузории аминҳои ароматӣ.** Барои аминҳои ароматӣ асосан номгузории тривиалӣ хос мебошад.

Мувофиқи номгузории систематикӣ ҳангоми номгузории аминҳо аз номи радикалҳо бо илова кардани пасванди -амин ё пешванди аминистифода бурда мешавад.

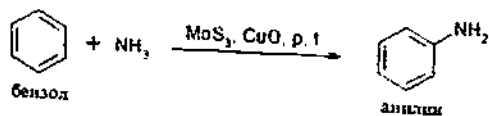


Дар ҳалқаи ароматӣ метавонад ду ва зиёда гуруҳҳои аминӣ мавҷуд бошанд. Номи пайвастагиҳои ду гуруҳи аминӣ дошта (диаминҳо) аз номи боқимондаи ҳалқаи ароматии дувалента, пасванди **-диамин** ё пешванди **диамино-** ва карбоҳидрогени дахлдор ҳосил мешаванд.

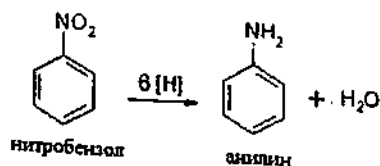


### 10.1. Усулҳои ҳосил кардан.

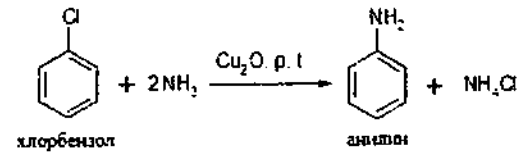
**Аминонидани бензол.** Бевосита аминонидани бензол бо аммиак дар шароити душвор бо иштироки катализаторҳо (намакҳои молибден, волфрам, хром ва оксиди никел ё мис) дар ҳарорати 400°C мегузаранд.



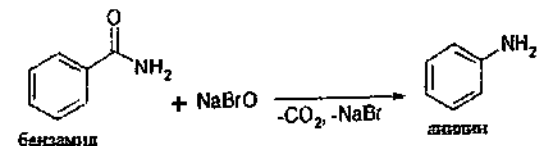
**Барқарор намудани нитробензол.** Бо ин усул аввалин бор Зинин Н.Н. (с.1842) анилинро тавассути таъсир намудани сулфиди аммоний ба нитробензол ҳосил намуд.



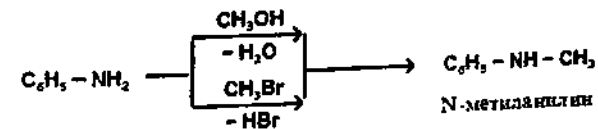
**Аммонолиз арилҳалогенидҳо.** Дар солҳои охир аминҳои ароматиро аз ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ ҳосил мекунанд. Аз сабаби он, ки атоми ҳалогени бо ҳалқаи ароматӣ пайваस्ता буда камҳаракат мебошад, ин реаксия дар шароити душвор бо истифодаи катализаторҳо гузаронида мешавад. Аз тарафи дигар ворид намудани ҷойнишинҳои электроноакцепторӣ ба ҳалқаи бензол равиши ин реаксияро осонтар мекунанд. Ин реаксия бо механизми ҷудошавӣ-пайвастшавӣ мегузаранд.



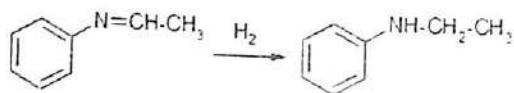
**Реаксияи Гофман.** Дар натиҷаи ҷудошавии CO<sub>2</sub> аз амиди кислотаҳои карбонӣ аминҳои якумин ҳосил мешаванд. Ин реаксия дар иштироки гипоҳалогенидҳои металлҳои ишқорӣ ҳангоми 40-80°C будани ҳарорат мегузаранд.



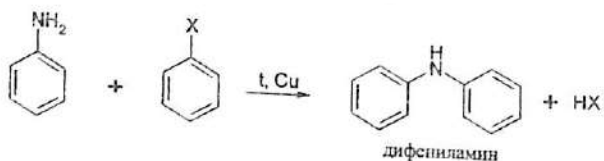
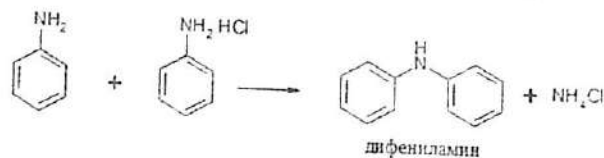
**Алкилонидани аминҳои якумини ароматӣ.** Аминҳои дуома алкилароматӣ тавассути реаксияи алкилонидани аминҳои якума ароматӣ бо спиртҳо ё алкилҳалогенидҳо ҳосил карда мешаванд.



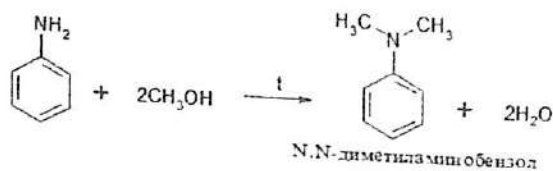
**Ҳидрогенидани асосҳои Шифф.** Ҳангоми ҳидрогенидани асосҳои Шифф низ аминҳои дуома ҳосил мешаванд.



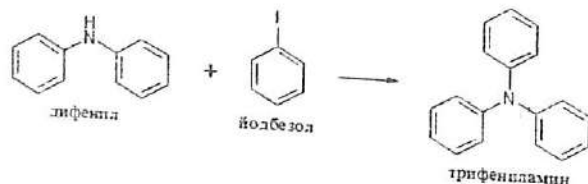
Ғарм намудани аминҳои якума ароматӣ бо намакҳоишон ва таъсири аминҳои якума ароматӣ бо арилҳалогенидҳо. Дар натиҷаи ин реаксияҳо аминҳои дуомилини ароматӣ ҳосил мешаванд.



Ҳосил намудани аминҳои ароматии сеюмин. Ҳангоми алкилонидани аминҳои ароматӣ метавонад аминҳои алкилароматии сеюма ҳосил шаванд.



Аминҳои ароматии сеюмаро ҳангоми арилонидани аминҳои ароматии дуома ҳосил кардан мумкин аст.

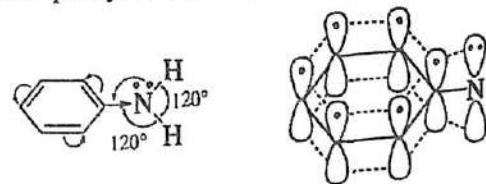


## 10.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Аминҳои ароматӣ моддаҳои моеъи ҳарорати баланди ҷушиш дошта ё моддаҳои кристаллӣ буда, дорони бӯи нофорам мебошанд. Онҳо моддаҳои захрнок ҳастанд. Бо зиёд шудани радикалҳои алкилӣ ва фенилӣ дар об ҳалшавандагиашон кам шуда, бо зиёд шудани миқдори аминогурӯҳ дар молекула ҳалшавандагиашон дар об зиёд мешавад. Аминҳои ароматӣ дар спиртҳо ва эфирҳо нағз ҳал мешаванд. Онҳо дар оксигени ҳаво бо осонӣ оксид мешаванд.

Сохти электронии аминҳои ароматӣ. Дар молекулаи анилин аз ҳисоби нисбатан баланд будани қобилияти электроноакцептории атоми нитроген зичии электрон тавассути системаи  $\sigma$ -банд ба тарафи ҳетероатом лағжида шудааст, яъне атоми нитроген  $-I$  –эффekt зохир менамояд. Вале электроманфии атоми нитроген (3,0) нисбат ба электроманфии атоми карбоне, ки дар ҳолати  $sp^2$ -гибридшавӣ қарор дорад (2,8) на он қадар зиёд мебошад. Аз ҳамин сабаб  $-I$  –эффекти атоми нитроген кам мебошад.

Ҷуфти электронҳои озоди атоми нитроген дар молекулаи анилин бо  $\pi$ -электронҳои ҳалқайи бензол алоқаманд мебошанд, яъне дар ин ҳолат  $+M$  –эффekt дида мешавад. Эффекти мезомерии мусбӣ ҳосилшаванда бисёр назарас мебошад. Аз ҳамин сабаб таъсири  $+M$  –эффekt нисбат ба  $-I$  –эффekt зиёд мебошад:  $+M > -I$ . Шакли резонансии сохти электронии молекулаи анилинро чунин тасвир кардан мумкин аст.

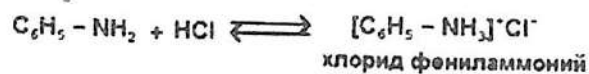


## 10.3. Хосиятҳои химиявӣ

Дар реаксияҳои химиявӣ метавонад гуруҳи аминӣ ё ҳалқайи бензоли аминҳои ароматӣ ба реаксия дохил шаванд.

## 1. Хосияти кислотагӣ ва асосии аминҳои ароматӣ.

а) *Хосиятҳои асосии аминҳои ароматӣ.* Аминҳои ароматӣ, ки хосияти асосиро доро мебошанд, бо кислотаҳои қавӣ ба реаксия дохил шуда намакҳои аммонийро ҳосил мекунанд.



Хосияти асосии аминҳои ароматӣ нисбат ба аминҳои алифатӣ камтар аст. Камшавии хосияти асосии анилин нисбат ба аминҳои алифатӣ дар боҳамтаъсиркунии ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи нитроген бо электронҳои ҳалқаи бензол (алоқамандӣ) мебошад. Алоқамандии мазкур қобилияти пайвастунии протонро ба ҷуфти тақсимнашудаи электронӣ камтар мекунад.

Дар қатори зерин хосияти асосии аминҳо кам мешаванд.



Ҳамин тавр дар алкиламинҳои ароматӣ хосияти асосӣ зиёд буда, ҳангоми пайваст намудани ҳалқаи ароматии дуҷум ва сеҷум бо нитрогени анилин хосияти асосии он кам мешавад (трифениламин тақрибан хосияти асосӣ зоҳир намекунад).

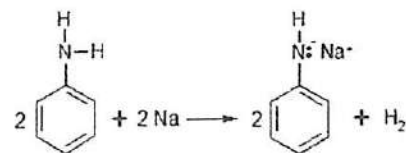
Дар вақти ворид намудани ҷойнишинҳои гуногун ба ҳалқаи бензол низ хосияти асосии аминогурӯҳ тағйир меёбад.

Ҷойнишинҳои электроноаксепторӣ алоқамандии атоми нитрогенро бо ҳалқаи бензол зиёд намуда, хосиятҳои асосии аминҳоро кам мекунанд.

Ҷойнишинҳои электронодонорӣ бошанд, боиси зиёд шудани зичии электрон дар атоми нитроген мегарданд ва ҳамзамон хосияти асосии онро зиёд мекунанд.

б) *Хосияти кислотагии аминҳои ароматӣ.* Хосияти кислотагии аминҳои ароматӣ нисбат ба аминҳои алифатӣ бештар мебошад. Ин ба он вобаста мебошад, ки аз ҳисоби p, π-алоқамандӣ зичии электронӣ дар атоми нитроген кам шуда, қутбнокӣ банди байни N-H зиёд мешавад.

Ҳангоми боҳамтаъсиркунии аминҳои ароматӣ бо металлҳои ишқорӣ ва амидҳо ҳидроген хориҷ мешавад.

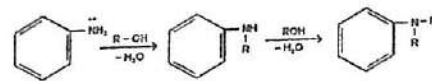


## 2. Хосиятҳои нуклеофилии аминҳои ароматӣ

Ҳарчанд, ки хосияти нуклеофилии аминҳои ароматӣ нисбати аминҳои алифатӣ кам мебошад, вале барои онҳо реаксияҳои алкилонидан, ацилонидан, боҳамтаъсиркунии бо алдегиду кетонҳо ва кислотаи нитрат хос мебошанд.

а) *Алкилонидани аминҳои ароматӣ.* Атоми ҳидрогени гуруҳи аминӣ дар аминҳои ароматӣ қобилияти иваз шудан бо радикалҳои алкилиро дорад. Ба сифати реагентҳои алкилонанда ҳалогеналканҳо, спиртҳо ва диалкилсулфатҳо истифода мешаванд. Реаксияи алкилонидан бо мақсади ҳосил намудани аминҳои ароматии дуҷум ва сеҷума истифода мешавад.

Реаксияи мазкур бо механизми ҷойивазкунии нуклеофилий ( $S_N$ ) мегузарад. Вобаста ба сохти ҳалогеналкан ё спирт реаксия метавонад ба таври  $S_N1$  ё  $S_N2$  гузарад.



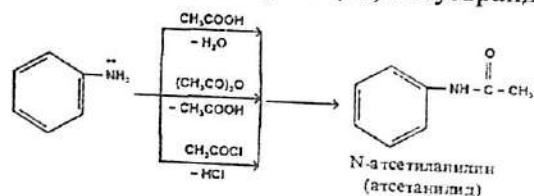
Ди - ва трифениламинҳо хосияти нуклеофилии кам доранд. Аз ҳамин сабаб реаксияҳои алкилонидан бо онҳо суст мегузарад.

б) *Атсилонидани аминҳои ароматӣ.* Атоми водороди гурӯҳи амини дар аминҳои якумин ва дуоимин метавонад бо радикали ацилӣ (RCO-) иваз шавад.

Атсилонидани аминҳои ароматӣ на танҳо бо ёрии анхидрид ва хлорангидриди кислотаҳои карбонӣ инчунин бо ёрии кислотаҳои карбонӣ низ сурат мегирад.

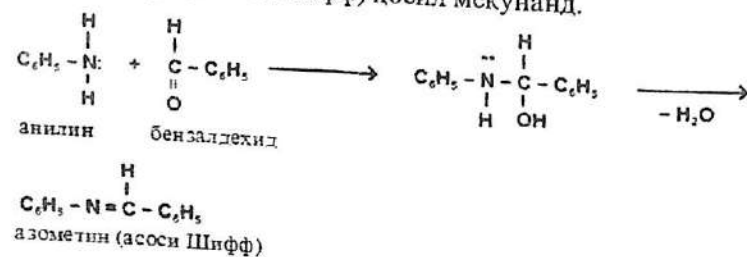
Дар натиҷаи реаксия аминҳои ароматӣ ба амиди кислотаҳои карбонӣ дахлдор мубаддал мегарданд.

Ҳосилаҳои ацилии анилинро *анилидҳо* меноманд. Ин реаксияҳо бо механизми ҷойивазкунии нуклеофилӣ (S<sub>N</sub>) мегузаранд.



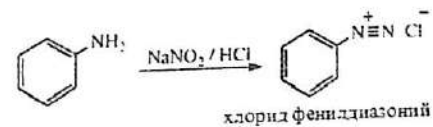
Реаксияи ацилонидаи аҳамияти бисёр калон дорад. Онро барои химия намудани гурӯҳи аминӣ васеъ истифода мекунанд. Амиди кислотаҳои карбонӣ дар муҳити ишқорӣ ва кислотагӣ ба осонӣ ҳидролиз мешаванд. Дар натиҷаи ҳидролизшавӣ гурӯҳи аминии химояшуда аз сари нав барқарор мешавад.

в) *Реаксия аминҳои ароматӣ бо алдегиду кетонҳо.* Аминҳои ароматии якума бо алдеҳид ва кетонҳо бо осонӣ ба реаксия рафта дар натиҷа азометинҳоро (асоси Шифф) ҳосил мекунанд.

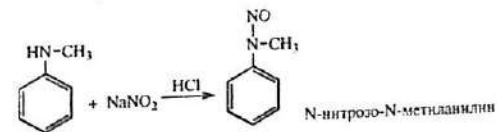


г) *Реаксия аминҳои ароматӣ бо кислотаи нитрит.* Ҳангоми таъсири байниҳамдигарии аминҳои ароматии якума, дуоима ва сеюма бо кислотаи нитрит маҳсулотҳои гуногун ҳосил мешаванд.

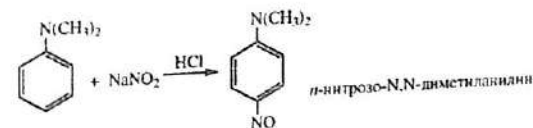
Ҳангоми таъсири мутақобилаи аминҳои якума ароматӣ бо кислотаи нитрит дар ҳарорати 0-5°C диазопайвастаҳо ҳосил мешаванд.



Ҳангоми таъсири мутақобилаи аминҳои дуоима ароматӣ бо кислотаи нитрит N-нитрозо-N-метилаанилинҳо ҳосил мешаванд.

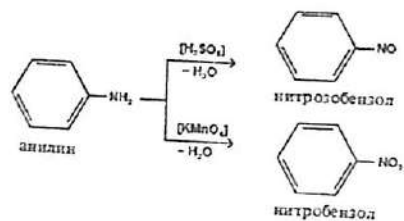


Ҳангоми таъсири мутақобилаи аминҳои сеюма ароматӣ бо кислотаи нитрит реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ ба амал меояд.

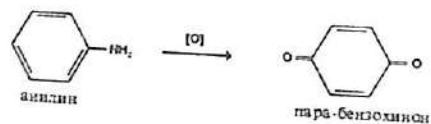


### 3. Оксидшавии аминҳои ароматӣ.

Аминҳои ароматӣ дар муқоиса ба аминҳои алифатӣ бо осонӣ оксид мешаванд. Аминҳои якумаи ароматӣ бо пероксиди кислотаи сулфат (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) то нитрозопайвастаҳо оксид шуда, бо ёрии перманганати калий ё пероксиди водород бошад нитроҳосилаҳои ароматӣ ҳосил менамоянд.



Агар анилинро бо килотаи хромат, дуоксиди манган ва кислотаи сулфат оксид намоем, дар натиҷа бензохинон-1,4 ҳосил мешавад.



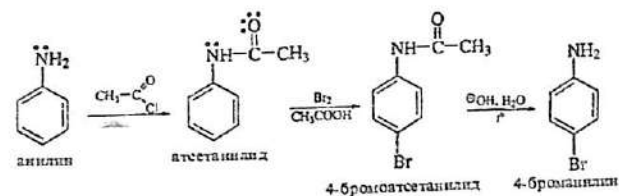
#### 4. Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар ҳалқаи ароматӣ

Таъсири гуруҳи аминӣ дар аминҳои ароматӣ ба он оварда мерасонад, ки реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар орто- ва пара-ҳолати ҳалқаи ароматӣ ба осонӣ гузарад.

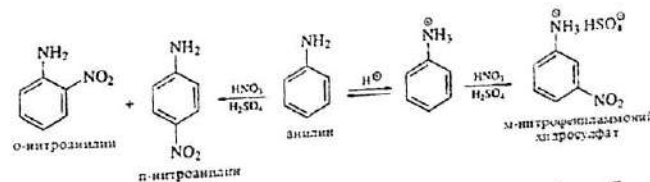
а) **Ҳалогенонидани анилин.** Реаксияи ҳалогенонидани анилин бе иштироки катализатор гузашта, яқбора се атоми ҳидроген бо атомҳои ҳалоген иваз мешаванд.



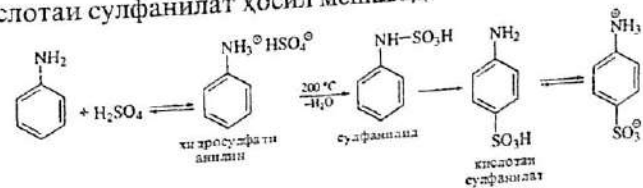
Барои нигоҳ доштани реаксия дар зинаи моноҳалогенҳосила бояд таъсири фаъолнокунадагии аминогурӯҳро кам намоем, ки инро тавассути реаксияи атсетанидани фароҳам овардан мумкин аст. Бромонидани атсетанид дар кислотаи сирко ба ҳосилшавии монобромид оварда мерасонад.



б) **Нитронидани анилин.** Дар иштироки кислотаҳои қавии минералӣ аминҳои ароматӣ ба реаксияи протонидан дучор мешаванд. Ҳангоми протонидани гуруҳи аминӣ гуруҳи аммоний ҳосил мешавад, ки ориентанти гуруҳи дуюм мебошад. Аз ҳамин сабаб ҳангоми нитронидани анилин омехтаи о-, м-, ва п-нитроанилинҳо ҳосил мешаванд.



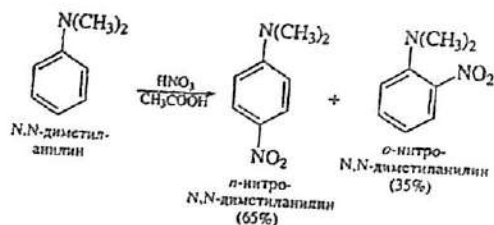
в) **Сулфонидани анилин.** Таъсири кислотаи сулфат бо анилин дар ҳарорати паст ба ҳосилшавии гидросулфати анилин оварда мерасонад. Ҳангоми гарм намудан гидросулфати анилин ба сулфанид мубаддал мегардад. Агар ҳарорати реаксионӣ то 200°C боло бурда шавад, дар натиҷа кислотаи сулфанилат ҳосил мешавад.



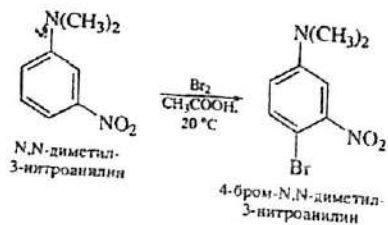
5. **Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар ҳалқаи бензоли аминҳои сеюмаи ароматӣ.** Диалкиламиногурӯҳҳо (R<sub>2</sub>N-) нисбат ба гуруҳи аминӣ қобилияти баланди электрондихиро доранд. Аз ҳамин сабаб реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ аминҳои сеюмаи ароматӣ дар шаронти бисёр нарм гузаронида мешавад. Дар поён мисоли баъзе

реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ бо бо аминҳои сеюмаи ароматӣ оварда шудаанд.

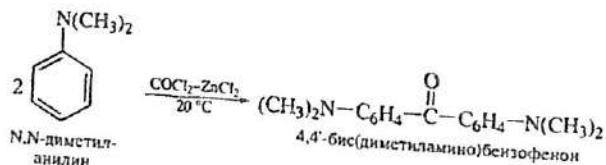
**Нитронидан.**



**Бромонидан.**



**Атсилонидан.**



**БОБИ 11**

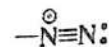
**ДИАЗОПАЙВАСТАҶО**

Диазопайвастаҳо пайвастаҳои органикӣ мебошанд, ки онҳо дорои гуруҳҳои  $-\text{N}_2\text{X}$  ё  $=\text{N}_2$  буда, онҳо бо радикали карбохидрогенӣ мебошанд. Банди байни N-N-ро дар шакли дучанда ё сечанда навиштан мумкин аст. Атомҳои нитроген дар ҳолати  $sp$ -гибридшавӣ қарор дорад. Диазопайвастаҳо дар шакли молекулаҳои нейтралӣ ва катионҳо вомехуранд.

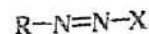
**Тасниф ва номгузори диазопайвастаҳо**

Диазопайвастаҳои ароматӣ аз диазопайвастаҳои алифатӣ бо хосиятҳои химивӣ, устуворӣ ва сохташон ба кулӣ фарқ мекунад. Вобаста ба сохти гуруҳи  $\text{N}_2$  диазопайвастаҳоро ба гуруҳҳои зерин ҷудо мекунад:

1. Намакҳои diazonий



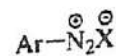
2. Диазоҳосилаҳо



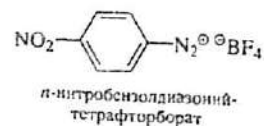
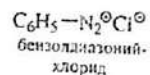
3. Диазоаклканҳо



Дар тадбири амалия бештар намакҳои ароматии diazonий мавриди истифода қарор гирифтаанд, ки онҳоро ба таври умумӣ чунин навиштан мумкин аст.



Дар ин ҷо аниони  $\text{X}^-$  метавонад аниони кислотаҳои қавӣ ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ) ё аниони комплексҳо ( $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) бошад. Намунаи намакҳои ароматии diazonий дар поён оварда шудааст.



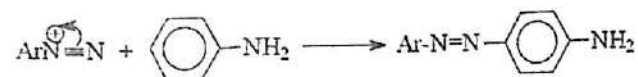
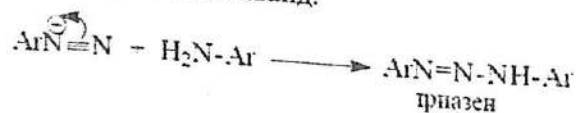
### 11.1. Усулҳои ҳосил кардан.

Намакҳои арилдиазоний тавассути реаксияи боҳамтаъсиркунии аминҳои ароматии якума бо кислотаи нитрит (реаксияи диазотонӣ) ҳосил карда мешаванд. Ин реаксия аввалин бор аз тарафи олими химик-органики олмонӣ П.Грисс соли 1858 пешниҳод карда шуд. Дар як муддати кӯтоҳ реаксияи мазкур барои синтези синфҳои гуногуни пайвастаҳои ароматии аҳамияти калон пайдо кард. Дар саноат намакҳои арилдиазоний барои ҳосил намудани рангҳои гуногун васеъ истифода бурда мешаванд. Аз ҳамин сабаб реаксияи диазотонӣ дар химияи органикӣ ба таври нисбатан ҷурра омӯхта шудааст.

Реаксияи диазотонии аминҳои ароматии якуминро дар шакли умумӣ чунин ифода кардан мумкин аст.



Аз рӯи гузариши реаксияи дидаан мумкин аст, ки барои диазотонӣ ду мол кислотаи хлорид лозим мешавад. Вале дар ин ҷо бояд на камтар аз се мол кислота истифода шавад. Истифодаи барзиёди кислота имконият медиҳад, ки ду реаксияи иловагӣ ба амал наоянд. Дар реаксияи якуми иловагӣ диазокатиони ҳосилшуда метавонад бо амини ароматии аввала триазенҳоро ҳосил намуда, дар реаксияи дуюм бошад аминоазопайваста-ҳо ҳосил мешаванд.



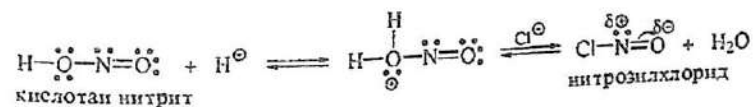
**Диазотонӣ** – реаксияи экзотермӣ буда, дар натиҷа гармин зиёд хориҷ мешавад. Намакҳои диазони аз ҷиҳати термикӣ ноустувор мебошанд. Аз ҳамин сабаб реаксияи диазотонӣ дар ҳарорати 0-5°C гузаронида мешавад.

**Механизми реаксияи диазотонӣ.** Агар реаксияи диазотонӣ дар назари аввал содда намояд ҳам вале онро ба қатори реаксияҳои мураккаби органикӣ дохил мекунанд.

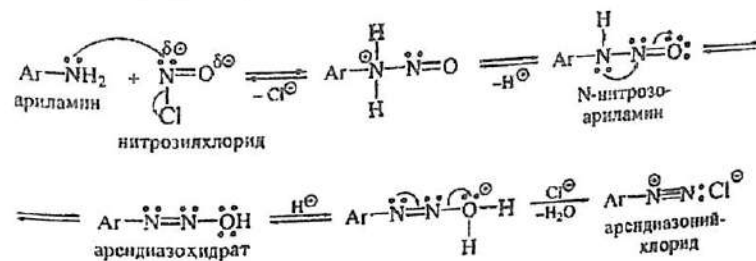
Дар навбати аввал ҳангоми боҳамтаъсиркунии нитрити натрий бо кислотаи хлорид, кислотаи нитрит ҳосил мешавад.



Кислотаи нитрити ҳосилшуда аз таъсири кислотаи хлорид ба нитрозилхлорид мубаддал мегардад.



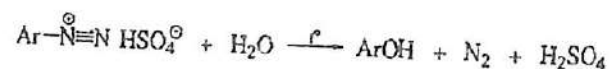
Амини ароматӣ бо нитрозилхлориди ҳосилшуда ба реаксия дохил мешавад, ки механизми реаксия аз чунин зинаҳо иборат аст:



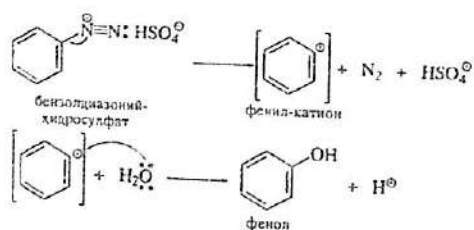
### 11.2. Ҳосилтҳои химиявӣ

1. Реаксияҳои намакҳои ароматии diazonий бо хориҷшавии нитроген.

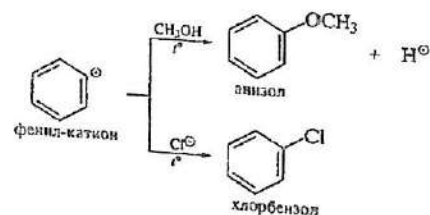
*Ҷойивазкунии diaзогуруҳ ба гуруҳи ҳидроксил.* Реаксияи мазкур ба таври реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилий дар назди атоми карбони ҳалқаи бензол мегузарад. Агар маҳлули обии намакҳои бензолдiazониро ба маҳлули обии кислотаи сулфат ҳамроҳ намуда гарм кунем, дар натиҷа diaзопайваста таҷзия шуда, нитроген ва фенол ҳосил мешавад.



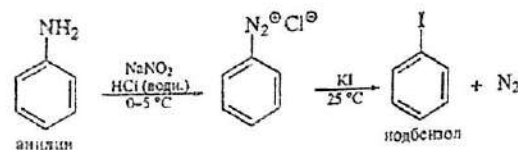
Дар раванди гузариши реаксия ҳамчун моддан мобайна фенилкатсион ҳосил мешавад.



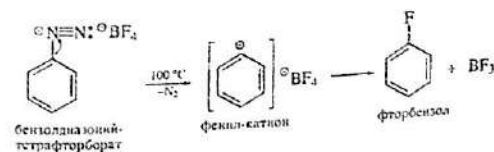
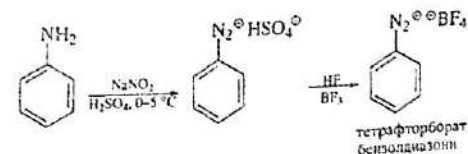
Исботи ҳосилшавии фенилкатсионро ҳамчун моддан мобайна, дар пайвастишавии он ба дилхоҳ реагенти нуклеофилие, ки дар маҳлул мавҷуд мебошад, мушоҳида кардан мумкин аст. Масалан ҳангоми таҷзияи бензолдiazоний дар маҳлули обии спирти метил, ба ғайр аз фенол инчунин анизол низ ҳосил мешавад. Ҳангоми мавҷуд будани хлорид-ион дар баробари маҳсулотҳои дахлдор инчунин ҳосилшавии хлорбензол низ ба мушоҳида мерасад.



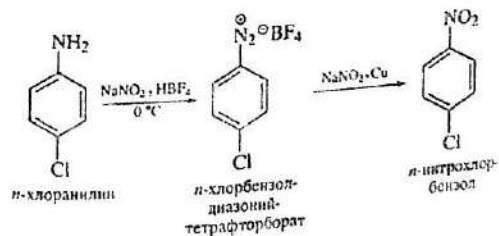
*Ҷойивазкунии diaзогуруҳ ба иод.* Агар дар муҳити реаксионӣ иони иод мавҷуд бошад, diaзогуруҳ бо осонӣ ба атоми иод иваз мешавад. Хосияти нуклеофилии иони иод нисбат ба иони хлор зиёдтар мебошад. Аз ҳамин сабаб ҳангоми мавҷуд будани ионҳои иод ва хлор дар маҳлул ҳамчун маҳсулоти иловагӣ хлорпайваस्ताҳо ҳосил намешаванд.



*Ҷойивазкунии diaзогуруҳ ба фтор ва нитрогуруҳ.* Арилкатциони ҳамчун моддан мобайна ҳосилшаванда метавонад иони фторро низ ба худ пайваст кунад (реаксияи Шиман, 1927). Реаксияи мазкур ҳангоми таҷзияи термикӣ тетрафторборати арендiazоний мегузарад.



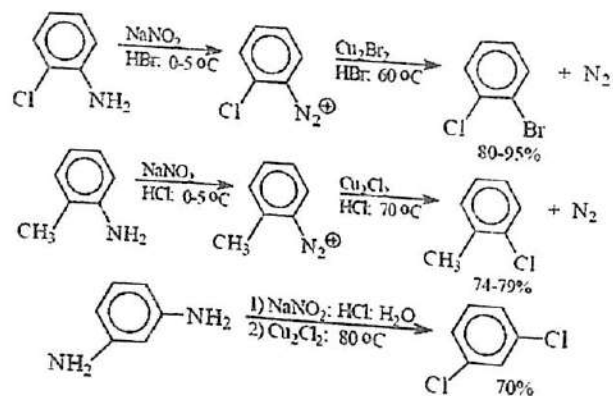
Агар суспензияи тетрафторборати арендiazониро дар ништироки хокаи мис бо маҳлули обии нитрити натрий омехта кунем, дар натиҷа нитроаренҳо ҳосил мешаванд.



**Ҷойивазкунии diaзогуруҳ ба тиогуруҳ.** Ҳангоми таъсири маҳлули оби намакҳои ареназоний бо этилксантогенат дар натиҷа S-арил-О-этилксантогенат ҳосил мешавад, ки ҳангоми ҳидролизшавӣ тиофенолҳои дахлдор ҳосил мешаванд.

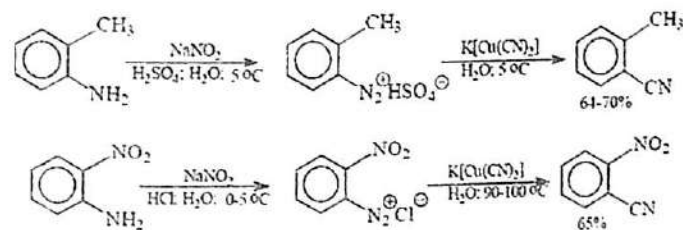


**Ҷойивазкунии diaзогуруҳ ба хлор бром ва сиангуруҳ.** Баромади маҳсулоти арилхлоридҳо, арилбромидҳо ва арилсианидҳо ҳангоми реаксияи байни намакҳои diaзоний бо хлорид, бромид ва сианид-ионҳо бе иштироки катализатор тақрибан то 20% мебошад. Ин моддаҳоро тавассути реаксияи Т. Зандмейер (с.1884) бо баромади баланд ҳосил мекунанд. Дар ин ҷо ҳамчун катализатор намакҳои мис (I) истифода мешаванд.

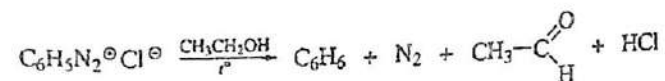


Ба ҷои аниони хлор ва бром дар реаксияи Зандмейер инчунин сианид-ионро низ дар иштироки сианиди мис (I) истифода бурдан

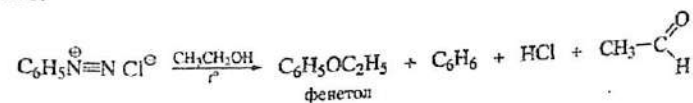
мумкин аст. Реагенти нуклеофилӣ дар ин ҷо иони комплекси  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  ба ҳисоб меравад.



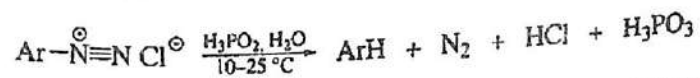
**Ҷойивазкунии diaзогуруҳ ба ҳидроген (реаксияи дезаминионидан).** Ҳангоми гарм намудани омехтаи этанол бо намакҳои diaзоний diaзогуруҳ метавонад бо ҳидроген иваз шавад.



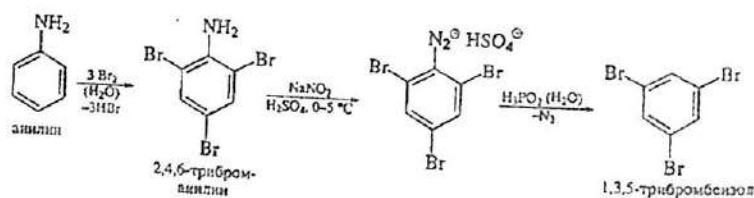
Раванди мазкур бо ҳосилшавии фенил-катион мегузарад, ки инро аз рӯи ҳосилшавии фенетол – ҳамчун маҳсулоти иловагӣ тасдиқ кардан мумкин аст.



Реаксияи барқароршавии намакҳои diaзоний дар маҳлули оби кислотаи ҳипофосфит- $\text{H}_3\text{PO}_2$  қулайтар мегузарад. Ҳангоми каме барзиёд гирифтани микдори  $\text{H}_3\text{PO}_2$  баромади реаксия дар ҳарорати паст низ бисёр хуб мебошад.

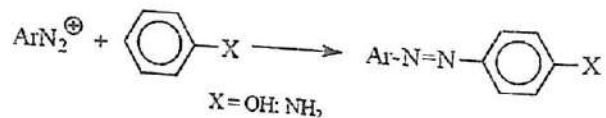


Ин раванд имконият медиҳад, ки пас аз инро намудани масъалаи дахлдори синтетикӣ гуруҳи аминӣ аз молекула дур карда шавад. Ин усул бисёр вақт барои синтези ҳосилаҳои ареноҳи истифода бурда мешавад. Масалан аз анилин 1,3,5-трибромбензолро ҳосил мекунанд.

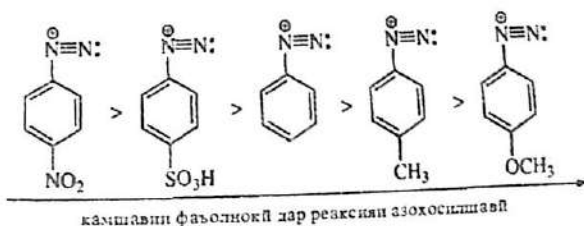


## 2. Реаксияҳои намакҳои диазопайвастаҳои ароматӣ ба хоричшавии нитроген.

**Реаксияи азоомезиш.** Реаксияи ҷойивазкунии электрофилиро бо иштироки намакҳои арендиазоний реаксияҳои азоомезиш меноманд. Субстратҳои ароматӣ (фенолҳо ва аминҳо) дар ин реаксия ба сифати азотартибдихандаҳо баромад мекунанд. Ин реаксия аз нуқтаи назари амалӣ бисёр муҳим мебошад. Намакҳои диазоний бо фенолҳо ва аминҳои ароматӣ ба реаксияи ҷойивазкунии электрофили дохил шуда, азопайвастаҳои рангаро ҳосил мекунанд, ки дар онҳо ду ҳалқаи ароматӣ бо ҳамдигар тавассути азогурӯҳ ( $\text{N}=\text{N}$ ) пайваст шудаанд.

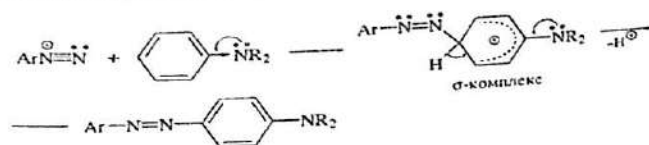


Суръати реаксия аз ҳосияти электрофилии катиони диазоний ва ҳосияти электронодонории азотартибдиханда вобастагӣ дорад. Катионҳои диазоний электрофилҳои заиф ба ҳисоб мераванд, аз ҳамин сабаб танҳо бо ҳосилаҳои бензол, ки дар онҳо гуруҳҳои электронодонорӣ мавҷуданд, ба реаксия дохил мешаванд. Ба ҳосияти электрофилии катионҳои диазоний ҷойнишинҳои дар ҳалқабуда таъсири ҷиддӣ мерасонанд. Агар дар ҳалқаи ароматӣ ҷойнишинҳои электроноаксенторӣ мавҷуд бошанд, ҳосияти электрофилии катионҳои диазониро баланд мекунанд.

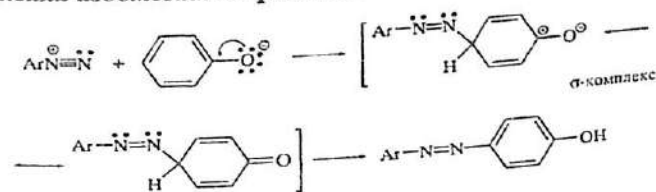


**Механизми реаксияи азоомезиш.** Чи хеле, ки дар боло қайд намудем реаксияи мазкур ба реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ дохил мешавад. Реаксия аз зинаҳои зерин иборат мебошад:

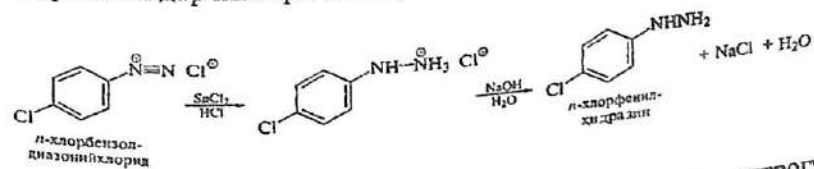
### Реаксияи азоҳосилшавӣ бо аминҳо.



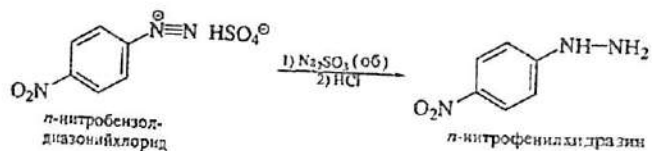
### Реаксияи азоомезиш бо феноксид-ион.



**Барқароршавии намакҳои арендиазоний то арилхидразинҳо.** Дар шароити лабораторӣ арилхидразинҳои ароматиро бо осонӣ тавассути реаксияи барқароркунии намакҳои арендиазоний ҳосил кардан мумкин аст. Ин реаксия дар иштироки хлориди қалъагӣ (II) мегузарад.

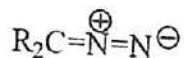


Ҳангоми дар ҳалқаи ароматӣ мавҷуд будани нитрогурӯҳ барқароркунии дар иштироки сулфити натрий гузаронида мешавад, чунки хлориди қалъагӣ қобилияти барқароркунии нитрогурӯҳро низ дорад.

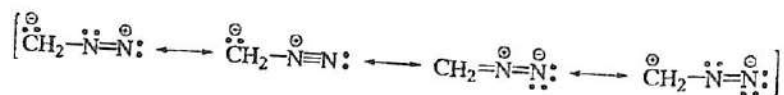


### 11.3. Диазоалканҳо

Сохти молекулаи диазоалканҳои алифатиро бо формулаи умумии зерин ифода кардан мумкин аст.



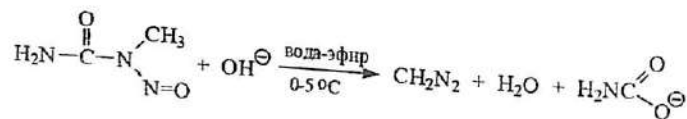
Заряди манфӣ дар диазоалканҳо байни атоми нитрогени канорӣ ва карбон тақсим шудааст. Структураи резонансии диазоалканҳо чунин мебошад.



Диазоалканҳо ҳамчун реагентҳои бифилӣ (дузаряда) қобилияти баланди реакционӣ дошта, дар ҳарорати хона ноустувор мебошанд. Дар ҳарорати  $-20^\circ\text{C}$  маҳлули эфирии диазометан метавонад ба муддати дароз нигоҳ дошта шавад.

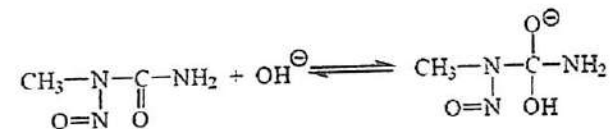
#### 11.3.1. Усулҳои ҳосил намудани диазоалканҳо.

1. Таъсири *N*-метил-*N*-нитрозомочевина ба маҳлули концентронидани ишқорҳо. Ин реаксия яке аз усулҳои беҳтарини ҳосил намудани диазоалканҳо ба ҳисоб меравад, ки соли 1930 аз тарафи олим Ф. Арндт пешниҳод гардидааст.

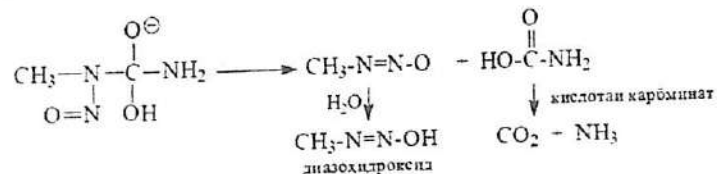


*Механизми реаксия.* Реаксияи мазкур дар зинаҳои зерин мегузарад.

*Зинаи 1.* Пайвастишавии ҳидроксид-ион ба гуруҳи карбонилии мачевина.



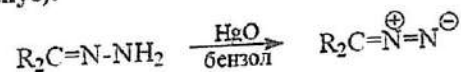
*Зинаи 2.* Ҷудошавии диазоҳидроксид аз аниони мобайнаи ҳосилшуда.



*Зинаи 3.* Дар зери таъсири ишқор табдилёбии диазоҳидроксид ба диазометан.

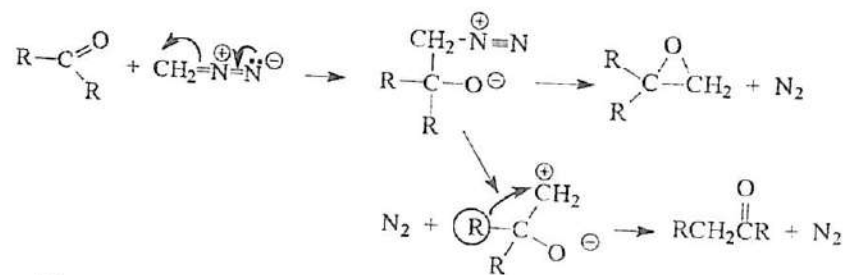


2. Оксидкунии хидразонҳои дахлдор бо ёрии оксиди симоб (реаксияи Т. Курсиус).

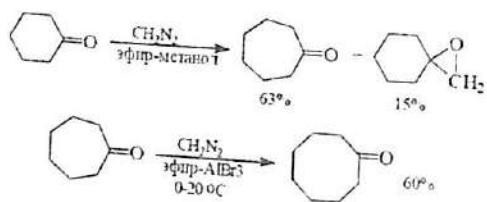


#### 11.3.2. Хосиятҳои химиявии диазоалканҳо

1. Таъсири диазометан ба алдеҳиду кетонҳо. Ҳангоми боҳамтаъсиркунии алдеҳиду кетонҳо ба диазометан ҳомологҳои пайвастаҳои карбонилӣ ва ҳамчун моддаҳои иловагӣ оксиданҳо ҳосил мешаванд.

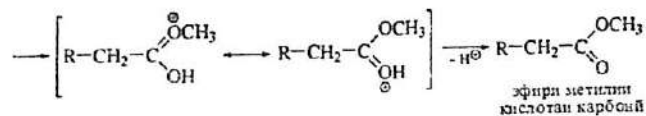
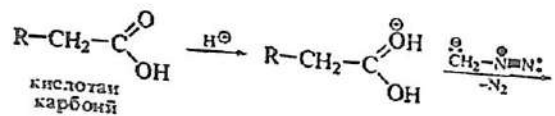


Ин реаксия имконият медиҳад, ки ин усул барои калонтар кардани ҳаҷми ҳалқаи баъзе кетонҳои ҳалқагӣ ёрӣ мерасонад. Агар дар реаксия кислотаҳои кавии Люис (бромид ва хлориди алюминий) истифода бурда шаванд, ҳосилшавии моддаҳои иловагӣ (оксиранҳо) ба миқдори ҳадди ақал кам мешаванд.



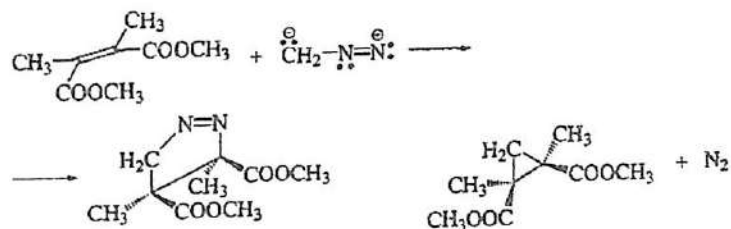
Реаксияи мазкур асосан барои ҳосил кардани циклохептанон ва циклооктанон истифода бурда мешавад. Кетонҳои циклии андозаашон C8-C12 бисёр суст ба реаксия дохил шуда, кетонҳои циклии андозаашон хурд бошад омехтаи мураккаби маҳсулотхоро ҳосил мекунанд.

**Таъсири диазометан ба кислотаҳои карбонӣ.** Диазометан агенти нарми алкилонанда ба ҳисоб меравад. Бо ёрии он кислотаҳои карбонӣ, кислотаҳои минералӣ ва фенолҳоро ба реаксияи метилонидан дохил намудан мумкин аст. Дар раванди реаксия аз диазометан карбен ҳосил мешавад.

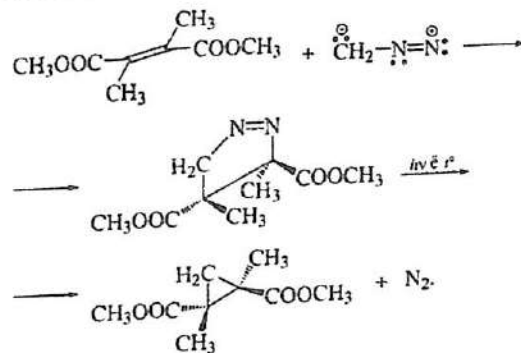


**Реаксияи циклохептанон.** Диазометан ва дигар диазоалканҳо метавонанд бо пайвастаҳои 1,3-диполярӣ ба реаксия дохил шаванд.

**Реаксияи диазометан бо диметил-2,3-диметилмалеат.**

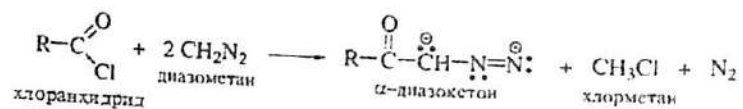


**Реаксияи диазометан бо диметил-2,3-диметилфумарат.**

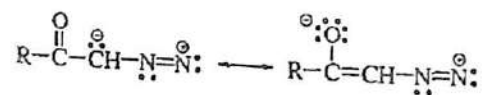


Чун хеле, ки мебинем реаксия ҳамчун син-пайвастшавӣ ба таври стереоспесификӣ мегузарад.

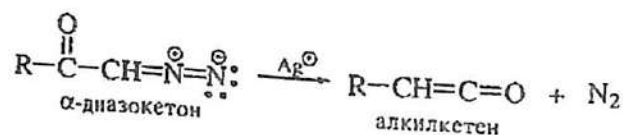
**Реаксияи Аридт-Эйстерт.** Диазометан бо хлорангидриди кислотаҳои карбонӣ ба реаксия дохил шуда, α-диазокетонҳоро ҳосил мекунанд. Ҳамчун ҳалқунанда спиртҳое, ки дар ҳарорати баланд мечушанд (спирти бензил, 2-октанол ва ғайра) истифода мешаванд.



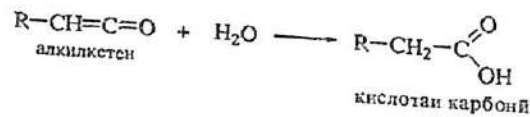
α-диазокетонҳо нисбат ба диазоалканҳо устувортар мебошанд, чунки дар α-диазокетонҳо стабилизатсия иловагии резонанс аз ҳисоби гуруҳи C=O ҷой дорад.



Диазокетонҳо метавонанд ҳангоми гармкунӣ то ҳарорати 160°C-180°C дар иштироки катализатор (намакҳои Ag(I)) ё дар иштироки рӯшноӣ молекулаи нитрогенро аз худ ҷудо намоянд.



Ҳидролизи алкилкетен бо баромади хуб ба ҳосилшавии кислотаҳои карбонӣ оварда мерасонад, ки занҷири он аз моддаи аввалаи хлорангидрид дарозтар мебошад.



Ҳосилшавии ҳомологи наздиктарини кислотаҳои карбонӣ, ки дар натиҷаи боҳамтаъсиркунии хлорангидрид ба диазометан рӯй медиҳад реаксияи Ардт-Эйстерт (1927) номида мешавад.

## БОБИ 12.

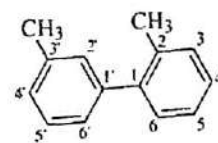
### КАРБОУДИРОГЕНҲОИ АРОМАТИИ БИСҶАЛҚАҒӢ (ПОЛИСИКЛӢ)

Ду гуруҳи карбоҳидрогенҳои ароматии полиҳалқагӣ мавҷуданд:

1. Карбоҳидрогенҳои ароматии полиҳалқагӣ, ки ҳалқаҳои онҳо изолятсияшуда (аз ҳамдигар ҷудо) мебошад.
2. Карбоҳидрогенҳои ароматии полиҳалқагӣ, ки ҳалқаҳои онҳо конденсатсияшуда мебошад.

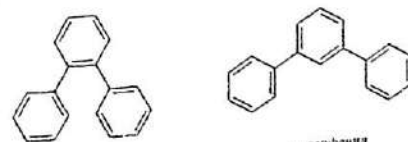
Пайвастаҳое, ки дар онҳо ду ҳалқа (ё якчанд) тавасути бандҳои оддӣ пайваस्त шудаанд, карбоҳидрогенҳои ароматии ҳалқаҳои онҳо изолятсияшуда номида мешаванд. Мисолҳои классикии пайвастаҳои ин синф бифенил (дифенил), терфенил, кватерфенил ва ғайра мебошанд.

Қоидаи рақамгузори атомҳои молекулаи бифенилҳо дар мисолҳои поён овардашуда нишон дода шудаанд.



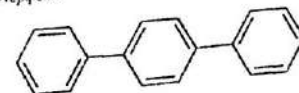
2,3'-диметилбифенил

Се ҳалқаи ароматӣ метавонанд дар терфенилҳо бо се шакл пайваस्त шаванд: o-, m- ва p-терфенилҳо.



o-терфенил

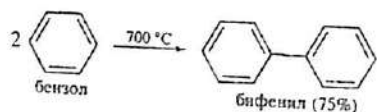
m-терфенил



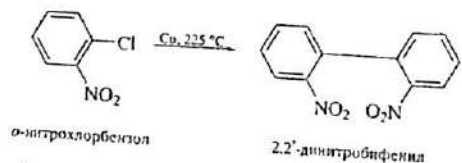
p-терфенил

#### 12.1. Усулҳои ҳосил кардан.

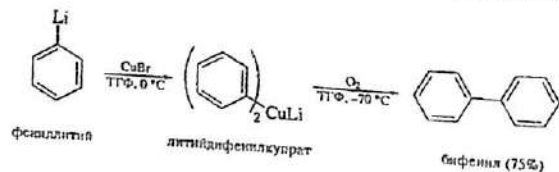
**Пиролизи бензол.** Дар сатхи истеҳсолот бифенилро тавассути реаксияи пиролизи бензол ҳосил мекунанд.



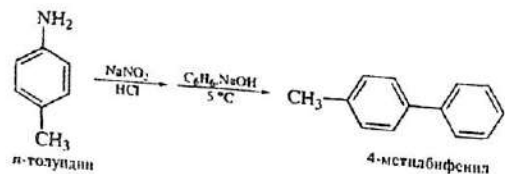
**Реаксияи Улман.** Барои ҳосил намудани ҳосилаҳои симметри бифенилҳо арилҳалогенидҳои дахлдорро бо хокаи мис гарм мекунанд. Реаксияи бо иодидҳои ароматӣ нармтар мегузарад ва агар дар ҳалқаи ароматии арилҳалогенидҳо ҷойнишинҳои электроноаксепторӣ мавҷуд бошанд, қандашавии ҳалоген боз ҳам осонтар мешавад (реаксияи Улман, с.1901)



**Оксидкунии диарилкупратҳо.** Ин реаксия дар шароити нарм гузашта, бо баромади баланд маҳсулоти реаксия ҳосил мешавад.

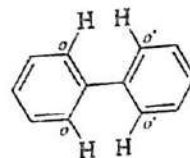


**Реаксияи Хомберг-Баҳман.** Бо ёрии ин реаксия ҳосилаҳои биарилҳои гайрисимметриро ҳосил мекунанд. Диазопайвастаҳое, ки ба таври стандартӣ ҳосил карда мешаванд, дар муҳити ишқорӣ ва ҳарорати паст бо аренҳои моеъ омехта менамоянд (реаксияи Хомберг-Баҳман, с.1924)

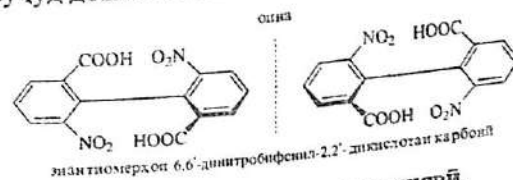


## Сохти бифенил ва ҳосилаҳои бифенил

Дар ҳолати кристаллӣ ҳарду ҳалқаҳои бифенил дар як ҳамворӣ ҳоб мекунанд. Дар маҳлул ва ҳолати газӣ қунҷи байни ҳамворихон ҳалқаҳои бензолӣ 45° -ро ташкил медиҳад. Сабаби аз ҳолати ҳамворӣ баромадани ҳалқаҳои бензол дар боҳамтабсиркунии орто- ва орто'-атомҳои ҳидрогенҳои молекулаи бифенил мебошад.

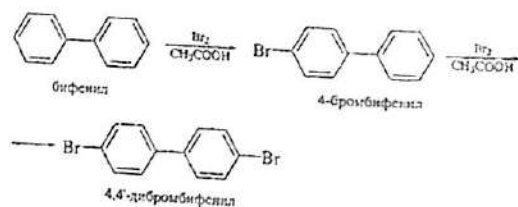


Агар дар орто- ва орто'-ҳолатҳо ҷойнишинҳои қалон мавҷуд бошанд, даврзании банди C - C душвортар мегардад. Агар ҷойнишинҳо гуногун бошанд, маҳсулотҳои дахлдори ҳосилшаванда дар шакли энантимерҳо вучуд дошта метавонанд.



## 12.2. Ҳосиятҳои химиявӣ.

Бифенил нисбат ба бензол дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ фаъолтар мебошад. Ҳангоми бромонидани бифенил бо миқдори эквивалентӣ 4-бромбифенил ҳосил мешавад. Дар вақти изофабудани миқдори бром 4,4'-дибромбифенил ҳосил мешавад.



Айнан ҳамин тавр нитронидан, ацетилонидан ва дигар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ бо бифенил мегузаранд.

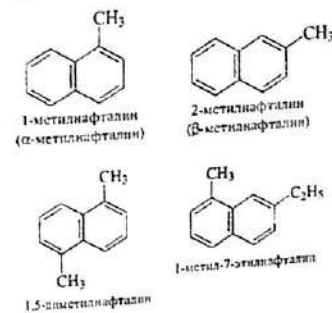
### БОБИ 13.

## КАРБОҲИДРОГЕНҲОИ АРОМАТИИ ҲАЛҚАИ БЕНЗОЛАШОН КОНДЕНСАТСИЯШУДА.

Ҳалқаҳои бензолисе, ки ду атоми карбони умумӣ доранд, конденсатсияшуда ном доранд. Карбоҳидрогенҳое, ки дар таркибашон ду ва зиёда ҳалқаҳои бензолии конденсатсияшуда доранд, карбоҳидрогенҳои ароматии конденсатсияшуда номида мешаванд. Рақамгузори чунин атомҳо дар мисоли нафталин, антрацен ва фенантрен нишон дода шудаанд.

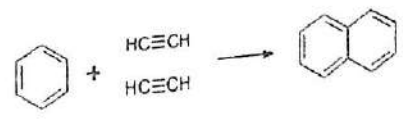


Дар поён номгузориҳои ҳосилаҳои нафталин оварда шудаанд.

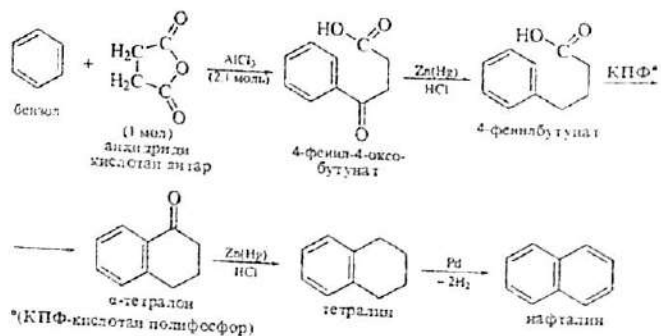


### 13.1. Усулҳои ҳосил кардан.

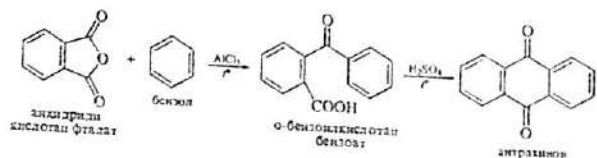
1. Ҳангоми гузаронидани буғҳои бензол ва ацетилен аз кабаҳои ангиштсанги гармкардашуда дар ҳарорати 400°C нафталин ҳосил мешавад.



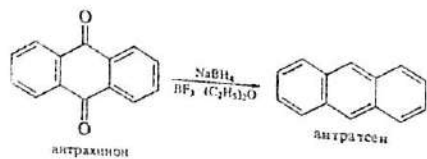
2. Яке аз роҳҳои қулайи дар озмоишгоҳ ҳосил намудани чунин карбохидрогенҳо реаксияи атсилонидан бо усули Фридел-Крафтс мебошад. Дар поён ҳосилшавии нафталин бо усули мазкур нишон дода шудааст.



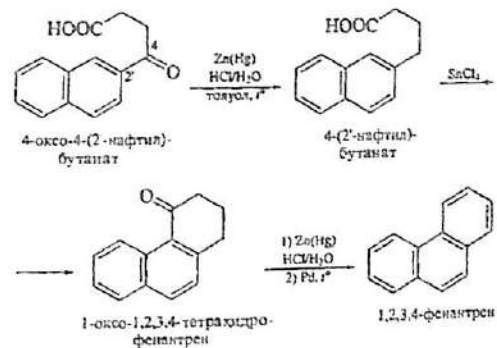
Антрацен ва бисёре аз ҳосилаҳои онро аз бензолиҳои дахлдор ва анхидриди кислотаи фталат ҳосил мекунанд.



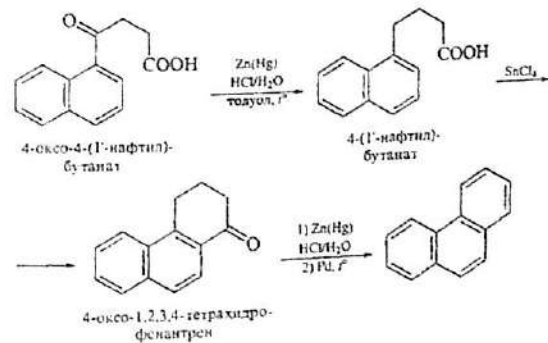
Антрахинон ва ҳосилаҳои он аз таъсири реагентҳои гуногун, аз он ҷумла бо таъсири борхидриди натрий метавонанд ба антраценҳои дахлдор табдил ёбанд.



Аз анхидриди кислотаи янтар ва маҳсулотҳое, ки дар натиҷаи атсилонидани нафталин ҳосил мешавад, фенантренҳоро ба осонӣ ҳосил мекунанд.



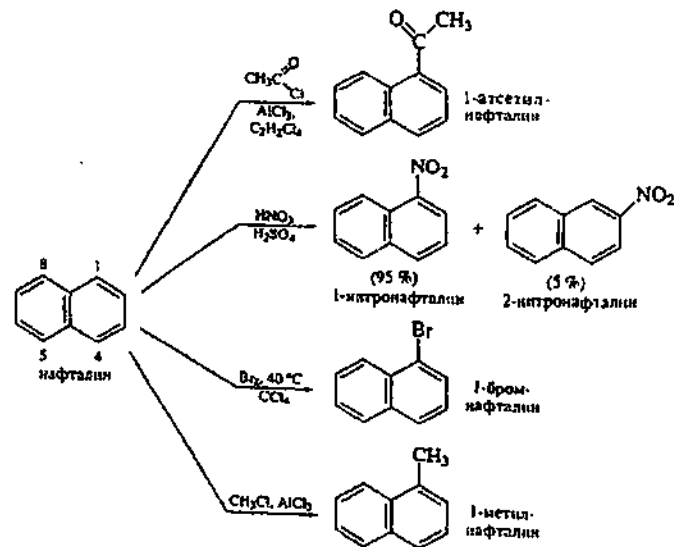
Фенантрено бо ёрии усули дар боло овардашуда аз 4-оксо-4-(1'-нафтил) кислотаи бутанат низ ҳосил кардан мумкин аст.



### 13.2. Ҳосиятҳои химиявӣ.

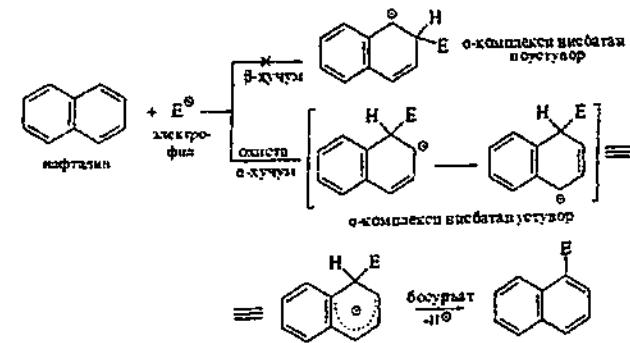
Дар таркиби молекулаҳои карбохидрогенҳои ароматии конденсатсияшуда  $(4n+2)$   $\pi$ -электронҳо дида мешавад. Онҳо ба монанди аннуленҳои моноҳалкагӣ қисман ба қондаи Хюккел итоат мекунанд. Карбохидрогенҳои ароматии конденсатсияшуда бисёре аз ҳосиятҳои карбохидрогенҳои ароматиро доро мебошанд. Пеш аз ҳама онҳо ба реаксияҳои ҷойивакунии электрофилии ароматӣ дохил мешаванд. Дар умум ин пайвастаҳо ҳангоми реаксияҳои  $\text{SeAg}$  нисбат ба бензол ғаълтар мебошанд.

Реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ. Дар поён як қатор реаксияҳои электрофилии нафталин оварда шудаанд.

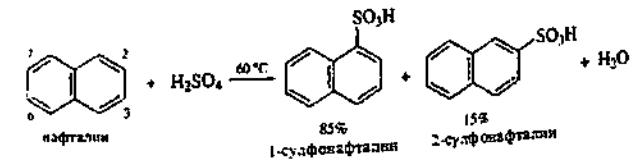


Чи хеле, ки аз реаксияҳои овардашуда дида мешавад, ҷойивазкунии дар  $\alpha$ -ҳолати молекулаи нафталин (ҳолатҳои 1,4,5,8) мегузарад.

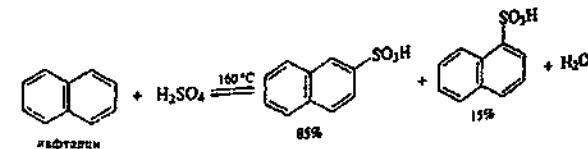
Сабаби дар  $\alpha$ -ҳолат гузаштани реаксияҳои электрофилии дар он мебошад, ки  $\sigma$ -комплекси дар ин маврид ҳосилшаванда нисбат ба  $\sigma$ -комплекси дар  $\beta$ -ҳолат ҳосилшаванда устувортар мебошад. Ҳангоми таъсири электрофил ба  $\alpha$ -ҳолат ду сохти резонансӣ ва ҳангоми таъсир намудани электрофил ба  $\beta$ -ҳолат танҳо як сохти резонансиро навишта мумкин аст.



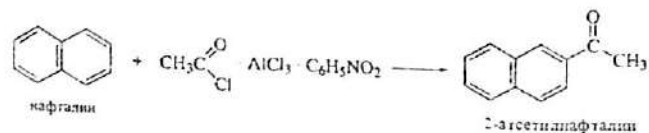
Пайвастшавии электрофил ба  $\beta$ -ҳолат (ҳолатҳои 2,3,6,7) кам волеҳурд. Вале шароитҳои махсусе вучуд дорад, ки реаксияи ҷойивазкунии электрофилии дар  $\beta$ -ҳолат мегузарад. Агар сулфонидани нафталин дар ҳарорати  $60^\circ\text{C}$  гузарад ва ба сифати реагенти сулфонанда моноҳидрати кислотаи сулфат истифода шавад, маҳсулоти асосии реаксия 1-сулфонафталин мебошад. Реаксия барнагарданда мебошад.



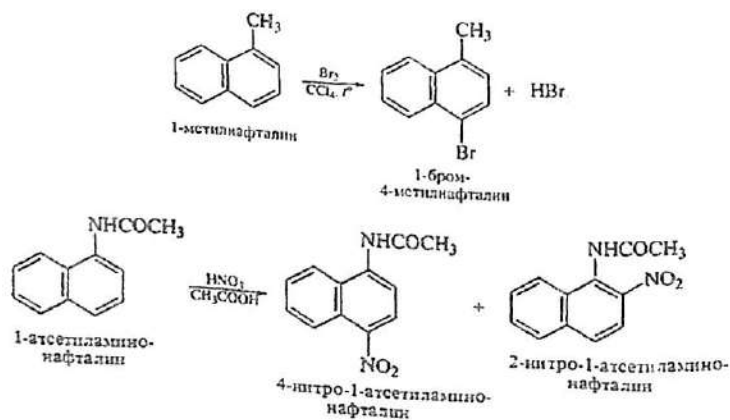
Агар реаксия дар ҳарорати  $160^\circ\text{C}$  гузаронида шавад ва ба сифати реагенти сулфонанда кислотаи концентронидани сулфат истифода шавад, маҳсулоти асосии реаксия 2-сулфонафталин мебошад. Реаксия баргарданда мебошад. Ҳангоми гарм намудани 1-сулфонафталини ҳолис ба  $160^\circ\text{C}$  дар натиҷа он ба 2-сулфонафталин табдил меёбад. Чунки 2-сулфонафталин аз ҷиҳати термодинамикӣ нисбатан устувортар мебошад.



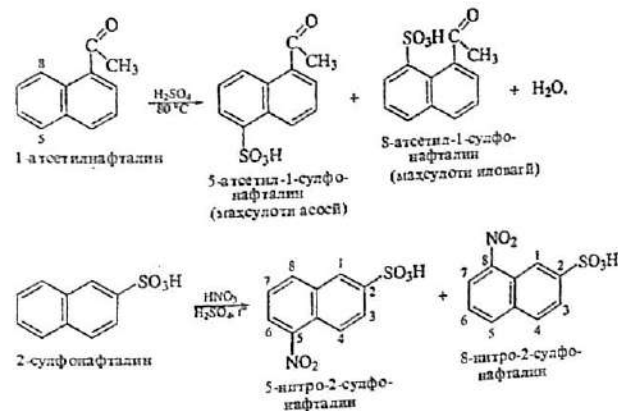
Вобастагии сохти маҳсулоти реаксия аз шароити реакиро дар мисоли атсетилонидани нафталин бо усули Фридел Крафтс низ мушоҳида кардан мумкин аст. Агар дар реаксияи мазкур ба сифати ҳалқунанда тетраҳлорэтан ё сулфиди карбон  $CS_2$  истифода бурда шавад, маҳсулоти асосии реаксия 1-атсетилнафталин мебошад. Агар ба сифати ҳалқунанда нитробензол истифода шавад, реаксия дар  $\beta$ -ҳолат мегузарад. Сабоби дар  $\beta$ -ҳолат ҳолат гузаштани реаксия ҳосилшавии комплекси калонҳаҷми агенти атсилонанда бо нитробензол мебошад, ки аз ҷиҳати фазой ба  $\alpha$ -ҳолат наздик шуда наметавонад.



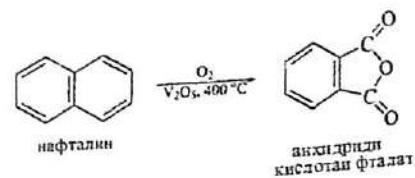
Ҳангоми ворид намудани ҷойнишини дуҷум дар молекулаи нафталин ориентатсияро ҷойнишини дар ҳалқабуда муайян мекунад. Ҷойнишинҳои электронодонори дар молекулаи нафталин мавҷудбуда самти ҳучуми электрофилро ба ҳамон ҳалқа раван мекунад. Дар ин вақт  $\sigma$ -комплекси ҳосилшаванда бисёр устувор мебошад.



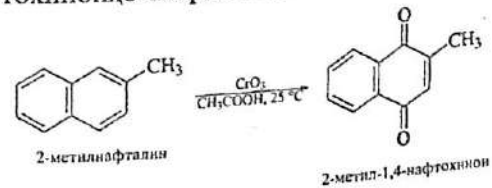
Ҷойнишинҳои электроноакseptории ҳалқаи нафталин самти ҳучуми электрофилро ба ҳолатҳои 5-ум ва 8-уми ҳалқаи паҳлуи равона мекунад.



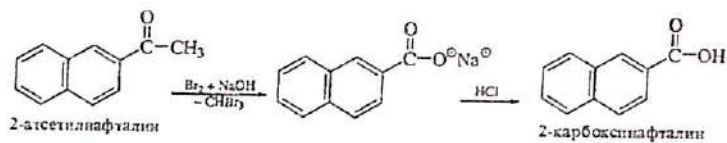
Оксид намудани нафталин ва ҳосилаҳои он. Оксидкунии нафталин дар шароити саҳт ба ҳосилшавии анҳидриди кислотаи фталат оварда мерасонад.



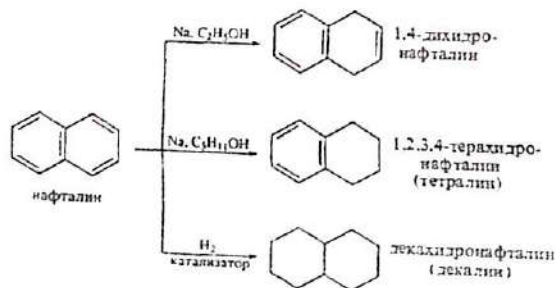
Оксид намудани ҳомолоғҳои нафталин дар шароити нарм ба ҳосилшавии нафтоқинонҳо оварда мерасонад.



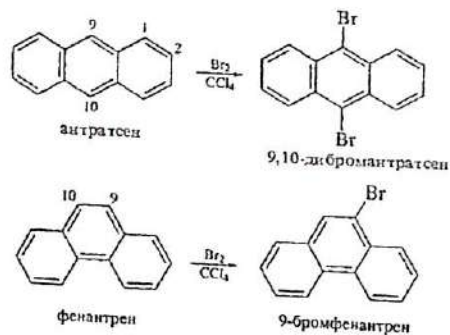
Реаксияи ҳалогенонидан атсетилнафталинҳо (реаксияи ҳалоформӣ) барои ҳосил намудани кислотаҳои карбонии қатори нафталин истифода мешаванд.



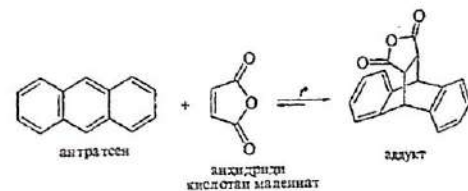
**Барқарор намудани нафталин.** Нафталин метавонад аз таъсири барқароркунандаҳои гуногун 1,2 ё 5 мол ҳидрогенро ба худ пайваस्त кунад.



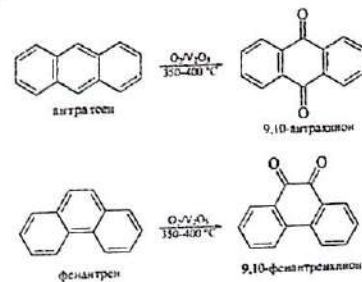
**Хосиятҳои химиявии антрацен ва фенантрен** Антрацен ва фенантрен ба бисёр реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ бо осонӣ дохил мешаванд. Дар ҳарду пайвастаҳо электрофил дар ҳолатҳои 9 ва 10 ҷой иваз мекунад.



Аз тарафи дигар хосияти ками ароматнокӣ доштани карбохидрогенҳои конденсатсияшуда дар қобилияти реаксионии онҳо мушоҳида карда мешавад. Масалан антрацен ҳамчун диен бо анхидриди кислотаи малеинат ба реаксия дохил шуда, дар натиҷа бо баромади баланд аддукти реаксияи Дилс-Алдер ҳосил мешавад.



Антрацен ва фенантрен бо осонӣ оксид шуда, хинонҳои дахлдорро ҳосил мекунанд.



**Намояндаи муҳимтарини карбохидрогенҳои ароматии конденсатсияшуда.**

**Нафталин** –  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , ҳангоми коркарди зифти ангиштсанг аз фраксияи нафталиний ва инчунин аз маҳсулоти пиролизи ашёи хомӣ нафтӣ ҳосил карда мешавад. Моддаи кристаллии беранг бо бӯи махсус, ҳ. гуд.  $80^\circ\text{C}$ . Дар об ҳал намешавад, вале дар этанол, эфири диэтилий, бензол ва хлороформ нағз ҳал мешавад. Дар истеҳсолоти анхидриди кислотаи фталат, тетралин, декалин, нафтолҳо ва синтези моддаҳои рангкунанда истифода мешавад.

**Антрацен** –  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  ҳангоми коркарди зифти ангиштсанг аз фраксияи антраценӣ ҷудо карда мешавад. Кристаллҳои қариб беранг, ҳ. гуд.  $216^\circ\text{C}$ . Дар об ҳал намешавад, вале дар этанол, эфири диэтилий, бензол ва ацетон нағз ҳал мешавад. Дар истеҳсолоти антрахинон-ҳамчун маҳсулоти мобайнаӣ муҳим барои синтези моддаҳои рангкунанда истифода мешавад.

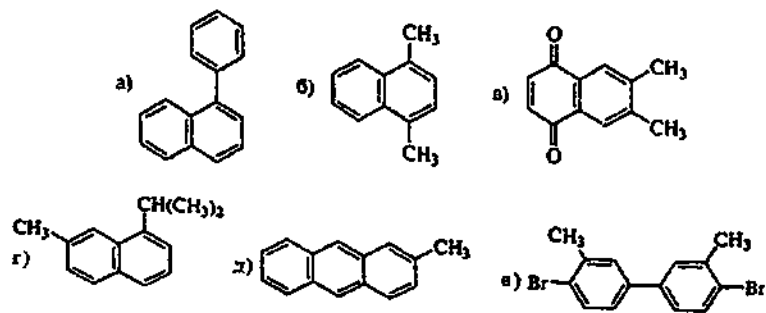
**Фенантрен** -  $C_{14}H_{12}$  хангоми коркарди зифти ангиштсанг аз фраксия антратсенӣ чудо карда мешавад. Кристаллҳои беранг, х. гуд.  $100^{\circ}C$ . Дар об ҳал намешавад, вале дар этанол, эфири диэтилий ва бензол нағз ҳал мешавад. Дар синтези моддаҳои рангкунанда истифода мешавад. Фрагменти фенантренӣ дар таркиби бисёр пайвастаҳои табиӣ (алкалоидҳо, терпенҳо ва стероидҳо) вомеруанд.

**Бифенил** -  $C_{12}H_{10}$ , моддаи кристаллии беранг, х. гуд.  $71^{\circ}C$ . Дар об бад ҳал мешавад, вале дар метанол, эфири диэтилий ва бензол нағз ҳал мешавад.

#### Машқҳо барои ҳалли мустақилона

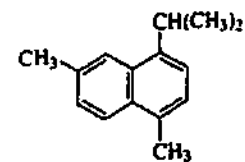
**Машқи 1.** Бифенилро ҳамчун молекулаи бензоле, ки дар он ба сифати ҷойнишини гуруҳи фенилий пайваст шудааст, ҳисобидан мумкин аст. Сохти резонансии  $\sigma$ -комплексҳои дахлдори онро навишта, таъсири радикали фенилро ба *орто*-, *пара*- ва *мета*- ҳолатҳо фаҳмонед.

**Машқи 2.** Моддаҳои зеринро номгузорӣ намоед. Аз ҳосилаҳои дастраси бензол усулҳои ҳосил намудани онҳоро пешниҳод намоед.

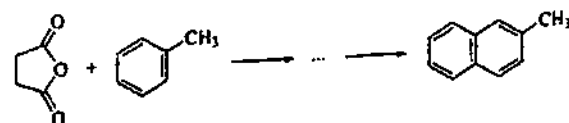


**Машқи 3.** Реаксияи ҷойивазкунии 2-метилнафталин бо агентҳои электрофилии калонҳаҷм асосан дар ҳолати 6 мегузарад. Сабаби баргариҷаг доштани ҳолати 6 нисбат ба ҳолати 7-ро фаҳмонед.

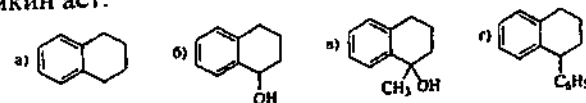
**Машқи 4.** Усули мувофиқи ҳосил намудани ҳосилаи нафталини зеринро пешниҳод намоед.



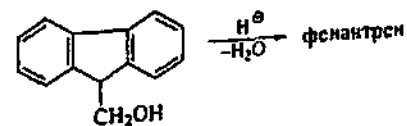
**Машқи 5.** 2-метилнафталинро аз толуол ва анҳидриди кислотаи янтар ҳосил кардан мумкин аст. Муодилаи реаксияро пешниҳод намоед.



**Машқи 6.** Моддаҳои зеринро аз бензол бо кадом роҳ ҳосил намудан мумкин аст.



**Машқи 7.** Механизми реаксияи зеринро пешниҳод намоед.



БОБИ 14.

ПАЙВАСТАҲОИ ҲЕТЕРОСИКЛӢ

Пайвастаҳои ҳетеросиклӣ - моддаҳои органикии мебошанд, ки сохти ҳалқагӣ дошта, дар ҳалқаашон ба ғайр аз атоми карбон инчунин ҳетероатом мавҷуд аст.

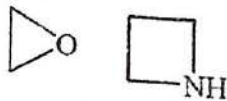
Ба сифати ҳетероатом метавонад ҳаман атомҳо ба ғайр аз элементҳои гуруҳи I ва атоми карбон иштирок намоянд. Пайвастаҳои ҳетеросиклие, ки дар ҳалқаашон ҳамчун ҳетероатом нитроген, оксиген ва сулфур доранд, нисбатан аҳамитяи бештар дошта, дар табиат бисёртар паҳн шудаанд. Тақрибан нисфи пайвастаҳои маълуми органикӣ дар молекулаашон компоненти ҳетеросиклӣ доранд.

Таснифи пайвастаҳои ҳетеросиклӣ

Пайвастаҳои ҳетеросиклиро аз рӯи андозаи ҳалқа, намуди ҳетероатом, миқдори ҳетероатом, ҳалқаҳои конденсатсияшуда дар молекула ва мавҷудияти ароматнокӣ тасниф мекунанд.

1. Аз рӯи андозаи ҳалқа:

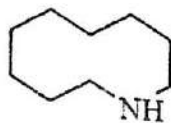
3-,4-узва (ҳалқаҳои хурд):



5-,6-узва (ҳалқаҳои нормалӣ):



8-,12-узва (ҳалқаҳои миёна):

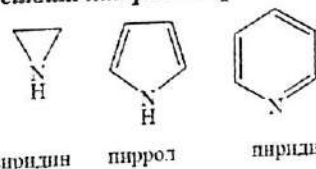


Ҳалқаҳои, ки аз 12 атом зиёд таркиб ёфтаанд (макроҳалқаҳо):



2. Аз рӯи намуди ҳетероатом:

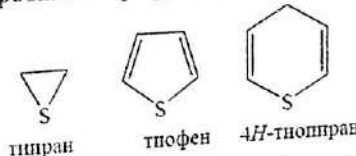
Пайвастаҳои ҳетеросиклиҳои нитрогендор:



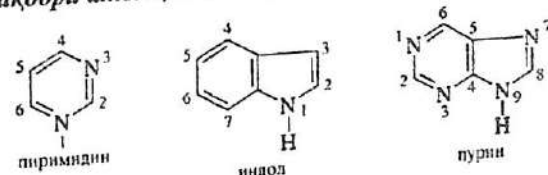
Пайвастаҳои ҳетеросиклиҳои оксигендор:



Пайвастаҳои ҳетеросиклиҳои сулфурдор:

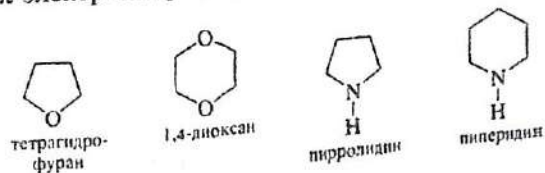


3. Аз рӯи миқдори атомҳо ва ҳалқаҳои конденсатсияшуда:



4. Аз рӯи мавҷудияти ароматнокӣ:

Пайвастаҳои ҳетеросиклиҳои ғайриароматӣ - системаи алоқамандии цикли  $(4n+2)$   $\pi$ -электронхоро доро намебошанд.



Барои ин гуна пайвастаҳо хосияти пайвастаҳои дахлдори асиклӣ хос мебошад. Масалан, тетрагидрофуран ва 1,4-диоксан хосияти эфирҳои соддаро доро буда, пирролидин ва пиперидин бошад хосияти аминҳои дуомирро доранд.

Пайвастаҳои хетеросикли ароматӣ (хетероароматӣ) – дар ҳалқаашон системаи алоқамандии  $(4n+2)$   $\pi$ -электронҳоро доранд.



фуран

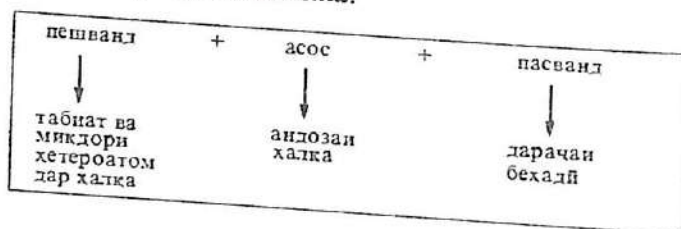


пиридин

### Номгузори пайвастагиҳои хетеросиклӣ

Барои пайвастаҳои хетеросиклӣ ба ғайр аз номгузори тривиалӣ инчунин номгузори систематикӣ (системаи Ганч-Видман) хос мебошад. Баъзе қоидаи номгузори систематикӣ инҳо мебошанд:

#### 1. Сохти номгузори пайваста.



#### 2. Муайяи қардани миқдор ва намуди хетероатомҳо. Рақамгузори атомҳо дар ҳалқа.

Рақамгузори дар ҳалқа аз хетероатом сар мешавад. Агар дар ҳалқа ду хетероатоми гуногун мавҷуд бошанд рақамгузори аз атоми нисбатан «калонтар» сар мешавад. Калонтар будани атом вобаста ба мавқеи он дар системаи даврӣ мебошад. Чи қадаре, ки атом дар тарафи рост ва қисми болои системаи даврӣ ҷойгир бошад, ҳамон қадар «калонтар» ҳисобида мешавад. Дар нақшаи зерин аз поён ба боло атомҳо «калонтар» мешаванд (бо тирча нишон дода шудааст).

хетероатом	ифодакунӣ
O	окс(а)
S	ти(а)
N	аз(а)

#### 3. Ифодакунии андозани ҳалқа.

андозани ҳалқа	ифодакунӣ
3	-ир
4	-ет
5	-ол
6	-ин
7	-еп

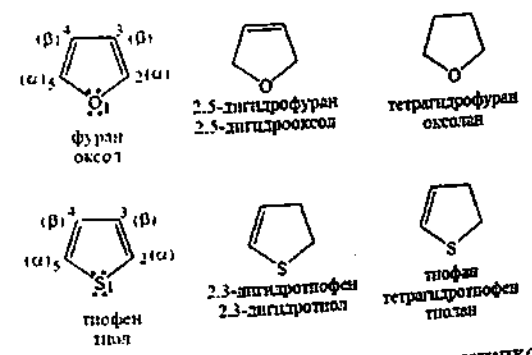
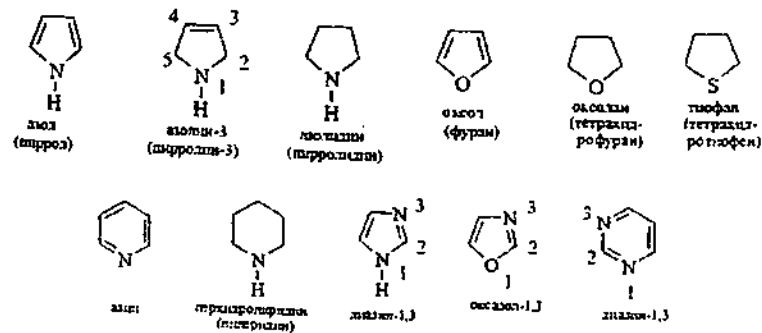
4. Дараҷаи беҳадӣ. Барои дараҷаи беҳадӣ ягон қоидаи ягона вучуд надорад. Дар мисолҳои поёнтар овардашуда бо ин гуна намунаҳо хубтар шинос шудан мумкин аст.

#### Номгузори пайвастаҳои хетеросикли моноҳалқани ҳаднок ва беҳад

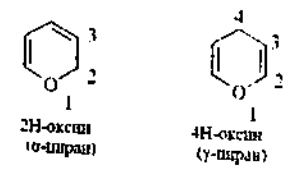
Миқдори атомҳо дар ҳалқа	Нитрогендор		Бе нитроген	
	Беҳад	Ҳаднок	Беҳад	Ҳаднок
3	-ирин	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет	-етидин	-етен	-етан
5	-ол	-олидин	-ол	-олан
6	-ин	----	-ин	-ин
7	-епин	----	-епин	-епан

\* пешвандҳои иловагӣ истифода мешаванд (пергидро-, тетрагидро- ва ғайра).

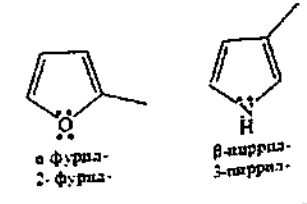
Мисолҳо:



5. Мавқеи бандҳои дучанда дар изомерҳо. Ҳангоми номгузории пайвастаҳое, ки бо ҷойгиршавии бандҳои дучандашон фарқ мекунад, ба таври иловагӣ атоме ифода карда мешавад, ки дар ҳосилшавии банди дучанда иштирок намекунад. Ин атомро бо нишонаи «H» ифода менамоянд.



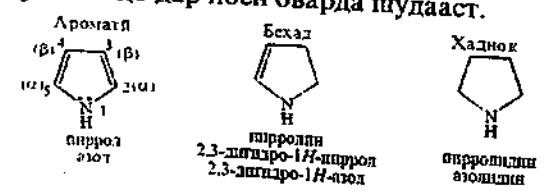
Ба номи боқимондан яқвалентаи ҳетеросиклҳо пасванди -ил ҳамроҳ гашта, бо ёрии рақам ё ҳарфи лотинӣ мавқеи валенти озод нишон дода мешавад.



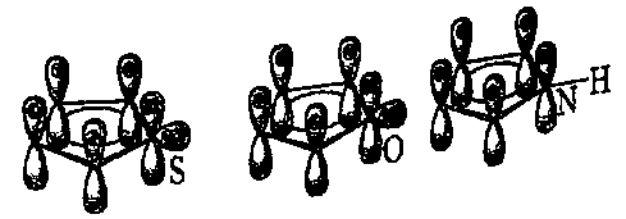
Ҳосияти ароматии ҳетеросиклҳои панҷузвара дорони дуто π-банд дар он дида мешавад, ки ҷуфти тақсимнашудаи электронии ҳетероатом (O, S, N) бо π-электронҳои ду банди дучанда системаи алоқамандӣ ҳосил мекунад. Дар натиҷа абри ягонаи шаҳэлектрона ҳосил мешавад, ки ҳамаи атомҳои ҳалқаро ихота менамояд.

14.1. Пайвастаҳои ҳетеросиклини панҷузвара дорони як ҳетероатом

Пайвастаҳои ҳетеросиклини панҷузвара дар ҳалқаашон як ҳетероатом доштара ҳамчун ҳосилаи бензоле, ки ба ҷои гуруҳи -CH=CH- ҳетероатом иваз шудааст, ҳисобидан мумкин аст. Муҳимтарин намоيانдаи ин синф *пирол*, *фуран* ва *тиофен* мебошанд. Формулаи онҳо, инчунин формула ва номгузории пайвастаҳои қисман ва ҷурра гидрогенидашудаи онҳо дар ноён оварда шудааст.

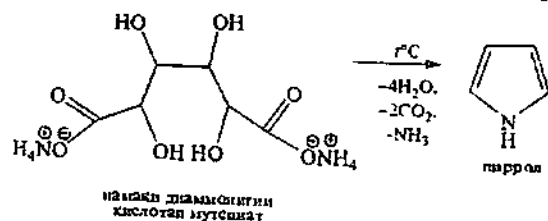


Моделҳои атомӣ-орбиталии тиофен, фуран ва пиррол чунин мебошанд:

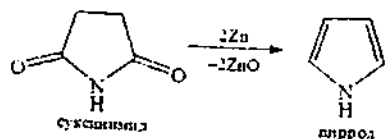


### 14.2. Усулҳои ҳосил кардан

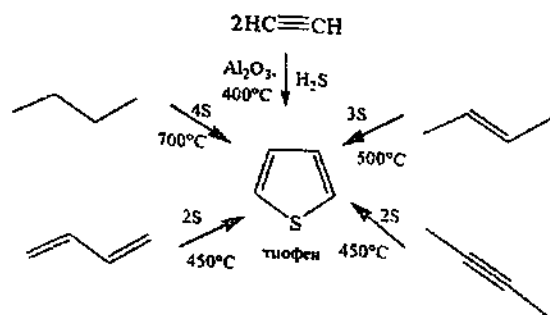
1. Дар саноат пирролро ҳангоми бугронкунии фраксионии зифти ангиштсанг ҳосил мекунанд. Бо роҳи синтетикӣ пиррол ҳангоми гарм намудани намаки диаммонии кислотаи мутсинат ҳосил карда мешавад.



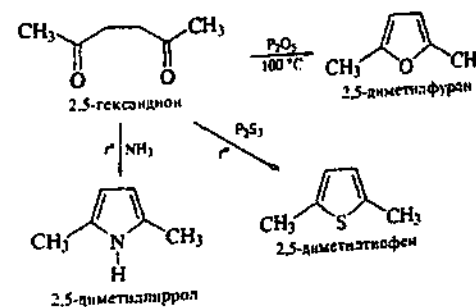
2. Икчумин аз усули бугронкунии суксинимид дар иштироки ҳокаи руҳ низ истифода бурда мешавад.



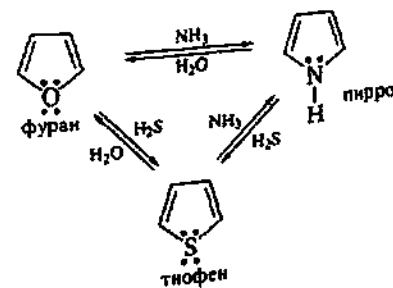
3. Тиофен низ аввалин бор ҳамчун омехтаи бензол аз таркиби зифт ангиштсанг ҳосил карда шуд. Дар саноат тиофенро ҳангоми гарм намудани алканҳо, алкенҳо, диенҳо ва алкинҳо бо сулфур ҳосил мекунанд. Аз алкинҳо тавассути реаксия Чичибабина низ тиофенро ҳосил кардан мумкин аст.



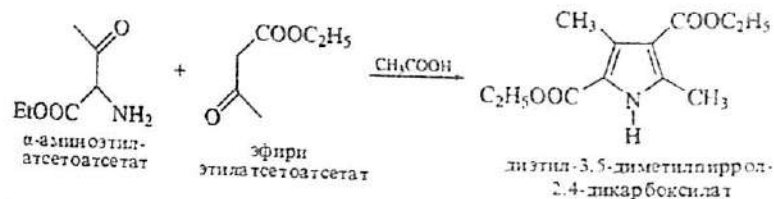
4. Синтези Паал-Кнорр. Ҳангоми гарм намудани пайвастаҳои 1,4-дикарбонилӣ бо аммиак ё аминҳо дар натиҷа ҳосилаҳои пиррол ҳосил мешаванд (реаксияи Паал-Кнорр, соли 1885). Дар вақти гарм намудани пайвастаҳои 1,4-дикарбонилӣ бо  $P_2O_5$  ё  $P_2S_5$  ҳосилаҳои фуран ва тиофенҳои дахлдор ҳосил мешаванд.



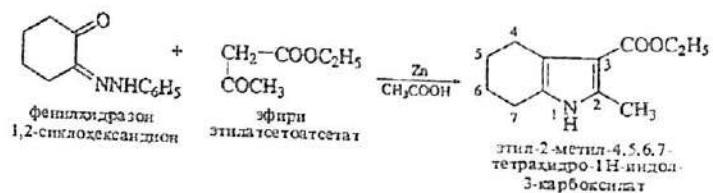
5. Ба яқдигар табиқибии каталитикии пайвастаҳои ҳетеросиклики панҷузвара. Дар ин гуна реаксияҳо ба сифати катализатор  $Al_2O_3$  истифода бурда шуда, ҳарорати реаксия то  $400-500^\circ C$  мерасад (реаксияи Юрев, соли 1936).



6. Синтези пирролҳо бо усули Кнорр. Ин реаксия яке усулҳои қулай барои синтези ҳосилаҳои пирролҳо ба ҳисоб меравад. Дар ин реаксия конденсатсияи пайвастаҳои  $\alpha$ -аминокарбонилӣ бо  $\beta$ -кетозфирҳо ба амал меояд (реаксияи Кнорр, соли 1884).

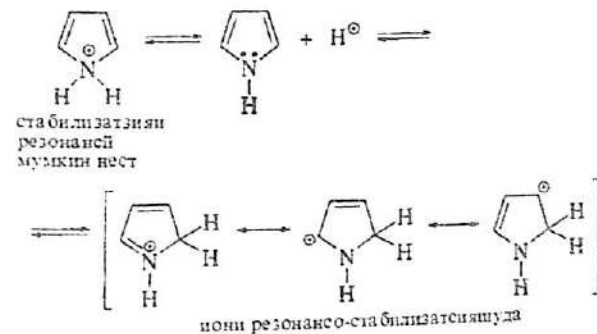


Ба ҳои α-аминокетонҳо инчунин аз монофенилҳидразонҳои α-дикетонҳо ҳам истифода бурдан мумкин аст.



### 14.3. Хосиятҳои химиявӣ

1. Таъсири қувваи ба кислотаҳои минералӣ (хосияти асидофобӣ). Дар иштироки кислотаҳои қавии минералӣ пиррол ва фуран (ба истиснои тиофен) ба зифт мубаддал шуда, маҳсулоти полимерии сиёҳ ҳосил мекунанд. Аз ҳамин сабаб онҳоро асидофоб (аз калимаи юнонии acidum-кислота ва phobos-тарсидан), яъне «кислотатарс» меноманд. Пешниҳод карда шудааст, ки протон на ба атоми ҳетероатом, балки ба атоми α-карбони ҳалқа пайваст мешавад. Масалан катиони дар вақти реаксияи C-протонидан ҳосилшаванда, нисбат ба катионе, ки дар вақти NH-протонидан ҳосил мешавад, аз ҷиҳати энергетикӣ устувор мебошад. Ҳангоми C-протонидани пиррол се ҳолати резонансии онро навиштан мумкин аст, вале NH-протонидани пиррол қобилияти стабилизатсияи резонансиро надорад.



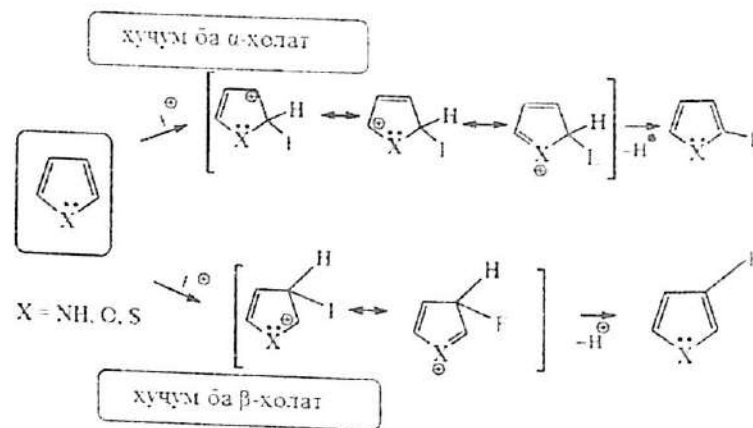
### 2. Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ (SE).

Қобилияти реаксионии пиррол, фуран ва тиофен аз зичии π-электронҳои системаи ароматии ҳалқаи онҳо вобаста аст. Пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузвара дар муқоиса бо бензол қобилияти баланди реаксионӣ зоҳир мекунанд. Пеш аз ҳама дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ инро мушоҳида кардан мумкин аст.

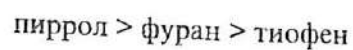
Чӣ ҳоле, ки мо медонем дар молекулаи бензол тақсимшавии зичии электронӣ барои ҳамаи атомҳои карбон якхела мебошад. Вале бинобар сабаби электроманфияти ҳетероатом дар молекулаи пиррол, фуран ва тиофен зичии электронӣ дар байни атомҳои ҳалқа баробар тақсим нашудааст. Дар атоми карбонҳои α-ҳолат нисбат ба атомҳои карбонҳои β-ҳолат зичии электронӣ зиёдтар мебошад. Аз ҳамин сабаб ҳангоми реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар навбати аввал атоми ҳидрогени α-ҳолат иваз мешавад. Вале танҳо дар ҳолати банд будани α-ҳолат реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар β-ҳолат мегузарад.

Сабаби гузаштани реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар α-ҳолат аз як тараф зиёд будани зичии электронӣ дар ин мавқеъ бошад, аз тарафи дигар σ-комплексӣ нисбатан устувор ҳосил мешавад. Яъне σ-комплексӣ, ки ҳангоми ҳуҷуми электрофил ба α-ҳолат ҳосил мешавад, се

сохти резонансӣ доша, вале  $\sigma$ -комплексе, ки ҳангоми ҳуҷуми электрофил ба  $\beta$ -ҳолат ҳосил мешавад, ҳамагӣ ду сохти резонансӣ дорад.

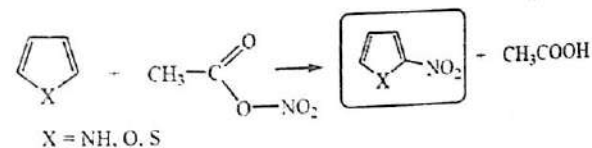


Қобилияти нисбии ҳетероаренҳои панҷуза ҳангоми реаксияи  $S_EAr$  дар қатори зерин кам мешаванд.

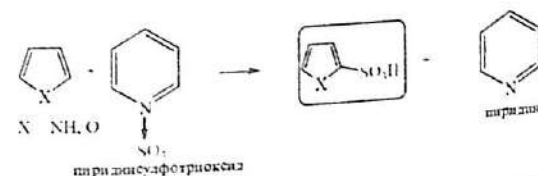


Вале ҳатто тиофен нисбат ба бензол қобилияти реаксионии баландтар дорад.

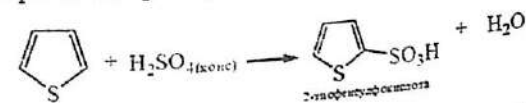
**Нитронидан.** Аз сабаби он, ки фуран ва пиррол ҳосияти асидофобӣ доранд, ҳангоми нитронидани онҳо кислотаи нират истифода бурда намешавад, балки маҳсулоти дар натиҷаи боҳамтаъсиркунии кислотаи нитрат ва анҳидриди кислотаи атсетат ҳосилшаванда-  $CH_3COONO_2$  (атсетилнитрат) истифода мешавад. Тиофен ҳосияти асидофобии камтар дорад, аз ҳамин сабаб онро бо ёрии кислотаи нитрат дар шароити нарм ба реаксияи нитронидан дохил намудан мумкин аст. Вале дар бисёр маврид ҳангоми нитронидани тиофен низ атсетилнитрат истифода мешавад. Дар натиҷаи нитронидан  $\alpha$ -нитролайвастаи дахлдор ҳосил мешавад.



**Сулфонидаи.** Дар вақти сулфонидаи ҳетеросиклҳои асидофобӣ (фуран ва пиррол) ба ҷои кислотаи сулфат комплекси пиридин бо оксиди сулфур (VI) – пиридинсулфотриоксид ( $C_5H_5N \cdot SO_3$ ) истифода бурда мешавад.

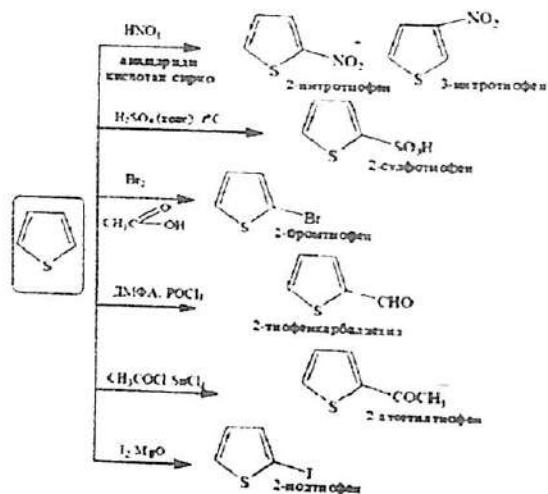


Тиофен аз таъсири кислотаи концентронидани сулфат бо осонӣ ба реаксияи сулфонидаи дохил мешавад. Реаксияи дар хунукӣ гузашта, баромади маҳсулот баланд мебошад. Дар ин шароит бензол бо кислотаи сулфат таъсир карда наметавонад. Ин боиси он мегардад, ки ҳангоми сулфонидаи омехтаи бензол ва тиофен дар ҳарорати нисбатан паст бензоли техникиро аз тиофен ҷудо кардан имконпазир мешавад.

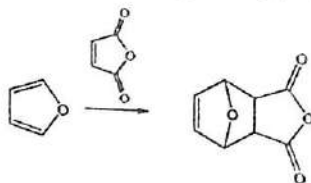


**Атсилонидан.** Ҳангоми атсилонидани пиррол ва фуран ба сифати катализатор анҳидриди кислотаҳо дар иштироки кислотаҳои Люис ( $SnCl_2$  ё  $ZnCl_2$ ) истифода бурда мешаванд. Барои атсилонидани тиофен дар баробари анҳидридҳо инчунин хлорангидриди кислотаҳои карбониро дар иштироки хлориди алюминий низ истифода бурдан мумкин аст.

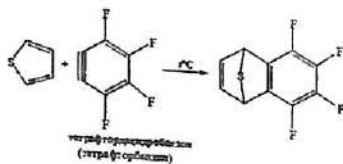




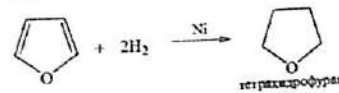
3. Реаксияҳо, ки бо ҷайроншавии системаи ароматӣ мегузаранд.  
 Реаксияи синтези диенӣ (реаксияи Дилс-Алдер). Агар аз як тараф молекулаи фуран хосияти ароматӣ зоҳир намояд, аз тарафи дигар бандҳои дучанда он метавонанд ҳамчун 1,3-диенҳо (диенҳои алоқаманд) ба реаксияи Дилс-Алдер дохил шаванд. Масалан ҳангоми пайвастишавӣ бо анҳидриди кислотаи малеинат маҳсулоти дахлдорро ҳосил менамояд.



Қобилияти ба реаксияҳои 1,4-сиклопайвастишавӣ бештар дар фуран зоҳир гардида, дар тииофен камтар ба ҷашм мерасад. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки хосияти ароматии тииофен нисбат ба фуран бештар мебошад. Барои тииофен танҳо якчанд реаксия бо (тетрафторбензин)диенофилҳои фаъол маълум аст.

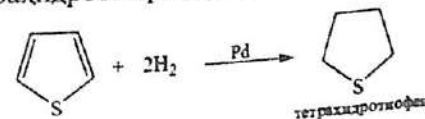


Реаксияи барқароркунии. Дар ҳарорати баланд ( $140^\circ\text{C}$ ) ва фишори ( $>100\text{атм}$ ) дар иштироки катализатор ( $\text{Ni-Re}$ ,  $\text{Pd}$ ) фуран ҳидрогенро ба худ пайвасти мекунанд. Дар натиҷа ҳетеросикли ҳаднок-тетраҳидрофуран (оксолан) ҳосил мешавад.

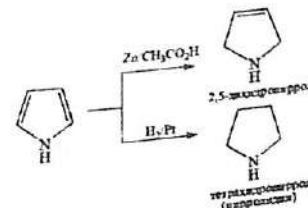


Аз рӯи сохти химиявӣ тетраҳидрофуран (ТХФ) эфери соддаи сикли ба ҳисоб меравад. Ба туйфайли қобилияти ками реаксионии доштани тетраҳидрофуранро дар синтези органикӣ ҳамчун ҳалқунанда ва сӯи истифода мебаранд.

Пайвастишавии ҳидроген ба тииофен дар иштироки катализатор ( $\text{Pd}$ ) нисбат ба фуран осонтар мегузарад (ҳарорати хона ва фишори 2-4атм). Дар натиҷа тетраҳидротииофен ҳосил мешавад.

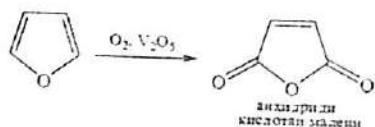


Дар иштироки метали руҳ ва кислотаи ацсетат пиррол қисман барқарор шуда, дар натиҷа ҳетеросикли беҳад-2,5-дихидропиррол (3-пирролин) ҳосил мешавад. Ҳангоми ҳидрогенонидани пиррол дар иштироки катализатор ( $\text{Pt}$  ва  $\text{Pd}$ ) барқароршавии пурраи ҳалқани пирролӣ ба амал омада, ба ҳосилшавии тетраҳидропиррол (пирролидин) оварда мерасонад.

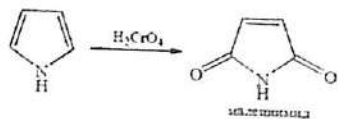


Реаксияи оксидшавӣ. Фуран ва пиррол нисбат ба оксидкунандаҳо бисёр ҳассос буда, ҳатто аз таъсири оксигени ҳаво оксид мешаванд. Дар

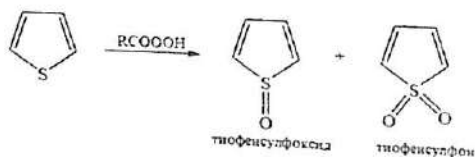
натичаи оксидшавӣ ҳалқаи ароматӣ канда шуда, пайвастаҳои полимерӣ ҳосил мешаванд. Аммо ҳангоми гузаронидани омехтаи фуран ва ҳаво аз болои катализатори  $V_2O_5$  дар ҳарорати  $320^\circ C$  анҳидриди кислотаи малеин ҳосил мешавад.



Дар натичаи оксидшавии пиррол бо ёрии кислотаи хромат имиди кислотаи малеинат ҳосил мешавад.

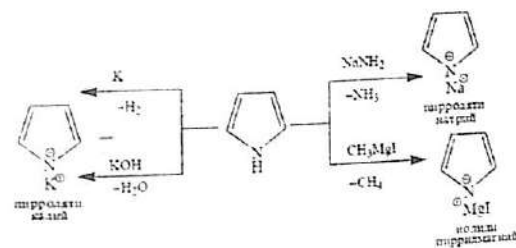


Реаксияи оксидшавии тиофен бисёр душвор мегузарад. Дар зери таъсири пероксидҳо ё пероксикислотаҳо то сулфоксидҳо оксид мешавад, ки моддаҳои ноустувор мебошанд. Новобаста ба қобилияти баланди реаксионӣ доштани  $S$ ,  $S$ -диоксиди тиофен, ки ҳосияти диенҳоро зохир мекунад, нисбатан моддаи устувор мебошад.

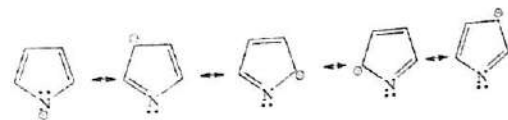


Ҳардуи моддаҳои ҳосилшуда гайриароматӣ мебошанд.

**4. Ҳосияти махсуси пиррол ҳамчун NH-кислота.** Пиррол пайвастаи амфотерӣ мебошад. Дар баробари ҳосияти пасти асосӣ доштани инчунин ҳосияти пасти кислотагӣ ( $pK_a \sim 17,5$ ) низ дорад. Пиррол ҳамчун NH-кислота метавонад бо калии металлӣ, ҳидроксидаи калии беоб, натрий ва литийи металлӣ дар аммиаки моеъ буда, амиди калий ва натрий, инчунин бо пайвастаҳои магнийорганикӣ намак ҳосил мекунад.

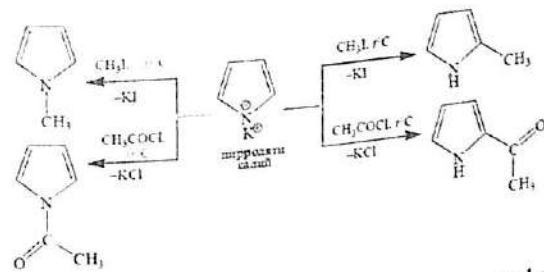


Пирролят-ион ароматнокии худро нигоҳ медорад ва аз рӯи ҳосиятҳои химиявӣ ба феноксид-ион монанд мебошад. Аз ҳисоби делокализатсияи заряди манфӣ пирролят-ион заррачаи устувор мебошад, ки сохти резонансии он чунин шакл дорад.



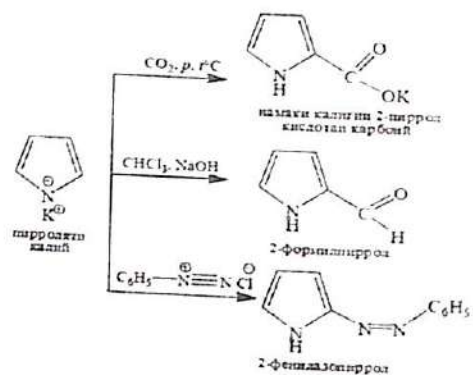
Намакҳои пиррол ҳамчун моддаҳои қобилияти баланди реаксионӣ дошта дар синтези органикӣ барои дар молекулаи пиррол дохил намудани ҷойнишинҳои алкилӣ ва атсилӣ васеъ истифода мешаванд.

Самти реаксия алкилонидан ва атсилонидан аз ҳарорат воастагӣ дорад. Дар вақти аз  $0^\circ C$  паст будани ҳарорат  $N$ -алкил ва  $N$ -атсилпирролҳо ҳосил шуда, ҳангоми гарм намудан  $\alpha$ -алкил ва  $\alpha$ -атсилпирролҳо ҳосил мешаванд.



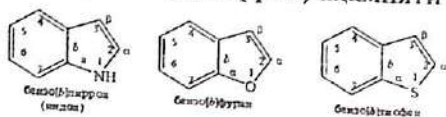
Пирролят-ион ҳатто бо реагентҳои электрофили заиф ба реаксияҳои ҷойивазкунии электрофили дохил мешавад. Ин ҳосияти пирролят-ион имконият медиҳад, ки он ба реаксияи карбонилонидан

(реаксияи Колбе-Шмитт), формилонидан (реаксияи Реймер-Тиман) ва азохосилшавӣ дохил шавад.



### 14.3. Пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузвӣ конденсатсияшуда. Индол

Дар байни пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузвӣ конденсатсияшуда индол (бензо [b] пиррол) аҳамияти бештар дорад.



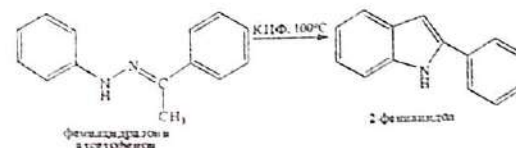
Рақамгузорӣ дар ин гуна пайвастаҳо аз ҳетероатом оғоз меёбад. Атомҳои карбонро дар ҳалқаи панҷузвӣ инчунин бо аломатҳои  $\alpha$  ва  $\beta$  ифода менамоянд.

#### 14.3.1. Усулҳои ҳосил кардани.

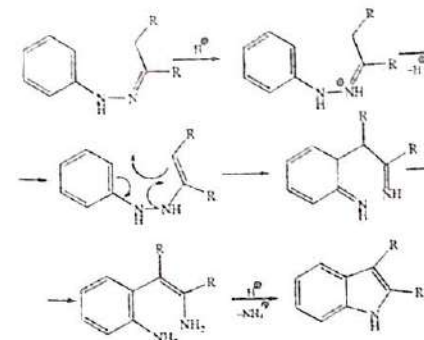
Индолро дар шакли тоза аз зифти ангиштсанг ҷудо кардан мумкин аст, ки миқдори он дар зифт 3-5%-ро ташкил медиҳад.

**Усули Фишер.** Яке аз усулҳои машҳури синтез намудани ҳосилаҳои индол реаксияи Фишер мебошад (с.1883). Дар ин реаксия фенилгидразони алдеҳид (ба истиснои формалдеҳид ё атсеталдеҳид) ё

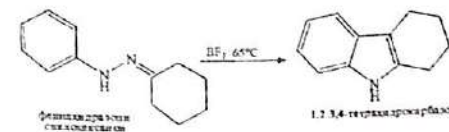
фенилгидразони кетон дар иштироки катализаторҳои кислотагӣ ( $BF_3$ ,  $ZnCl_2$ , КПФ) пайвастаҳои сиклӣ ҳосил мекунад.



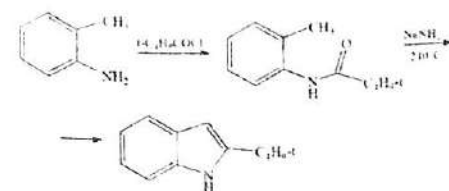
#### Механизми реаксияи Фишер



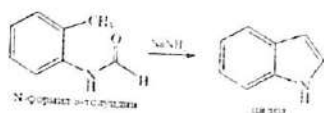
Бо усули Фишер ҳосилаҳои гуногуни индолро синтез намудан мумкин мебошад (ба истиснои ҳуди индол).



**Синтези Маделунг.** Ин усул ба реаксияи сиклӣ ҳосилшавии ҳосилаҳои N-атсилини o-толуидин зери таъсири асосҳои қавӣ ( $NaNH_2$ ,  $t-C_4H_9OK$ ) асос ёфтааст.



Ин реаксия як навъи конденсатсияи кротонӣ мебошад. Бо ин усул ҳуди индолро низ ҳосил намудан мумкин аст.

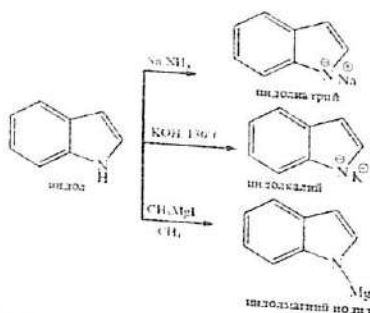


### 14.3.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Индол-моддаи беранги кристаллӣ буда (X. гуд. 52°C), бӯи нофорами махсус дорад. Яке аз хосилаҳои индол, ки бисёр бӯи нофорам дорад, 3-метилиндол (скатол) мебошад. Индол дар этанол, эфир ва толуол нағз ҳал шуда, дар об ҳал намешавад.

### 14.3.3. Хосиятҳои химиявӣ.

Индол пайвасти ҳетероароматӣ ба ҳисоб меравад. Аз рӯи хосиятҳои химиявӣ ба пиррол ва бензол монанд мебошад. Ба монанди пиррол аз таъсири кислотаҳои минералӣ ба зифт табдил меёбад, ки ин аз хосияти асидофобӣ доштани он дарак медиҳад. Ҳангоми бо асосҳои қавӣ (металҳои ишқорӣ, ишқорҳо, алкоксиди металлҳо, пайвастиҳои магнийорганикӣ) таъсир намудан хосияти сусти NH-кислотагӣ ( $pK_a=16,97$ ) зоҳир менамояд.



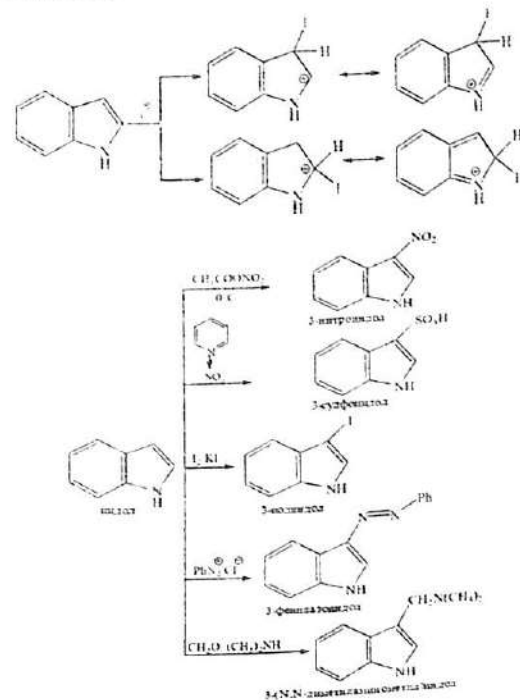
Ҳосилаҳои металлӣ индол дар синтезҳои гуногун истифода бурда мешаванд.

Ҷиҳати асосии фарқкунандаи байни пиррол ва индол дар самғи таъсири реагенти электрофилӣ мебошад. Агар дар пиррол электрофил ба

самғи  $\alpha$ -ҳолат (ҳолати 2) таъсир намояд, дар индол бошад аз ҳисоби ҳалқаи бензолӣ дар навбати аввал ба самғи  $\beta$ -ҳолат (ҳолати 3) таъсир менамояд.

Инро чунин шарҳ додан мумкин аст, ки ҳангоми дар  $\beta$ -ҳолат ҳосилшавии  $\sigma$ -аддукт барои индол раванди устувортар ба ҳисоб меравад. Чунки дар ин ҳолат заряди мусбӣи ҳосилшаванда метавонад бо вайроншавии системаи ароматии ҳалқаи бензолӣ делокализатсия шавад.

Дар натиҷаи ҳуҷуми электрофил ба  $\alpha$ -ҳолат  $\sigma$ -аддукте ҳосил мешавад, ки делокализатсияи он танҳо бо вайроншавии системаи ароматии ҳалқаи бензолӣ сурат мегирад. Ин ҳолат аз ҷиҳати энергетикӣ барои индол қулай нест.

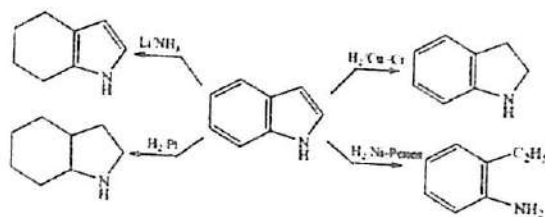


Агар  $\beta$ -ҳолат банд бошад, он гоҳ ҷойивазкунии электрофилӣ дар  $\alpha$ -ҳолат мегузарад. Ҳамин тавр ҳангоми нитронидани индол бо ёрии атсетилнитрат, сулфонидан бо ёрии пиридинсулфотриоксид,

ҳалогенонидан, азоҳосилшавӣ ва гузаронидани реаксияи Манних дар  $\beta$ -хосилаҳо маҳсулотҳои дахлдор ҳосил мешаванд.

Дар  $\alpha$ -ҳолат ё  $\beta$ -ҳолат гузаштани реаксия аз электроманфии ҳетероатом вобастагии калон дорад. Ба хилофи индол дар бензотиофен ҳангоми реаксияҳои электрофилий як миқдор  $\alpha$ -ҷойивазкунӣ ба назар мерасад. Дар бензофуран маҳсулоти асосӣ  $\alpha$ -ҷойивазкунӣ мебошад.

Дар натиҷаи реаксияи барқароркунии индол маҳсулотҳои ҳосил мешаванд, ки аз табиати катализаторҳои истифодашаванда вобастагӣ доранд.

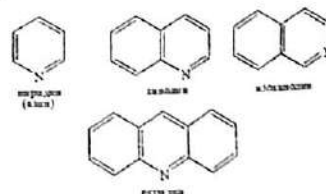


### БОБИ 15

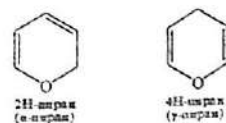
#### Пайвастагиҳои ҳетеросиклие шашузае, ки як ҳетероатом доранд

Муҳимтарини намояндаҳои ҳетеросиклҳои шашузае, ки як ҳетероатом доранд инҳо мебошад:

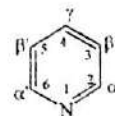
##### а) Нитрогендор:



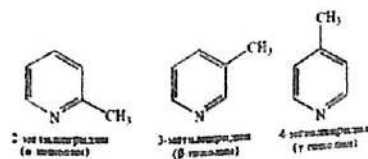
##### б) Оксигендор:

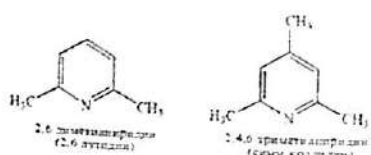


Пиридин. Пиридинро (азин) ҳамчун аналоги бензол ҳисобидан мумкин аст, ки дар он як фрагменти  $\text{CH}$ -и ҳалқан бензол бо атоми нитроген иваз шудааст.



Ҳангоми номгузории ҳосилаҳои пиридин рақамгузори дар ҳалқа аз ҳетероатом сар мешавад. Инчунин ба ҷои рақамҳо ҳарфҳои лотинӣ низ истифода бурда мешаванд. Ҳолатҳои 2,6-ро бо  $\alpha$ , ҳолатҳои 3,5-ро бо  $\beta$  ва ҳолати 4-ро бо  $\gamma$  ифода карда мешаванд.

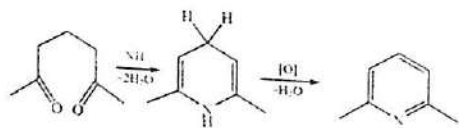




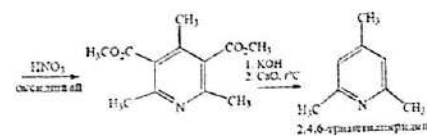
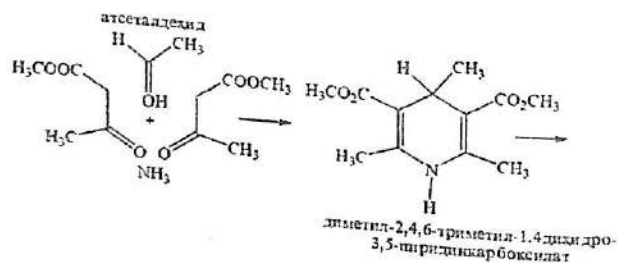
### 15.1. Усулҳои ҳосил намудан

Пиридин ва пиколинҳоро дар намуди алоҳидагӣ ҳангоми бугронкунии хушкӣ ангиштсанг ҷудо кардан мумкин аст. Усулҳои синтетикӣ ҳосил намудани ҳосилаҳои пиридин на он қадар зиёд мебошанд.

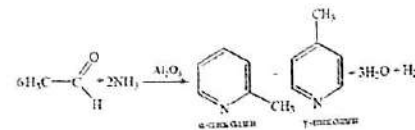
**Конденсатсияи пайвастаҳои 1,5-дикарбонилӣ бо аммиак.** Яке аз усулҳои асосии ҳосил намудани пиридинҳои дахлдор конденсатсияи пайвастаҳои 1,5-дикарбонилӣ бо аммиак мебошад. Дар натиҷаи ин реаксия 1,4-дихидропиридинҳо ҳосил мешаванд, ки ҳангоми оксид намудан онҳо ба пиридинҳои дахлдор табдил меёбанд.



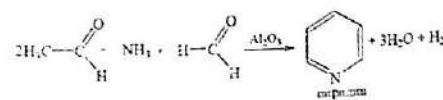
**Синтези Ганч.** Синтези секомпонентаи Ганч-конденсатсияи алдеҳид, пайвастаҳои 1,3-дикарбонилӣ ва аммиак ба ҳосилшавии 1,4-дихидропиридинҳо оварда мерасонад, ки ҳангоми оксидкунии пиридинҳо ҳосил мешаванд.



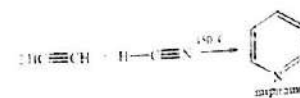
**Конденсатсияи алдеҳид бо аммиак.** Якчанд усулҳои дигари синтетикӣ ҳосил намудани пиридин ва ҳомологҳои он маълум мебошад. Масалан дар натиҷаи ба реаксия дохил шудани алдеҳиди атсетат бо аммиак дар ҳарорати 400° С ва иштироки катализатор  $Al_2O_3$  омехтаи 2-метилпиридин ва 4-метилпиридин ( $\alpha$ -пиколин ва  $\gamma$ -пиколин) ҳосил мешаванд.



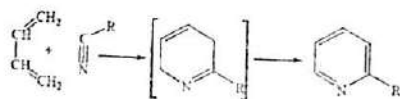
Ҳуди пиридинро дар натиҷаи конденсатсияи алдеҳиди атсетат ва алдеҳиди мурча бо аммиак ҳосил мекунанд.



**Таъсири атсетилен бо кислотаи сианид.** Пиридинро инчунин дар натиҷаи таъсир кардани атсетилен бо кислотаи сианид ҳосил намудан мумкин аст.



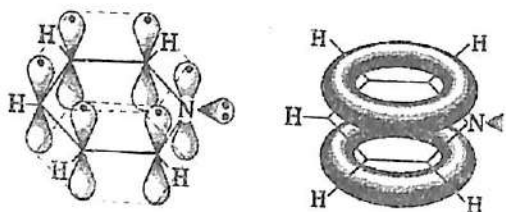
**Таъсири реаксияи Дилс-Алдер.** Ҳангоми синтези пиридинҳо бо ғрии реаксияи Дилс-Алдер аз 1,3-бутадиен, нақши диенофилҳоро дар ин ҷо нитрилҳо мебаранд. Ба фарқ аз 1,4-дихидропиридинҳои дар реаксияҳои боло овардашуда, 3,6-дихидропиридинҳои дар раванди ин реаксия ҳосилшаванда бо осонӣ аз таъсири оксигени ҳаво оксид мешаванд.



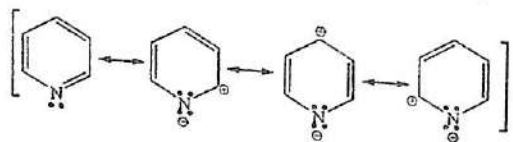
### 15.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Пиридин моеъи беранг буда, ҳарорати ҷушишаш  $115^{\circ}\text{C}$  мебошад. Бӯи нофорами махсус дорад ва ҳангоми нигоҳдории устувор мебошад. Дар ҳама таносубҳо бо об, этанол ва бисёре аз ҳалқунандаҳои органикӣ омехта мешавад.

Пиридин пайвасти ҳетероароматии шашузаваи аналоги бензол мебошад. Молекулаи ҳамвори он ҳамвор буда, дар он системаи алоқамандие, ки аз шаш электрон ташкил ёфтааст, дида мешавад. Ҳамаи атомҳои дохили ҳалқа дар ҳолати  $sp^2$ -гибридшавӣ қарор дошта, яқтогӣ  $\pi$ -электронҳои худро ба секстети ароматӣ медиҳанд. Ҷуфти тақсимнашудаи электронҳои атоми нитроген берун аз системаи  $\pi$ -алоқамандӣ ҷойгир шудааст.

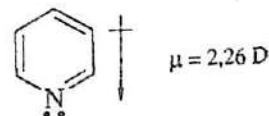


Делокализатсияи ароматии  $\pi$ -электронҳоро дар молекулаи пиридин бо чунин шаклҳои сохти резонансӣ ифода кардан мумкин аст.

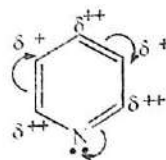


Дар бисёре аз ин структураҳо атоми нитроген дорони заряди манфӣ мебошад. Дар молекулаи пиридин электронҳо байни атомҳо баробар

тақсим нашудаанд, ки ин сабаби ҳосилшавии momenti диполии калон ( $2,26\text{D}$ ) мегардад. Дар баробари ин пиридин ҳетеросикли электронодефитсигӣ мебошад.



Норасони электронӣ дар ҳолатҳои 2,4 ва 6 ( $\alpha$ - ва  $\gamma$ -ҳолатҳо) нисбати ҳолатҳои 3 ва 5 ( $\beta$ -ҳолат) бисёртар ба назар мерасад.



Аз ҳамин сабаб пиридин барои реактҳои электрофилий ба реаксия дохил шудан на он қадар моил аст. Вале бо нуклеофилҳо бе мушкилӣ ба реаксия дохил мешавад.

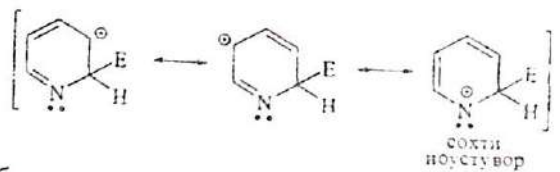
Маркази реаксионӣ ва самтҳои, ки электрофилий ( $E$ ) ва нуклеофилҳо ( $Nu$ ) метавонанд ба ҳалқаи пиридин ҳучум кунанд.



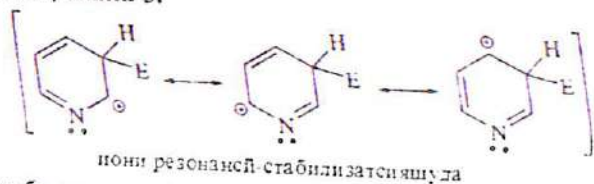
Маркази электрофилий -  $\alpha$ - ва  $\gamma$ -атомҳои карбон  
 Маркази нуклеофилий -  $\beta$ -атомҳои карбон  
 Маркази нуклеофилий -  $\pi$ -системаи ҳалқаи ароматӣ  
 Маркази нуклеофилий - ҷуфти тақсимнашудаи атоми нитроген

### 15.3. Хосиятҳои химиявӣ.

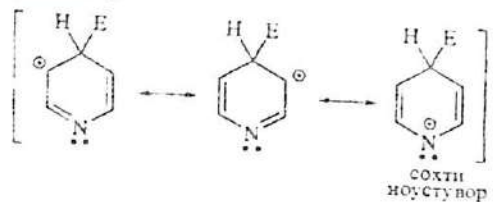




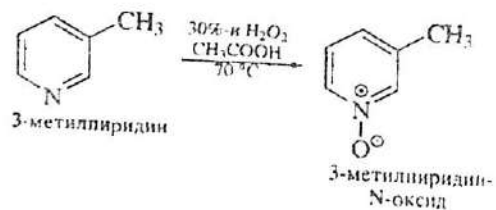
Тамоял ба ҳолати 3.



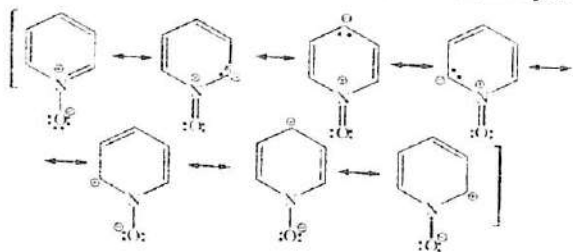
Тамоял ба ҳолати 4.



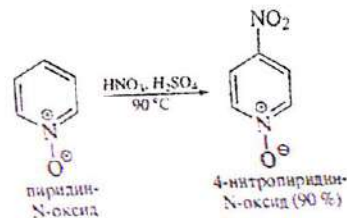
Барои ҳосил намудани 2- ва 4-ҳосилаҳои пиридин аз пиридин-N-оксидҳо истифода мебаранд. Пиридин-N-оксидҳоро ҳангоми оксид намудани пиридин ва ҳосилаҳои он синтез мекунанд.



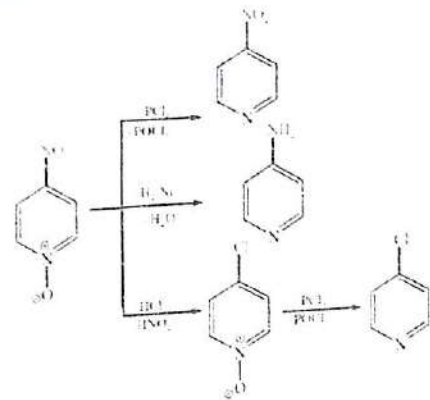
Мутобики сохти резонансии овардашуда пиридин-N-оксидро ҳамчун шакли фавқардашудаи пиридин ҳисобидан мумкин аст.



Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ бо пиридин-N-оксид нибат ба пиридин осонтар гузашта, электрофил бештар ба ҳолати 2-юм ва 4-ум тамоял мекунад.



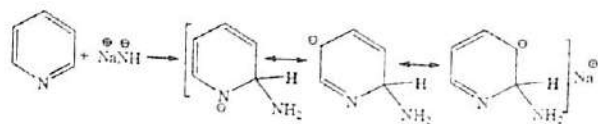
Аз сабаби он, ки ҳосилаҳои N-оксидро то пиридин дахлдор барқарор кардан мумкин аст, ин реаксияро бештар барои синтез намудани γ-ҳосилаҳои пиридин истифода мебаранд.



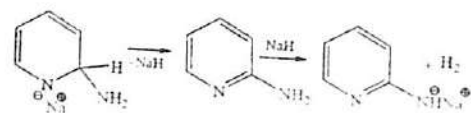
Реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилӣ. Барои пиридинҳо бештар реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилӣ хос мебошад, ки дар ҳолатҳои 2 ва 4 мегузарад. Реаксия аз рӯи механизми пайвастишавӣ-ҷудошавӣ мегузарад. Реаксияи Чичибабина мисоли класикии ин намуди реаксия мебошад. Дар ин реаксия пиридинро бо амиди натрий зерин таъсири ҳарорат ба реаксия дохил мекунанд. Ҳамчун ҳалқунанда N, N-диметиланилин ё толуол истифода мешавад.

Механизми реаксияи Чичибабина

Дар зинаи 1-ум нуклеофил асосан ба  $C_2$  ( $C_6$ ) ҳуҷум мекунад, чунки заряди манфӣ дар  $\sigma$ -комплекси ҳосилшаванда бо иштироки атоми нитрогени ҳалқа делокализатсия мешавад.

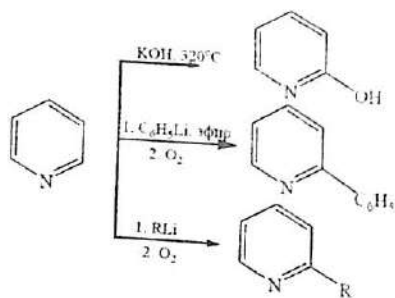


Дар зинаи 2-юм ҳидрид-ион ҷудо шуда, ҳалқа рероматизатсия мешавад.



Барои ҷудо намудани ҳидрид-ион инчунин аз оксидкунандаҳо низ истифода мебаранд. Ба сифати оксидкунанда дар солҳои охир перманганати калий истифода бурда мешавад.

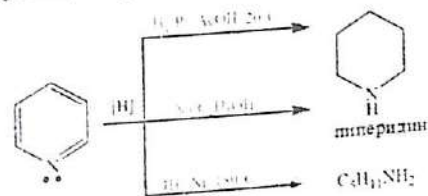
Ҳангоми таъсири бугҳои пиридин бо ҳидроксидаи калии хушк дар ҳарорати  $300-320^\circ\text{C}$  2-ҳидроксипиридин ҳосил мешавад. Арилонидан ва алкилонидани ҳалқаи пиридинӣ бо ёрии пайвастаҳои литийорганикӣ гузаронида мешавад.



#### Реаксияи барқароршавӣ-оксидшавӣ.

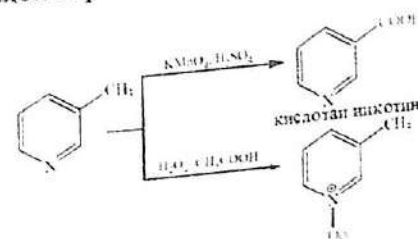
**Реаксияи барқароршавӣ.** Аз сабаби он, ки дар ҳалқаи пиридин норасоии электронӣ дида мешавад, он метавонад бо осонӣ барқарор

шавад. Ҳалқаи пиридинӣ нисбат ба ҳалқаи бензолӣ осонтар барқарор мешавад. Вобаста ба табиати барқароркунанда ва шароити барқароркунӣ маҳсулотҳои гуногун ҳосил мешаванд.



**Реаксияи оксидшавӣ.** Ҳалқаи пиридинӣ нисбат ба оксидкунандаҳо устувор мебошад. Дар зери таъсири пероксикислотаҳо чи тавре, ки дар болотар гуфтем, атоми нитрогени ҳалқа оксид шуда, N-оксидҳо ҳосил мешаванд.

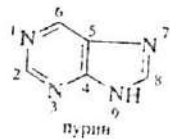
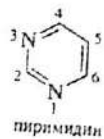
Алкилпиридинҳо ба монанди алкилбензолҳо ба осонӣ оксид шуда, дар натиҷа кислотаҳои карбонии пиридин ҳосил мешаванд.



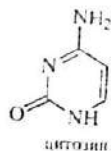
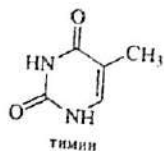
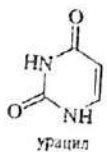
#### 15.4. Асосҳои пуриний ва пиримидинӣ

Дар мобайни дигар пайвастаҳои ҳетеросиклики шапузӣ ҳосилаҳои пиримидин ва пуриин аҳамияти махсус доранд. Чунки ҳосилаҳои пиримидин ва пуриин ба таркиби яке аз моддаи мураккаби биоорганикӣ-кислотаҳои нуклеинӣ дохил мешаванд. Онҳо барои нигоҳдорӣ ва гузаронидани хабарҳои ирсӣ хизмат мекунанд.

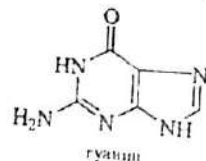
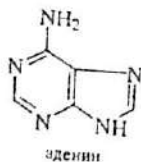
Рақамгузори дар молекулаи пиримидин ва пуриин дар поё оварда шудааст.



Дар таркиби кислотаҳои нуклеинӣ чунин ҳосилаҳои пиримидин дохил мешаванд: уратсил, ситозин ва тимин. Онҳоро асосҳои пиримидинӣ меноманд.

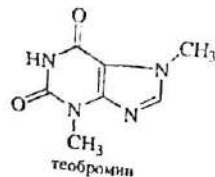
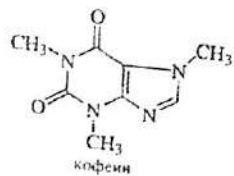


Ба таркиби кислотаҳои нуклеинӣ инчунин ҳосилаҳои пуриин-аденин ва гуанин дохил мешаванд. Онҳоро асосҳои пуриинӣ меноманд.



Пиримидин ва пуриин ва ҳосилаҳои онҳо ба пайвастаҳои ҳетероароматӣ дохил мешаванд.

Фрагменти пиримидинӣ ва пуриинӣ ба таркиби дигар пайвастаҳои табиӣ дохил мешаванд. Кофеин дар таркиби кофе ва чай мавҷуд аст. Теобромин бошад дар таркиби чай ва какао вучуд дорад.



Барои кайдхо

A series of approximately 25 horizontal lines spaced evenly down the page, intended for handwritten notes.

Барои кайдхо

A series of approximately 25 horizontal lines spaced evenly down the page, intended for handwritten notes.

## ХИМИЯИ ОРГАНИКИ ҚИСМИ Ш

Китоби дарсӣ барои донишҷӯёни ихтисосҳои омӯзгории  
муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ

Ба чоп 16.12. 2024 имзо шуд. Андозааш 60 x 84 <sup>1/16</sup>  
Қоғаз офсет. Ҳуруфи Times New Roman Tj Чопи  
офсети. Ҷузъи чопи шартӣ 19  
Табъодӣ нашр 200 нусха.

Дар ҶДММ "Торус" чоп шудааст.  
шаҳри Душанбе, кӯчаи С. Айни, 126

