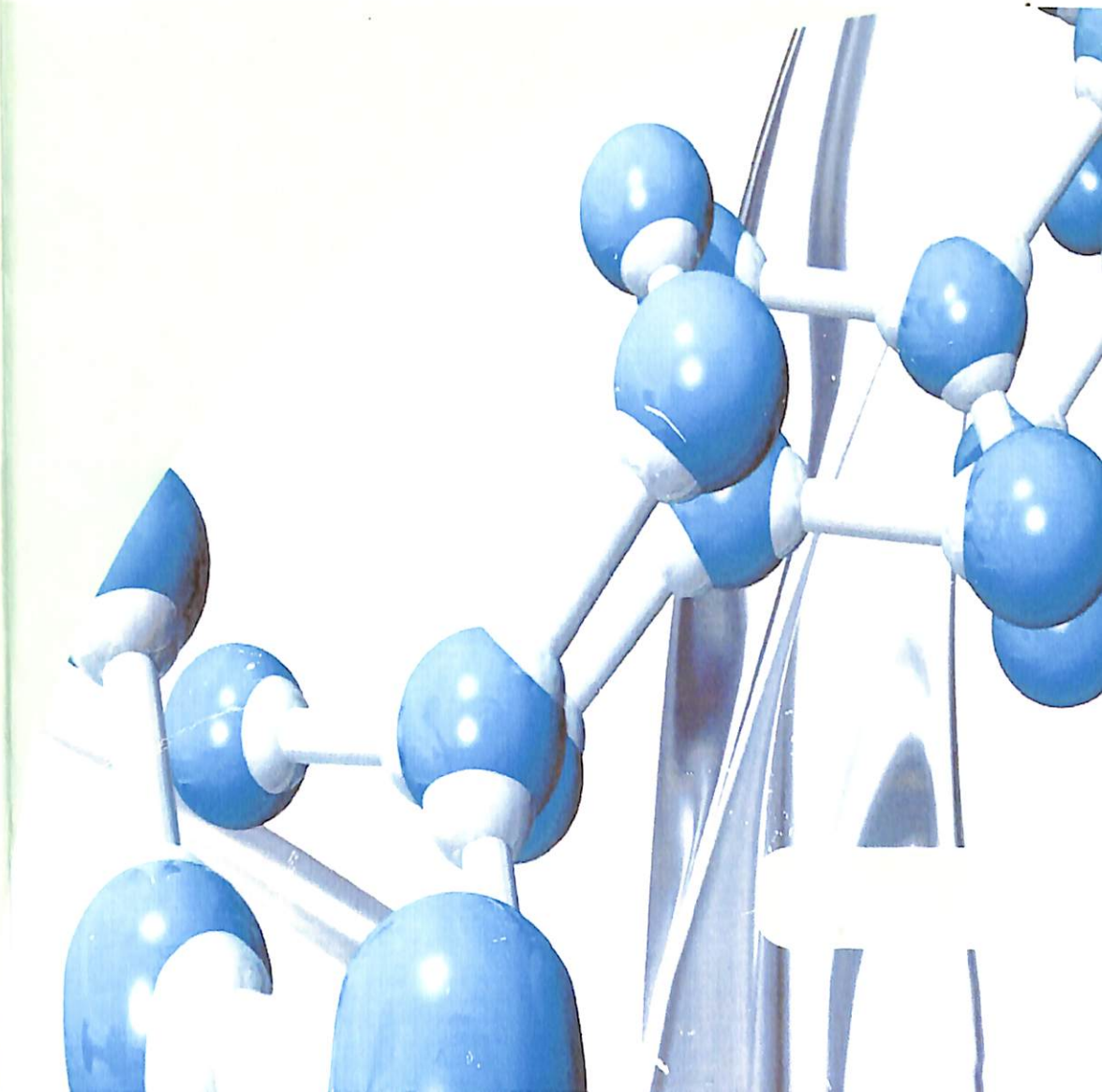
С. Г. Бандаев, Д. С. Муродов, Т.Ё. Гулов,
А.Н. Касирова

ХИМИЯИ ОРГАНИКӢ



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

ХИМИЯИ ОРГАНИКӢ
ҚИСМИ III

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

Мукарризон:

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

Ҳоҷибоев Ю.Ҳ.- 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 химияви сахароза.....24
1.3.Полисахаридҳо.....28
1.3.1. Крахмал.....29
1.3.2. Селлюлоза.....33
Боби 2. Карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ – циклопарафинҳо (пайвастаҳои алисиклӣ).....40
2.1. Циклоалканҳо.....40
2.1.1. Усулҳои ҳосил кардан.....44
2.1.2. Хосиятҳои физикавӣ.....47
2.1.3. Хосиятҳои химиявии циклоалканҳо.....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. Қоидаи 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 ғайрибензолӣ.....116
4.4. Аннуленҳо.....120
4.5. Фуллеренҳо ва нанолулаҳо.....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. Хосиятхои физикавӣ.....173
8.3. Хосиятхои 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. Хосиятхои физикавӣ.....197
9.3. Хосиятхои химиявӣ.....198
9.4.Хинонҳо.....215
Боби 10. Аминҳои ароматӣ.....221
10.1. Усулҳои ҳосил кардан.....222

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

БОБИ 1
КАРБОҲИДРАТҲО

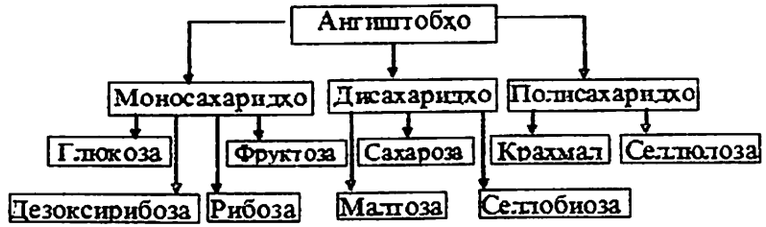
Пайвастаҳои органикие, ки дорои формулаи умумии молекулавии $C_n(H_2O)_m$ мебошанд, ***карбоҳидратҳо*** номида мешаванд. Номи дигари онҳо ***ангиштобҳо*** мебошад. Карбоҳидратҳо (ангиштобҳо, қандҳо, сахаридҳо) дар табиат хеле фаровон мебошанд. Муҳимтарини онҳо қанди ангур ё ин ки глюкоза, қанди лаблабу, найшакар ё ин ки сахароза, инчунин крахмал ва селлюлоза мебошанд. Онҳо дар табдилоти биологие, 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 назорат мекунанд. Аденозинтрифосфат, ки нигоҳдорӣ ва интиқоли энергияро дар организим 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 пайвастҳои ин синф аз атомҳои карбон ва молекулаҳои об иборат буда, бо формулаи умумии $C_n(H_2O)_m$ ифода меёбад. Вале тадқиқотҳои минбаъдаи карбоҳидратҳо нишон доданд, ки чунин номгузорӣ на ҳама вақт дуруст мебошад. Масалан, карбоҳидратҳое ёфт шудаанд, ки ба формулаи $C_n(H_2O)_m$ мувофиқат намекунанд. Аз тарафи дигар, пайвастҳое низ маълуманд (алдеҳиди мӯрча CH_2O, кислотаи атсетат $C_2H_4O_2$), ки аз ҷиҳати таркиб ба формулаи $C_n(H_2O)_m$ мувофиқанд, вале бо хосиятҳои худ аз карбоҳидратҳо фарқ мекунанд.

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

Таснифи карбоҳидратҳо дар расми 1 оварда шудааст:

Расми 1. Таснифи карбоҳидратҳо



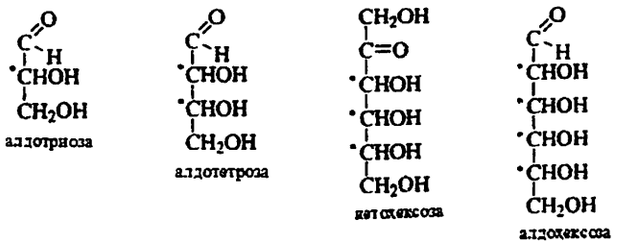
1.1. Моносахаридҳо. Таснифи моносахаридҳо

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

Муҳимтарин намояндаҳои ҳексозаҳо, ки формулаи молекулавиашон $C_6H_{12}0_6$ мебошад, глюкоза ва фруктоза мебошанд.

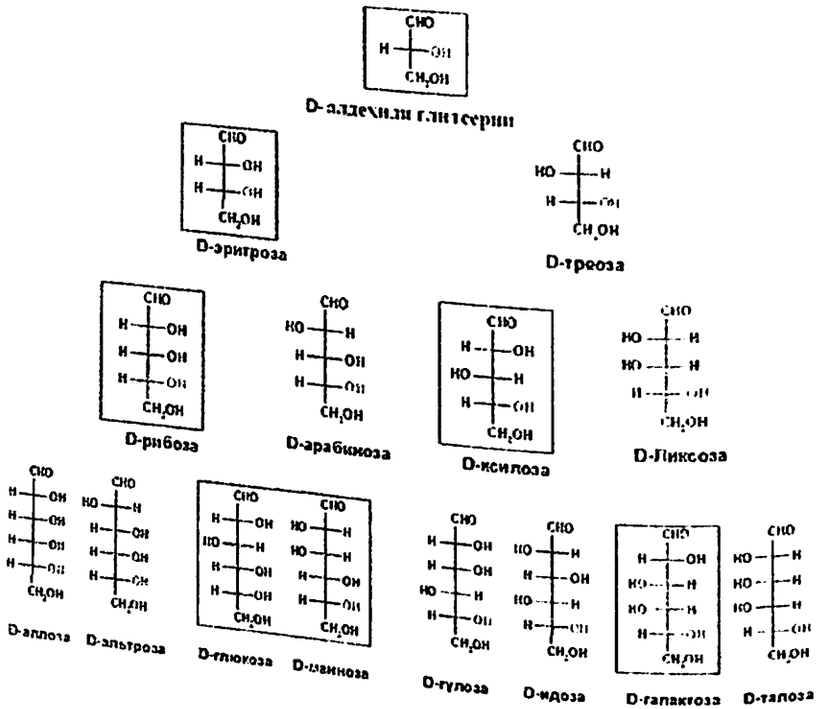
Моносахаридҳое, ки гуруҳи алдеҳидӣ доранд, бо пешванди ***алдо-*** ва моносахаридҳое, ки гуруҳи кетонӣ доранд, бо пешванди ***кето-*** ифода карда мешаванд. Бинобар ин, моносахаридҳои гуруҳи алдеҳидӣ доштаро алдозаҳо ва гуруҳи кетонӣ доштаҳоро кетозаҳо меноманд.

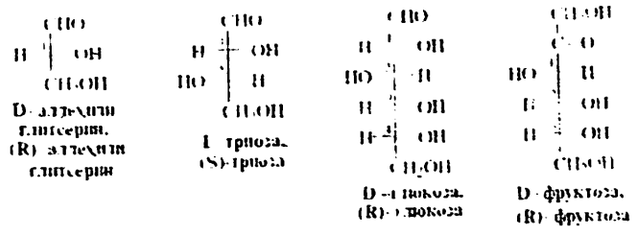
Масалан, глюкоза, ки шаш атоми карбон ва гурухи алдеҳидӣ дорад, онро алдоҳексоза низ меноманд.



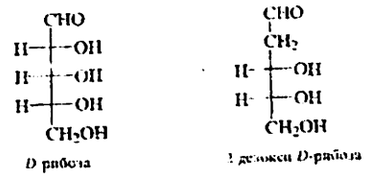
Чуноне, ки аз формулаи структурии моносахаридхо бар меояд, дар молекулаи онҳо аз як то чор марказҳои хиралӣ дида мешавад (онхо дар формулаҳо бо ситорачаҳо ишора карда шудаанд(*). Конфигуратсияи ҳар як моносахаридро аз рӯи конфигуратсияи маркази хиралии калонтарин (ҳамоне, ки нисбат ба гурӯҳи карбонилӣ дуртар ҷойгир шудааст) муайян мекунанд.

Дар поён формулаи структурии як қатор моносахаридхо бо формулаи проексионии **Фишер**, аз рӯи конфигуратсияи маркази хиралии калонтарин, мутобики номенклатураи *D/L* ва *R/S* тасвир карда шудааст:





Дар табиат моносахаридҳое низ во мехӯранд, ки дар молекулаи онҳо як гурӯҳи ҳидроксил бо атоми ҳидроген ё гурӯҳи аминӣ иваз шудааст. Масалан, 2-дезокси-D-рибоза, ки дар таркиби кислотаи дезоксирибонуклеинат дохил мешавад.



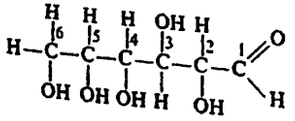
1.1.2. Сохти моносахаридҳо

Дар вақти омӯхтани таркиби глюкоза маълум гардид, ки формулаи молекулавии он $C_6H_{12}O_6$ мебошад.

Барои муайян кардани сохти ин карбоҳидрат, мо бояд пеш аз ҳама бо хосияти он шинос шавем. Агар ба маҳлули глюкоза ҳидроксиди мис (II), ки нав тақшин шудааст, илова кунем маҳлули кабуди баланд ҳосил мешавад, ки онро дар мавзӯи «Глитсерин» 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 атсетат ба реаксия дохил шуда, эфири мураккабе ҳосил мекунад, ки дар он панҷ боқимондаи кислотаи атсетат мавҷуд аст. Аз ин бармеояд, ки молекулаи глюкоза панҷ гурӯҳи ҳидроксилӣ дорад. Агар маҳлули глюкозаро бо маҳлули аммиакии

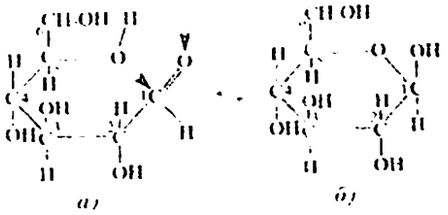
оксиди нуқра (I) гарм кунем, реаксияи "оинаи нуқрагин"-ро медиҳад. Яъне, молекулаи глюкоза гурӯҳи алдеҳидӣ низ доштааст. Муқаррар гардидааст, ки силсилаи атомҳои карбон дар молекулаи глюкоза на шохадор, балки рост аст.

Дар асоси ҳамаи 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 алдегидоспирт мебошад. Дар он гурӯҳи гидроксилии дар назди атоми карбони сеюм буда дар дигар тарафи занҷир ҷойгир мебошад.

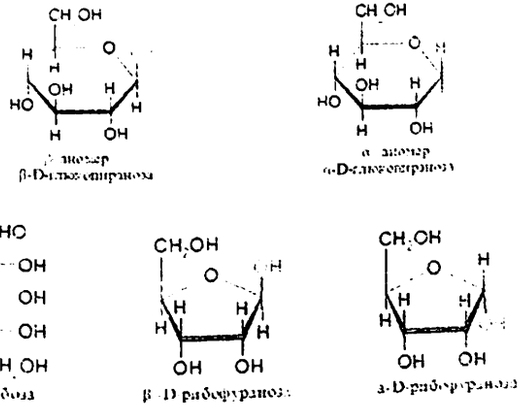
Тадқиқотҳои минбаъда нишон доданд, ки ба ғайр аз силсилаҳои кушоди атомҳо, барои глюкоза молекулаҳои дорои шакли ҳалқагӣ низ хос мебошанд, ки онҳо гурӯҳи алдеҳидӣ надоранд. Маълум гардид, ки дар натиҷаи даврзании озод дар атрофи банди оддӣ молекулаи глюкоза шакли хамидаро мегирад ва гурӯҳи гидроксилии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



а) *б)*

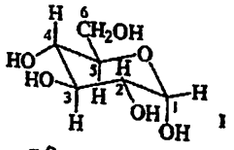
Дар ҳолати кристаллӣ молекулаи глюкоза шакли ҳалқагии (α– ё β–глюкоза)-ро дорад, ки онҳоро *аномерҳо* (α– ё β–аномер) меноманд.

Аломати α– дар номи шакли ҳалқагиро ифода мекунад, ки дар он гурӯҳи гидроксил (–OH)-и атоми карбони якӯм ва гурӯҳи $-CH_2OH$-и атоми карбони панҷум дар тарафҳои гуногуни сатҳи ҳалқа қарор доранд (α– аномер). Дар β–аномер бошад, онҳо дар як ҷониб (тараф) қарор доранд.



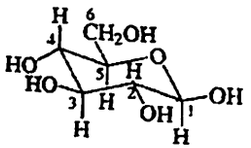
Раванди ба шакли ҳалқагӣ (циклӣ) табдил ёфтани шакли алдеҳидӣ баргарданда аст. Дар маҳлул мувозинати мутаҳаррики байни онҳо вуҷуд дорад.

Барои ифода кардани сохти ҳалқагии глюкоза, дар айни замон, бештар *курсишакли* онро (***формулаи Хеуорс***) истифода мебаранд, чунонс, ки циклохексан ва хосилаҳои онро ифода мекунанд:



I

α-*D*-глюкопираноза,
α-*D*-глюкоза



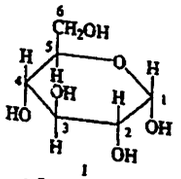
II

β-*D*-глюкопираноза,
β-*D*-глюкоза

Дар структураи I гурӯҳи ҳидроксили «ниматсеталӣ» (онро ***ҳидроксили гликозидӣ*** низ меноманд), ки дар назди кабони C_1 ҷойгир мебошад, ба тарафи поёни сатҳи ҳалқа равона шудааст: ин шаклро ***α-аномер*** меноманд.

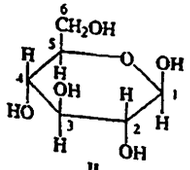
Дар структураи II бошад гурӯҳи ҳидроксили назди атоми карбони C_1 ба тарафи болои сатҳи ҳалқа равона шудааст: ин шаклро ***β-аномер*** меноманд.

Структураҳои I ва II нисбати якдигар диастереомер мебошанд, чунки онҳо танҳо бо конфигуратсияи атоми карбони C_1 аз якдигар фарқ мекунанд.



I

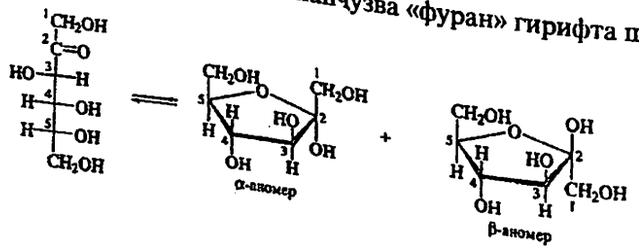
α-*D*-глюкопираноза



II

β-*D*-глюкопираноза

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



α-аномер

β-аномер

Карбоҳидатҳо 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 растанӣ: 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:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{хлорофилл, равшанӣ}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

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

$$6CH_2O \xrightarrow{Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$

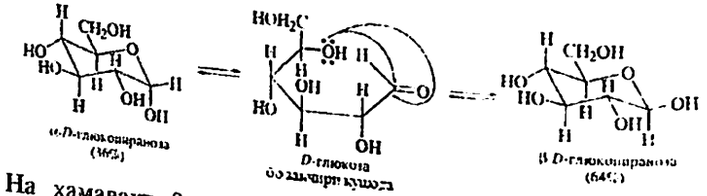
Дар истеҳсолот глюкозаро асосан дар натиҷаи ҳидролизи крахмал дар иштироки кислотаи сулфат ҳосил менамоянд:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t^\circ} nC_6H_{12}O_6.$$

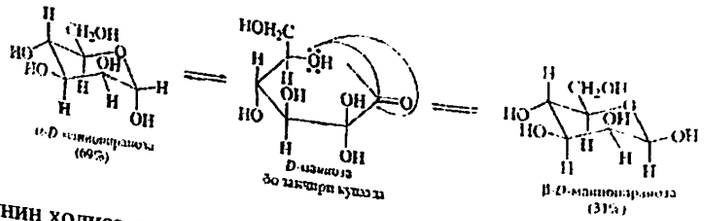
1.1.3. Хосиятҳои физикавӣ ва химиявии моносахаридҳо

Глюкоза моддаи беранги булурӣ мебошад, дар об нағз ҳалшаванда буда, таъми ширин (“глюкоза”-ширин) дорад. Аз маҳлули обӣ дар намуди кристаллоҳидрат $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ такшон мешавад. Ширинияш аз қанди лаблабӯ камтар мебошад.

α-D-Глюкопиранозаи тоза кунчи даврзании $[\alpha]_D$ + 112.2° дорад. Кунчи даврзании β-D-Глюкопиранозаи тоза бошад, ба $[\alpha]_D$ + 18.7° баробар аст. Дар ҳолати кристаллӣ ҳарду шакл устувор мебошанд. Кунчҳои овардашуда ба маҳлули обии онҳо мансуб мебошад. Вале маҳлули обии онҳо кунчҳои даврзаниро бо гузаштани вакт то қимати баробар гирифтан (+52.5) тағйир медиҳанд. Ин ходисаро, ки бори аввал соли 1846 мушоҳида карда буданд, ***мутаротатсия*** меноманд.

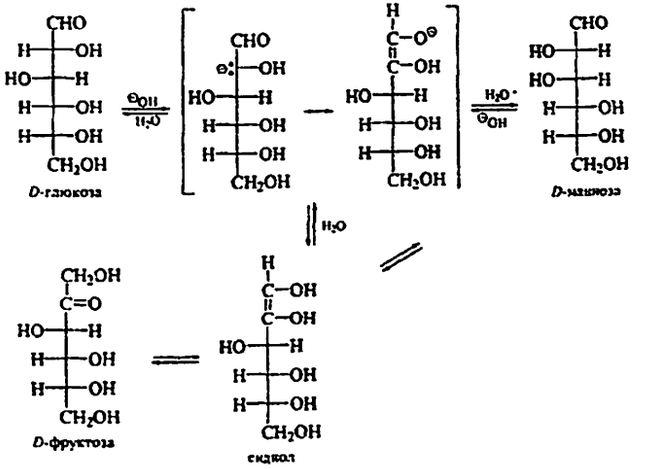


На ҳамавақт β- аномерҳо бо занчири кушода устувортартар мебошанд. Масалан, D- манноза дар системаи мувозинат бештар α-анномер дорад.



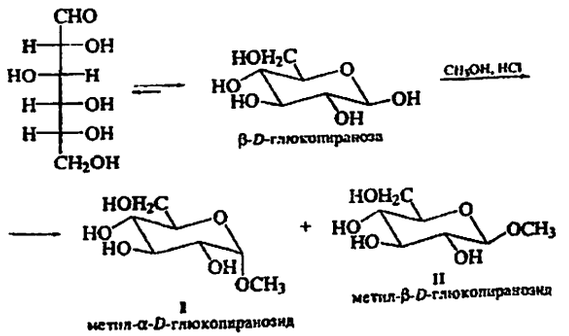
Чунин ҳодиса номи ***«эффекти анномерӣ»*** гирифтааст. Ба ҳамдигар мубадалшавии шаклҳои занчирӣ ва ҳалқагии моносахаридҳоро баъзан ***таутомерияи ҳалқагию- занчирӣ*** низ меноманд.

Изомеризатсия. Изомеризатсияи глюкоза дар маҳлули обӣ - боз як навъ реаксияи шакли занчирии моносахаридҳо мебошад. Масалан, D-глюкоза дар маҳлули обии $Ca(OH)_2$ изомеризатсия шуда якчанд навъи дигари моносахаридҳоро ҳосил мекунад. Сабаби изомеризатсияшавии глюкоза дар серҳаракат (кобилияти кислотагӣ доштан) будани ҳидрогени атоми карбони назди карбонил (α-карбон) мебошад.



Ҳосилшавии гликозидҳо. Бояд дар назар дошт, ки гурӯҳи ҳидроксиле, ки ҳангоми шакли ҳалқагиро гирифтани моносахаридҳо ҳосил мешавад (дар глюкоза дар назди C_1 ва дар фруктоза дар назди C_2), гурӯҳи ҳидроксили ***нематсеталӣ*** ё гурӯҳи ҳидроксили ***гликозидӣ*** номида мешаванд. Ин гурӯҳи ҳидроксилҳо бо хосиятҳои худашон аз дигар ҳидроксилҳои дар молекулаи моносахарид буда, фарқ мекунанд. Онҳо хосияти ҳидроксилҳои *нематсеталиро* зоҳир мекунанд.

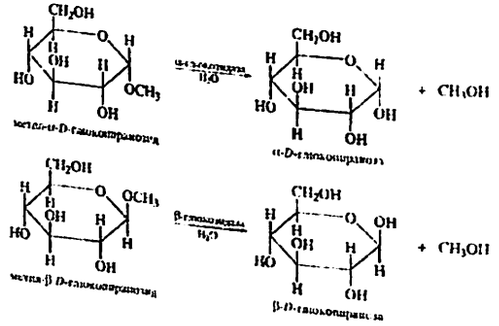
Масалан, агар HCl газшаклро аз қабати маҳлули D-(+)-глюкозаи дар метанол ҳашуда гузаронем, реаксия бо ҳосилшавии метилатсеталҳои аномнрӣ мегузарад:



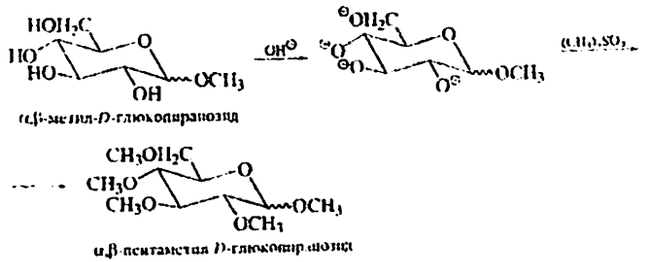
Дар умум атсеталҳои ҳалқагии карбоҳидратҳоро ***гликозидҳо*** меноманд. Атсетали глюкоза ***глюкозид***, атсетали маннноза ***маннозид*** ва ғайра номида мешаванд.

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

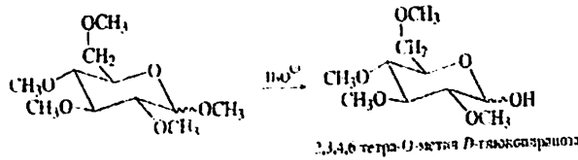
Ҳидролизи гликозидҳоро бо ёрии ферментҳо ба таври стереоспетсификӣ гузаронидан мумкин аст. Аз чумла, ферменти α-глюкозидаза фақат метил-α-D-глюкопиранозидро ва ферменти β-глюкозидаза бошад фақат β-D-глюкопиранозидро ҳидролиз мекунанд:



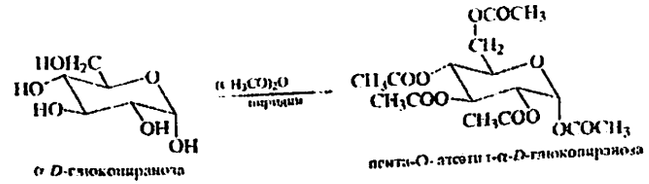
Чуноне, ки мебинем дар шароити нишондодашуда (CH_3OH ва HCl газшакл) танҳо гурӯҳи ҳидроксили гликозидӣ (ниматсеталӣ) мсилонида мешаваду халос. Метилонидани ҳидроксилҳои боқимонда дар шароити дигар мегузаранд. Масалан, метилглюкозид ҳангоми бо диметилсулфат дар иштироки маҳлули обии NaOH ба реаксия рафтан, ба пента метилглюкопиранозид табдил меёбад. Метоксигурӯҳҳои дар карбонҳои C_2, C_3, C_4 ва C_6 буда – эфирҳои соддаи муқарарӣ мебошанд: онҳо устувор буда дар муҳити кислотагӣ ҳидролиз намешаванд:



Вале метоксигурӯҳи дар назди C_1 буда махсус мебошад (атсеталӣ аст), аз ин сабаб дар муҳити кислотагӣ (HCl – обнок) ҳидролиз мешавад:

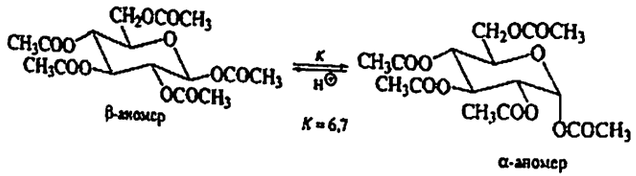


Атсилонидани глюкоза. Бар хилофи алкилонидан атсилонидани моносахаридҳо осонтар мегузарад. Аз чумла, ҳангоми бо миқдори барзиёди анҳидриди кислотаи атсетат, дар иштироки асоси суст (масалан атсетати натрий ё пиридин) таъсир кардан, якиякбора пентаатсетилглюкоза ҳосил мешавад, ҳамаи панҷ гурӯҳи ҳидроксил ба реаксия дохил мешаванд. Реаксия дар ҳарорати паст бо таври стереоспетсификӣ мегузарад: α-аномер α-пентаатсетат ва β-аномер бошад β-пентаатсетат ҳосил мекунанд:

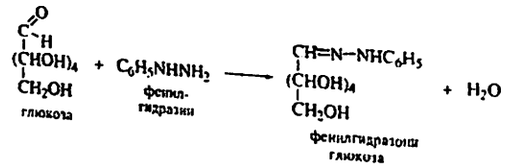


Бояд қайд намоем, ки β-пентаатсетат нисбат ба α-пентаатсетат тезтар ҳосил мешавад: гурӯҳҳои ҳидроксили экваториалии маркази анмерӣ дар β-изомер барои реагентҳои ба реаксия дохилшаванда

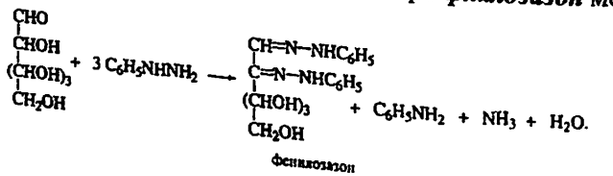
дастрастар мебошанд, нисбати гурӯҳҳои ҳидроксили аксиалии дар α-изомерҳо буда. Вале, аз нуқтаи назари термодинамикӣ, α-пентаатсетат нисбатан устувортар мебошад (боз як мисоли *эффекти аномерӣ*).



Реаксияи моносахаридҳо бо фенилҳидрозин. Гурӯҳи алдеҳидии глюкоза бо фенилҳидрозин ба реаксия рафта *фенилҳидразон* ҳосил мекунад:

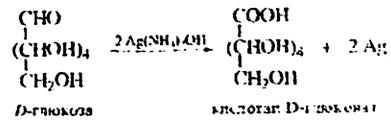


Агар бо миқдори барзиёди фенилҳидрозин глюкозаро гарм кунем реакси ба таври дигар мегузарад. Дар чунин шароит пайвастаи ду гурӯҳи фенилҳидразоний дошта ҳосил мешавад, ки онро ***фнилозазон*** меноманд.

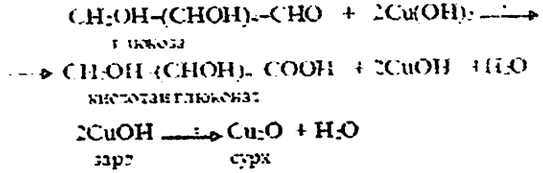


Моносахаридҳое, ки конфигуратсияи атомҳои карбони C_3, C_4 ва C_5-шон якхела мебошад ***озозони*** якхела ҳосил мекунанд.

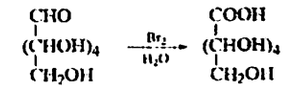
Оксидкунӣ бо реагенти Толленс. Глюкоза ҳамчун алдеҳид метавонад оксид шавад. Мо бо таъсири маҳлули аммиакии оксиди нукра(I) (реаксияи оинаи нукрагин) аллакай шиносем. Акнун метавонем муодилаи ин реаксияро бо глюкоза тартиб диҳем:



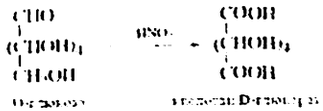
Оксидкунӣ бо реагенти Бенедикт-Фелинг. Ин реаксия дорои ионҳои дувалентаи мис буда бо ҳосилшавии ранги сурхча мегузарад, ки аз мавҷудияти гурӯҳи карбонил гувоҳӣ медиҳад. Агар ба маҳлули начандон зиёди ҳидроксиди мис (II)-и нав ҳосилшуда маҳлули глюкоза илова карда, омехтаро гарм кунем, оксиди мис (I) - и сурх ҳосил мешавад:



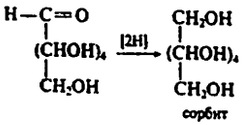
Оксидкунӣ бо бромоб. Бромоб барои оксидкунии моносахаридҳо реагенти беҳтарин мебошад, ки гурӯҳи алдеҳидиро то гурӯҳи кислотагӣ бо осон оксид мекунад.



Оксидкунӣ бо кислотаи нитрат. Ҳангоми бо кислотаи обноки нитрат оксид кардани моносахаридҳо кислотаи дуасосаи ***глюкар*** ҳосил мешавад.



Барқароркунии глюкоза. Гурӯҳи алдеҳидии глюкоза метавонад барқарор шавад. Он гоҳ *спирти* шашатома 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 ҷараёнро ба таври мухтасар бо муодилаи зайл ифода мекунанд:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{фермент}} 2CH_3\text{–}CH_2\text{–}OH + 2CO_2\uparrow$$

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

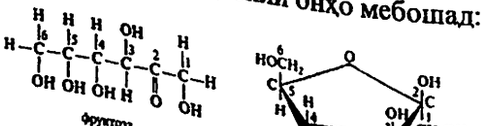
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{кислотаи шир}}{2CH_3\text{–}CHOH\text{–}COOH}$$

Истеҳсоли навъҳои мухталифи маҳсулоти ширу-чурғот, қаймоқ, панир ба ҳамин раванд вобаста аст.

Навъи дигари туршшавӣ -ин туршшавии равганӣ мебошад, ки бо муодилаи зерин ифода меёбад:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{кислотаи равганӣ (кислотаи бутанат)}}{CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}COOH} + 2CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow$$

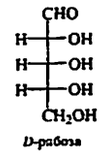
Фруктоза чун изомери глюкоза. Як қатор карбоҳидратҳое низ маълуманд, ки ба глюкоза изомеранд ва формулаи молекулавиашон $C_6H_{12}O_6$ аст. Масалан, фруктоза аз қабили онҳо мебошад:

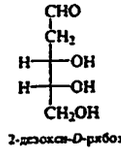


Аз сохти фруктоза маълум мешавад, ки вай кетоспирт мебошад. Фруктоза дар таркиби меваҳои ширин мавҷуд аст, миқдори баробари фруктозаю глюкоза қисми асосии асали занбӯрро ташкил медиҳад.

Фруктоза аз глюкоза ва қанди муқаррарӣ ширинтар аст.

Рибоза ва дезоксирибоза. Аз пентозаҳо (моносахаридҳое, ки дар молекулаашон панҷ атоми карбон доранд) муҳимтаринашон рибоза ва дезоксирибоза мебошанд. Рибоза $C_5H_{10}O_5$ ва дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$ моддаҳои булурӣ буда, таъмашон ширин ва дар об ҳалшаванда ҳастанд. Формулаи структурии пентозаҳо чунин мебошад:





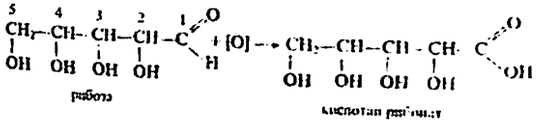
Дезоксирибоза аз рибоза бо набудани як гурӯҳи ҳидроксилӣ дар молекула, ки ба ҳидроген иваз шудааст, фарқ мекунад.

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

Фарқаш фақат ин аст, ки бо таъсири гурӯҳи ҳидроксилии атоми чаҳоруми карбон ва дар натиҷаи ҷойивазкунии атомҳо на сикли шашузва, балки сикли панҷузва ба вуҷуд меояд:

Чун дар мавриди глюкоза, пентозаҳо дар ду шакли циклӣ (α ва β) маълуманд. Онҳо аз ҷиҳати хосияти химиявӣ ба глюкоза шабоҳат доранд.

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



Пентозаҳо дар натиҷаи баркароршавӣ низ мисли гексозаҳо ба спиртҳои бисёратома табдил меёбанд. Муодилаи реаксияи баркароршавӣ 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 бофтаю ҳуҷайраҳо пахш шуда меравад. Дар ҳуҷайраҳо глюкоза табадуллотҳои мураккаби биохимиявиро аз сар гузаронида, оксид мешавад. Ин ҳодиса пай дар пай дар чанд марҳила мегузарад ва энергия хориҷ мегардад. Маҳсулоти охирини оксидшавии глюкоза дар организм оксиди карбон (IV) ва об аст, ки муодилаи мухтасари онро чунин тасвир кардан мумкин аст:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + Q$$

Аз ҳисоби энергияи моддаҳои оксидшаванда организм вазифаҳои 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 шарбати глюкоза рӯй медиҳад. Агар массаи силосшаванда ба қадри кифоя зич хобонда нашуда бошад, он гоҳ аз

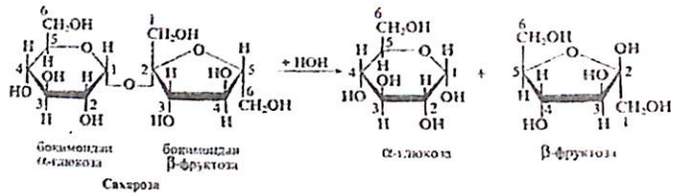
таъсири ҳавои дар тарқишҳо мавҷуд буда туршшавии равганӣ рӯй медиҳад, ки дар натиҷа хӯроки чорво аз истифода мебарояд.

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

1.2. Дисахаридҳо

Сохти сахароза. Формулаи молекулавии сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ мебошад. Дар вақти омӯхтани хосиятҳои химиявии сахароза мо боварӣ ҳосил менамоем, ки барои он реаксияҳои спиртҳои бисёратома хос мебошанд. Агар ба маҳлули сахароза маҳлули ҳидроксиди мис(II) илова кунем, маҳлули кабуди баланди сахарати мис ҳосил мешавад (глитсерати мисро ба хотир биёред). Сахароза дисахариди ***барқарорнакунанда*** мебошад. Чунки дар он моносахаридҳо (глюкоза ва фруктоза) бо ҳамдигар тавасути ҳидроксилҳои гликозидӣ пайваст шудаанд. Агар сахарозаро бо маҳлули аммиакии оксиди нуқра (I) гарм намоем, *оинаи нуқрагин* ҳосил намешавад. Сахароза *озазон* ҳосил намекунад, мисли дигар гликозидҳо *мутарататсия* намешавад. Ин хосиятҳо ифодаи он мебошанд, ки дар молекулаи (+)-сахароза марказҳои аномерии 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 сулфат чӯшонем ду модда ҳосил мешавад. Яке аз онҳо мисли алдеҳидҳо ҳам бо маҳлули аммиакии оксиди нуқра (I) ва ҳам бо ҳидроксиди мис (II) ба реаксия дохил мешавад. Ин реаксияҳо нишон медиҳанд, ки дар иштироки кислотаҳои минералӣ сахароза ҳидролиз шуда, дар натиҷа глюкоза ва фруктозаро ҳосил менамояд:



Бо ҳамин роҳ исбот шудааст, ки молекулаи сахароза аз боқимондаҳои глюкоза ва фруктозаи бо ҳам пайвастшуда 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 ҳидроксилиро бо ёрии реаксияи он бо ҳидроксиди металлҳо исбот кардан осон аст. Агар ба маҳлули сахароза ҳидроксиди мис (II) илова кунем, маҳлули кабуди баланди сахарати мис (II) ҳосил мешавад.

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

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Глюкозаи дар чараёни ҳидролиз ҳосилшударо бо ёрии реаксияи "оинаи нукрагин" муайян мекунанд.

Сахароза дар табиат. Сахароза дар намуди қанди мукаррарӣ маълум аст. Вай моддаи кристаллии беранги ширин буда, дар об хеле нағз ҳал мешавад.

Сахароза дар таркиби бисёр растаниҳо- дар шираи дарахтони тут ва заранг, дар сабзӣ, харбуза мавҷуд аст. Алалхусус 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 табаддулоти химиявӣ рӯй намедиҳад. Чунки сахароза аллакай дар таркиби маҳсулотҳои табиӣ (найшакар ва лаблабуи қанд) вуҷуд дорад. Вазифа дар он аст, ки сахароза аз таркиби маҳсулоти табиӣ дар шакли тозатар ҷудо карда шавад.

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

1. Лаблабуи қанди тозакардашударо бо лаблабутозакунакҳои механикӣ тунук реза карда, ба зарфҳои махсуси омехтакунанда 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 рангкунанда низ ба маҳлул мегузаранд, ки сахарозаро аз онҳо тоза кардан лозим меояд.

2. Маҳлули ҳосилшударо бо ҳидроксиди калтсий кор карда мебароянд. Дар натиҷа кислотаҳои гуногуни органикии дар маҳлулбуда намакҳои калтсийгии дар об бадҳалшаванда ҳосил карда таҳшин мешаванд. Сахароза бошад бо ҳидроксиди калсий сахаратҳои дар об ҳалшаванда ҳосил мекунад. Таркиби сахарати калтсии ҳосилшударо бо формулаи зерин $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$ (сахаратҳои таркиби дигар доштаҳам мавҷуданд) ифода мекунанд.

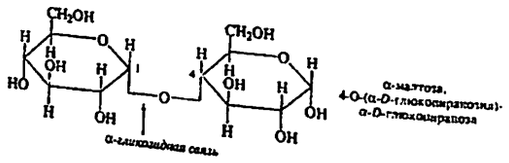
3. Барои вайрон кардани сахарати калтсии ҳосилшуда ва нейтралонидани ҳидроксиди калсий аз қабати маҳлул оксиди карбон (IV) мегузаронанд. Дар натиҷа калтсий ба намуди карбонат тақшон мешавад.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O + CO_2 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3 \downarrow + 2H_2O$$

4. Баъди такшин шудани карбонати калсий маҳлулро филтр карда, дар дастгоҳи вакуумӣ буғрон мекунанд ва кристаллчаҳои қандро бо воситаи сентрифуга ҷудо мекунанд. Вале аз маҳлул қандро пурра ҷудо намекунанд. 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 маҳлулро аз нав буғрон карда қандро бо роҳи кристаллизатсия ҷудо мекунанд.

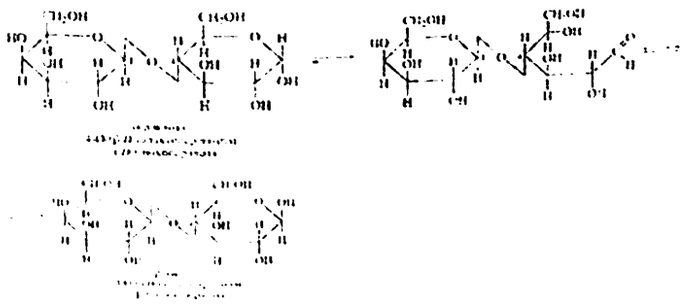
Малтоза. Малтоза – маҳсули ҳидролизи ферментативии крахмал мебошад.



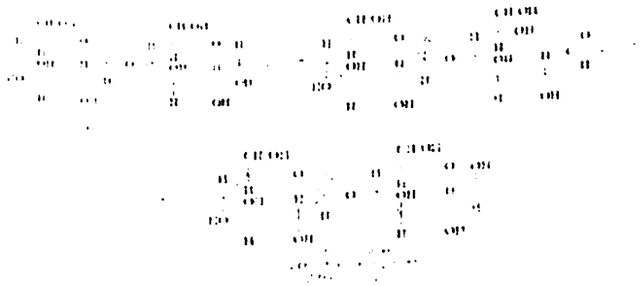
Дар ин дисахарид боқимондаҳои моносахаридҳо тавасути банди гликозидо-гликозидӣ (банди α-1,4) бо ҳамдигар пайваст мебошанд. Аз сабаби дар молекулаи малтоза мавҷуд будани гурӯҳи функсионалии полиатсеталӣ *α-аномери* он бо *β-аномераш* дар мувозинат мавҷуд мебошанд. Бар хилофи сахароза малтоза дисахариди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

Лактоза. Ин дисахарид аз боқимондаи β-D-глактопираноза (дар β-шакл фиксатсияшуда) ва D-глюкоза таркиб ёфтааст ва дар таркиби ширн тамоми ҳайвоноти ширхур дида мешавад. Дар лактоза, мисли малтозаяк гурӯҳи ҳидроксили гликозидӣ озод мебошад. Бинобар ин

лактоза қобияти мутарататсия шуданро дора два ҳаман реаксияҳои ба глюкоза хос бударо медиҳад.



Целлобиоза. Целлобиоза дисахариде мебошад, ки аз боқимондаи ду молекула β-глюкоза таркиб ёфтааст: яке аз онҳо дар β-шакл фиксатсия гардидааст. Целлобиоза дисахариди барқароркунанда мебошад.



Маълумотҳои таърихӣ

1. 200 сол пеш аз эраи мо хитойиҳо ва ҳиндуён шираи найшакарро дар хӯрок истеъмол мекарданд. Баъдтар найшакарро дар Миср, Юнон, Ситсилия парвариш мекардагӣ шуданд. Дар асри VIII форсҳо қандро дар шакли сахт мефурӯхтанд.

2. То солҳои 1855 қанди найшакарро нисбат ба қанди лаблабу бисёртар истеҳсол мекарданд. Баъдтар истеҳсоли қанди найшакар ба

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

3. Соли 1747 дорусози немис Маргграф муайян кард, ки дар лаблабуи хӯроки чорво миқдори қанд то 6% мерасад. Соли 1801 бо роҳбарии К. Ахард аввалин заводи қанд сохта шуд. Соли 1828 дар Франсия аллакай 58 заводи қанд ба қайд гирифта шуда буд.

4. Агар ба болои донаи қанд каме хокистари сигор пошида онро даргиронем қанд бо шӯълаи сабзи-зардчатоб месӯзад. Хокистар вазифаи катализаторро иҷро менамояд.

Истифодабарӣ. Сахароза асосан ҳамчун маҳсулоти хӯрокворӣ ва дар саноати қаннодӣ истифода мешавад. Бо роҳи ҳидролиз аз сахароза асали сунъӣ 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 ибораи дигар қанди сумалак ҳам меноманд. Малтоза аз ду молекула α–глюкоза иборат буда, дар вақти ҳидролиз ду молекула α-глюкозаро ҳосил мекунад. Селлобиоза бошад аз ду молекула β–глюкоза иборат буда, ҳангоми ҳидролизи нопурраи селлюлоза ҳосил мешавад. Дар вақти ҳидролизи селлобиоза ду молекулаи β-глюкоза ҳосил мешавад.

1.3. Полисахаридҳо

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

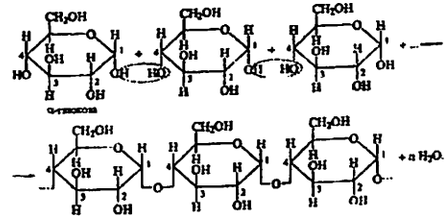
Реаксияҳое, ки дар натиҷаи онҳо аз моддаҳои молекулаашон хурд моддаҳои калонмолекула ҳосил шуда, дар баробари ин моддаҳои иловагӣ (об, аммиак, хлориди ҳидроген ва гайра) ҷудо мешаванд, реаксияҳои поликонденсиавӣ номида мешаванд.

Аз ҷиҳати табиати химиявиашон полисахариҳоро ҳамчун полигликозидҳо ҳисобидан мумкин мебошад. Дар онҳо ҳар як моносахарид тавасути *банди гликозиди* аз пеш ва аз қафо бо молекулаҳои моносахаридҳои дигар пайваст мебошанд. Ҳар як молекулаи глюкоза барои бо молекулаи оянда пайваст шудар ҳидроксили гликозидиашро (C_1) сарф мекунад, вале бо молекулаи аз пешистода бо ҳидроксили спиртиаш пайваст мебошад, бештар бо ҳидроксили назди атоми карбони C_4 ва баъзан боа томи карбони C_6. Дар полисахаридҳои растанигӣ пайвастшавии молекулаи глюкоза бештар тавасути бандҳои гликозидии 1, 4- ё 1, 6- ба вуҷуд меояд, дар полисахариҳои ҳайвонотӣ бошад, бағайр аз ин инчунин полисахаридҳои бандҳои гликозидии 1, 3- ва 1, 2- дошта низ мушоҳида мешаванд.

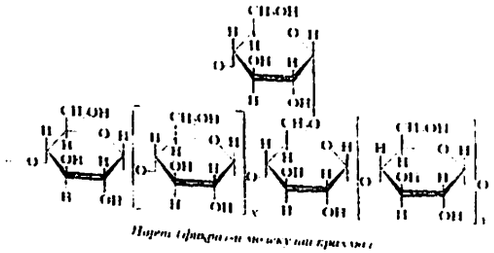
1.3.1. Крахмал

Крахмал полимери табиӣ буда, формулаи химиявиаш $(C_6H_{10}O_5)n$ мебошад. Дар ин ҷо адади ***n*** ба якчанд ҳазор баробар шуда метавонад. Дар вақти ҳидролизи пурраи крахмал фақат α-глюкоза ҳосил мешавад, бинобар ин метавонем гӯем, ки занҷир ё ҳуд силсилаи крахмал аз боқимондаҳои молекулаи α-глюкоза ($C_6H_{10}O_5$) иборат аст.

Тадқиқотҳои олимон нишон додаанд, ки макромолекулаҳои крахмал дар ҳақиқат аз боқимондаҳои яке аз изомерҳои глюкоза-α–глюкозаи ҳалқагӣ иборатанд. Рафти ҳосилшавии крахмалро чунин тасвир кардан мумкин аст:

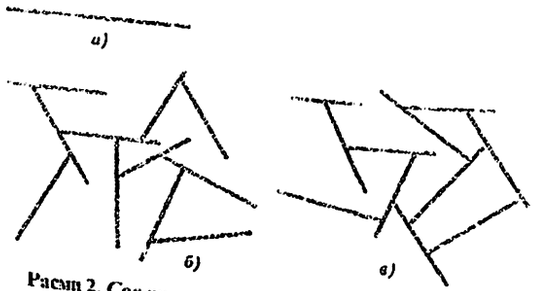


Ҳангоми омӯхтани хосиятҳои химиявии этилен мо бо реаксияи *полимершавӣ* шинос шуда будем. Реаксияи аз молекулаҳои α-глюкоза ҳосил шудани крахмал низ яке аз усулҳои ҳосил кардани пайвасти калонмолекула ба ҳисоб меравад. Вале бар хилофи реаксияи полимершавӣ дар ин ҷо дар қатори пайвасти калонмолекула (крахмал)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



Пораи сохтори молекулаи крахмал

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



Расми 2. *Сохти молекулаи крахмал; а)амилоза; б) амилопектин; в)гликоген*

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

Хосиятҳои химиявӣ. Реаксияи хоси 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 мебаранд. Масалан, агар қатраи маҳлули йодро ба магзи картошка ё бурдаи нони сафед чакконем, пайдошавии ранги кабудро бо осонӣ метавонем мушоҳида намоем. Крахмал нисбатан бо осонӣ ҳидролиз мешавад:

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ t} \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

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

$$\underset{\text{крахмал}}{(C_6H_{10}O_5)n} \rightarrow \underset{\text{декстрин}}{(C_6H_{10}O_5)m} \rightarrow \underset{\text{малтоза}}{xC_{12}H_{22}O_{11}} \rightarrow \underset{\text{глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

Ҳосил кардан. Крахмал яке аз муҳимтарин моддаҳои ғизоии инсон ба шумор меравад. Вай дар олами наботот хеле фаровон аст. Лӯндаҳои картошка тақрибан 20%, донаҳои гандум ва ҷуворимакка тақрибан 70%, биринҷ 80% крахмал доранд.

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

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

Истифодабарӣ. Крахмал моддаи ғизогии қиматбаҳо мебошад. Вале вай дар организм бевосита ҳазм намешавад. Крахмал монанди чарбҳо аввал ҳидролиз мешавад. Ин протсесс аз вақти хоидани хӯрок таҳти таъсири ферменти оби даҳон шурӯъ мешавад. Баъд ҳидролизи крахмал дар меъда ва рӯдаҳо идома меёбад. Глюкозаи ҳосилшуда ба воситаи девори рӯдаҳо ба хун ҷаббида шуда, ба ҷигар ва аз он ба тамоми бофтаҳои организм ворид мегардад. Қисми бештари глюкоза дар ҷигар дар намуди гликоген (крахмали ҳайвон) захира мешавад. Гликоген аз ҷиҳати таркиб ба крахмал монанд $(C_6H_{10}O_5)_n$ буда, аз ҷиҳати сохт аз крахмал бо сершохадории молекулаҳояш фарқ мекунад. Ба қадри дар бофтаҳои 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 якчанд соат мечӯшонанд. Баъди анҷоми ҳидролиз кислотаро бо бӯр нейтрал мекунанд, пас таҳшонии ҳосилшудаи сулфати калсийро бо роҳи софкунӣ ҷудо карда мегиранд ва маҳлулро ҷӯшонда буғрон мекунанд. Дар натиҷаи хунук шудани маҳлул глюкозаи кристаллӣ пайдо мешавад.

Агар ҳидролизи крахмалро ба охир нарасонем, ҷисми ғализи ширин, яъне омехтаи декстринҳо ва глюкоза ба даст меояд, ки қиём ном дорад. Вай барои тайёр кардани баъзе навъҳои конфет, мармелад, кулчаҳои ширин ва ғайра ба кор меравад. Маҳсулотҳои қаннодии қиёмдор нисбат ба маҳсулоти аз қанди холис тайёркардашуда аз ҳад зиёд ширин нест ва муддати дарозтар нарм мемонад.

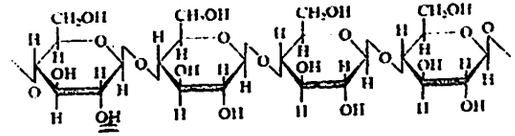
Декстринҳое, ки аз крахмал ҳосил мешаванд, ҳамчун ширеш ба кор мераванд. Крахмал барои оҳар задани рахти хобу либос истифода мешавад: вай аз таъсири гармии дарзмол ба декстринҳо табдил меёбад.

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

1.3.2. Селлюлоза

Сохти молекула. Селлюлоза мисли крахмал полимери табиӣ мебошад. Формулаи молекулавии онҳо $(C_6H_{10}O_5)_n$ низ як хел аст. Макромолекулаи селлюлоза ҳам аз боқимондаҳои зиёди глюкоза таркиб ёфтааст. Вале дар ин сурат саволе ба миён меояд: хосиятҳои ин ду моддаи 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 боғимондаҳои β-глюкоза таркиб ёфтааст.



Пораи (фикра)-и молекулаи селлюлоза

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

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

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

Маълумотҳои таърихӣ

1. Аз коғази филтрӣ коғази об ва равган нагузаронанда (коғази пергамент)-ро ҳосил кардан мумкин аст. Барои ин ба косачаи чинигӣ (фарфори) 20 мл об гирифта ба он бо оҳистаги 30 мл кислотаи консентронидаи 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 маглул гирифта ба истакони обдор гузошта камтар маҳлули аммиак илова менамоянд. Дар чунин муҳит коғази филтриро мӯҳлати дароз нигоҳ медоранд ва баъд гирифта ҳушк мекунанд.

2. Соли 105 амалдори хитоӣ Сай Лун бори аввал аз нахи зағир ва канаб коғаз тайёр карда буд.

3. То солҳои 2000 аллакай истеҳсоли коғази пластмассӣ сар шуд, ки ба таркиби онҳо полиэтилен, полипропилен ва поливинилхлорид дохил мешаванд. Коғазҳои пластмассиро аллакай барои нашри картаҳои географӣ ва перфокартаҳо истифода мебаранд.

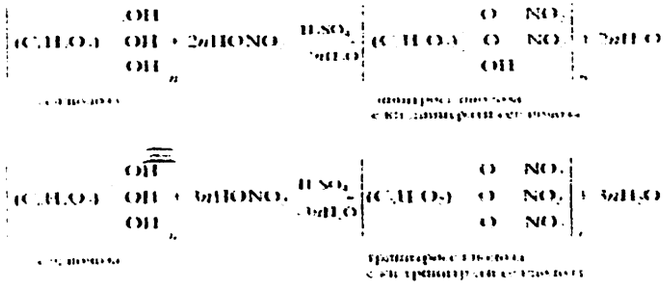
Хосиятҳои химиявӣ. Азбаски мономери макромолекулаҳои селлюлоза (β–глюкоза) ба мономери крахмал (α–глюкоза) монанд мебошанд, он қобилияти ҳидролиз шуданро дорад ва маҳсули ҳидролизи он, чун маҳсули ҳидролизи крахмал глюкоза мебошад. Раванди ҳидролиз чун дар мавриди крахмал, зина ба зина гузашта то ҳосил шудани глюкоза сурат мегирад. Фарқ фақат дар он аст, ки агар дар натиҷаи ҳидролизи пурраи крахмал α–глюкоза ҳосил шавад, дар вақти ҳидролизи пурраи селлюлоза бошад, β–глюкоза ҳосил мешавад. Ҳамин тариқ,

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

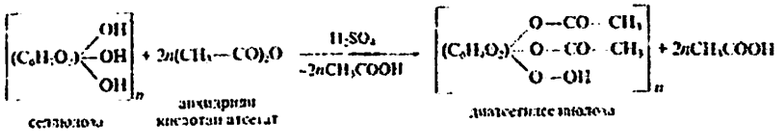
$$\underset{\text{селлюлоза}}{(C_6H_{10}O_5)n} + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\beta\text{–глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6}$$

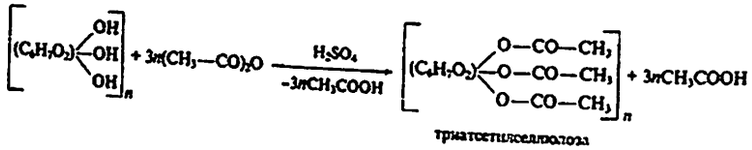
Ҳалқаҳои структурии селлюлоза (монанди ҳалқаҳои крахмал) сетогӣ гурӯҳи ҳидроксил доранд. Бинобар ин ба вай реаксияҳои этерификатсия хос мебошад. Дар байни онҳо реаксияҳои селлюлоза бо кислотаи нитрат ва анҳидриди кислотаи атсетат аҳамияти амалӣ доранд.

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



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





триатсетилселлюлоза

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

Агар чӯбро дар муҳити беҳаво гарм кунем, таҷзияи ҳарорати селлюлоза сурат мегирад. Дар натиҷаи ин моддаҳои бухоршавандаи органикӣ, об ва ангишти чӯб ба даст меоянд. Спирти метил, кислотаи атсетат, атсетон, метан ва ғайра аз ҷумлаи маҳсулотҳои органикии таҷзияи чӯб ҳастанд.

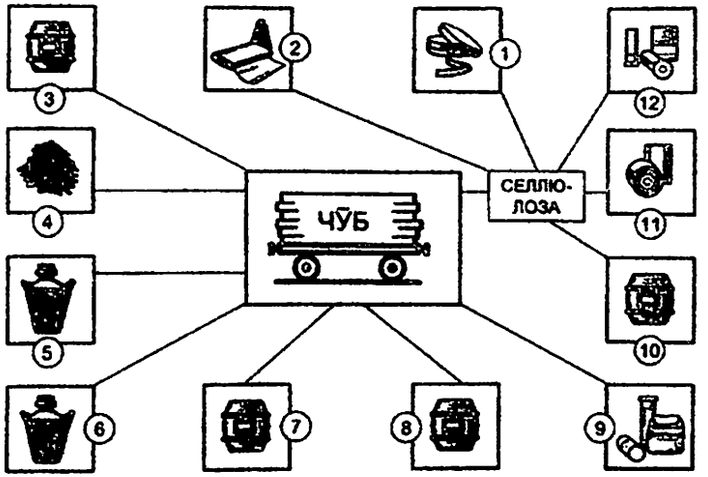
Дучоршавӣ дар табиат. Селлюлоза мисли крахмал дар растаниҳо дар натиҷаи реаксияи фотосинтез ҳосил мешавад. Селлюлоза қисми асосии таркибии ҷилди ҳуҷайраи растаниҳо мебошад. Номи селлюлоза аз калимаи ***"селлула"***-ҳуҷайра гирифта шудааст. Нахи пахта то 98% селлюлозаи тоза мебошад. Наҳҳои зағир ва канаб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

Ҳосил кардан. Пахтаи тозакардашуда намунаи селлюлозаи қариб холис мебошад. Миқдори асосии селлюлозаро аз чӯб (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 (автоклав), дар иштироки гидросулфити калтсий $Ca(HSO_3)_2$ ё ин ки гидросулфити натрий $NaHSO_3$, таҳти фишори 0,5-0,6 МПа ва ҳарорати 150°С гарм мекунанд. Дар чунин шароит ҳамаи дигар моддаҳо таҷзия мешаванд, вале селлюлоза бошад дар шакли нисбатан тоза ҷудо мемонад. Онро бо об шуста, хушк карда сипас барои коркард ба истеҳсолот, асосан барои тайёр кардани коғаз, истифода мебаранд.

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

Маҳсулотҳое, ки дар натиҷаи этерификатсияи селлюлоза ҳосил шудаанд аҳамияти калон доранд. Масалан, аз триатсетилселлюлоза шоҳии атсетатӣ ҳосил мекунанд. Барои ин триатсетилселлюлозаро дар омехтаи спирти этил ва дихлорметан CH_2Cl_2 ҳал мекунанд. Маҳлули ғализи ҳосил шударо аз филераҳо, ки сарпӯшакҳои металлӣ буда, сӯрохиҳои сершумор доранд, мегузаронанд (расми 33). Ҷараёнҳои борики маҳлули ҳосилшударо ба шахтае, ки аз он ҳавои гарм мегузарад, сар медиҳанд.

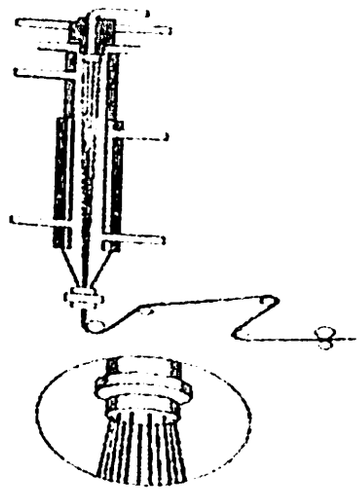
Ҳалкунанда аз таъсири гармӣ бухор мешавад ва наҳҳои дарози борики триатсетилселлюлоза ба вуҷуд меоянд, ки баъд ба шакли ресмон тофта ва барои коркарди минбаъда фиристода мешаванд.



Расми 3. ***Маҳсулотҳои коркарди химиявии чӯб: 1 – ҳосил кардани кипонаворҳо; 2 – наҳҳои сунъӣ; 3 – скипидар; 4 – ангишти чӯб; 5 – кислотаи сирко (атсетат); 6 – спирти метил; 7 – канифол; 8 – зифт; 9 – глюкоза; 10 – хӯроки чорво; 11 – коғаз; 12 – борути бедуд***

Аз триатсетилселлюлоза инчунин наворҳои дарнагиранда ва шишаҳои органикие, ки нурҳои ултрабунафшро мегузаронанд, ҳосил мекунанд. Нақшаи ба қолаб рехтани

Тринитроселлюлоза, ки инчунин пироксилин ном дорад, моддаи зуд тарканда буда, барои истеҳсоли борути бедуд ба кор меравад. Барои ин тринитроселлюлозаро дар этилатсетат ва ё атсетон ҳал мекунанд. Баъди бухор шудани ҳалкунандаҳо массаи ҳосилшударо майда мекунанд ва ҳамин тавр борути бедуд ҳосил менамоянд.



Динитроселлюлоза (коллоксилин). Агар динитроселлюлозаро дар спирт ва эфир ҳал кунем, баъд аз бухор шудани ҳалкунандаҳо қабати зичи коллодий ҳосил мешавад, ки дар тиб васеъ истифода бурда мешавад. Динитроселлюлоза инчунин барои ҳосил кардани пластмасса - селлулоид низ истифода бурда мешавад. Селлулоидро ҳангоми якҷоя гудохтани динитроселлюлоза ва комфор ҳосил мекунанд.

Истилоҳоти асосӣ

Алдозаҳо (алдеҳидспиртҳо)- моносахаридҳое, ки гурӯҳи алдеҳидӣ доранд.

Ангиштобҳо- пайвастҳое, ки аз карбон ва об иборат мебошанд.

Аномерҳо- диастереомерҳое, ки ҳангоми реаксияҳои дохилимолекулавии гурӯҳҳои ҳидроксил ва карбонилии моносахаридҳо ба амал меояд *(α- ва β- аномерҳо)*

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

Гексозаҳо- моносахаридҳое, ки дар молекулаашон шаш атоми карбон доранд.

Дезоксисахаридҳо- сахаридҳое, ки дар онҳо ақалан як гурӯҳи ҳидроксил боа томи ҳидроген иваз шудааст *(дезоксирибоза)*.

Дисахарид – карбоҳидратҳое (ангиштобҳое), ки молекулаашон аз ду боқимондаи моносахарид таркиб ёфтаанд.

Карбоҳидратҳо - номи дигари ангиштобҳо.

Кетозаҳо (кетоспиртҳо) - моносахаридҳое, ки гурӯҳи кетонӣ доранд.

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

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

Моносахаридҳо – карбоҳидратҳое (ангиштобҳое), ки қобилияти ҳидролизшавӣ надоранд.

Мутарататсия- Мувозинати байни шаклҳои ҳалқагӣ ва занҷирии моносахаридҳо.

Пентозаҳо - моносахаридҳое, ки дар молекулаашон панҷ атоми карбон доранд.

Полисахаридҳо- карбоҳидратҳое (ангиштобҳое), ки молекулаашон аз боқимондаҳои зиёди моносахаридҳо таркиб ёфтаанд.

Тетрозаҳо - моносахаридҳое, ки дар молекулаашон чор атоми карбон доранд.

Формулаи Толленс- шакли ҳалқагии (ниматсеталии) моносахарид.

Формулаи Фишер- шакли занҷирии моносахарид.

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

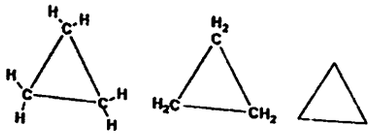
Фотосинтез - ҷараёни дар организми растанӣ аз оксиди карбон (IV)-и ҳаво ва оби аз замин ҷаббидашуда, бо иштироки нури офтоб ҳосил шудани карбоҳидратҳо мебошад.

Эффекти аномерӣ-бештар шакли *аксиалӣ* доштани гурӯҳҳои ҳидроксилӣ ё метоксигии назди карбони C_1 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 ***отоҫ*** – якхела) аз атоми як элементи химиявӣ иборат мебошанд. Агар ҷунин атом карбон бошад, он гоҳ онҳоро пайвастаҳои карбосиклӣ (аз калимаи лот. ***carbopeum*** – карбон) меноманд.



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

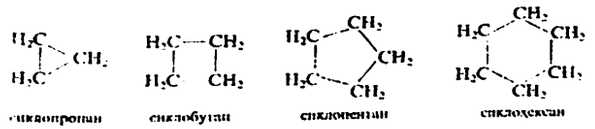
2.1. Сиклоалканҳо

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

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

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

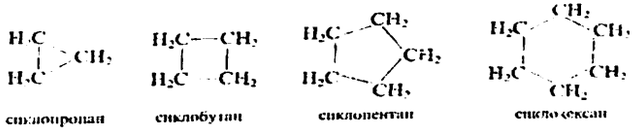
мешаванд, масалан: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан ва гайра.



Ҷадвали 1

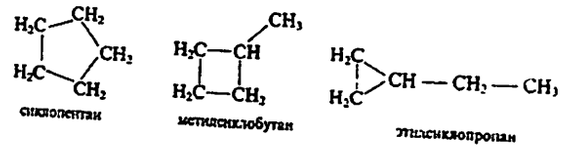
Таснифи ва сохти циклоалканҳо

n	Пайваста	Тасниф
3	циклопропан	халқаи хурд
4	циклобутан	халқаи хурд
5	циклопентан	халқаи мукарарӣ
6	циклогексан	халқаи мукарарӣ
7	циклогептан	халқаи мукарарӣ
8	циклооктан	халқаи миёна
9	циклононан	халқаи миёна
10	циклодекан	халқаи миёна
11	циклоундекан	халқаи миёна
12	циклододекан	макросикл

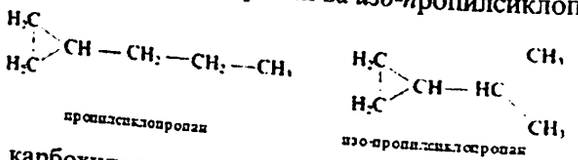


Изомерия. Карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ нисбат ба карбоҳидрогенҳои ҳаднок изомерҳои зиёдтар ҳосил мекунанд. Барои онҳо изомерияҳои гуногун хос мебошанд. Аз ҷумл:

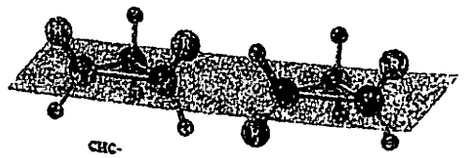
Изомерия вобаста баҳаҷмии ҳалқа. Масалан, *вобаста баҳаҷмии ҳалқа* ба формулаи молекулии C_5H_{10} се изомер рост меояд:



Изомерия вобаста ба сохти занҷири паҳлугӣ. Масалан, этилсиклопропанро дар шакли диметилсиклопропан низ навиштан мумкин мебошад ё пропилсиклопропан ва *изо-н*пропилсиклопропан:



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



Дар карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ изомерияи оптикӣ ҳам дида мешавад:

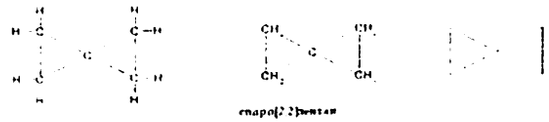


Ойина

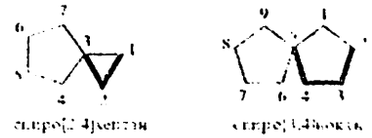
кислотаи циклопропан -1,2-дикарбонат

Циклоалканҳои бисиклӣ. Циклоалканҳои бисиклӣ (бисикло-алканҳо) пайвастаҳое мебошанд, ки молекулаашон аз ду ҳалқаи карбоҳидрогении якхела ё гуногун таркиб ёфтааст.

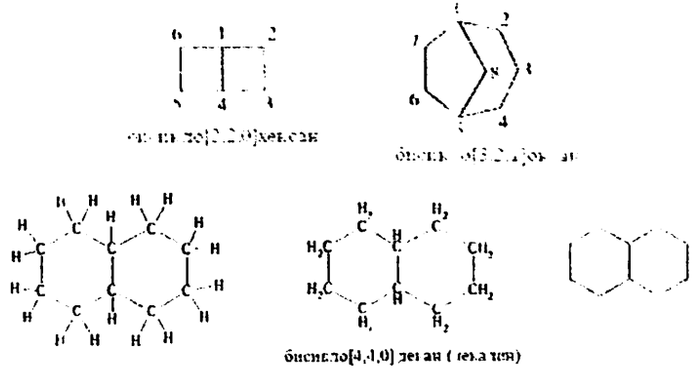
Агар ду ҳалқа (сикл) дар молекулаи карбоҳидрогенҳо як атоми карбони умумӣ дошта бошанд, чунин карбоҳидрогенҳоро ***спироалканҳо*** меноманд.



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



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



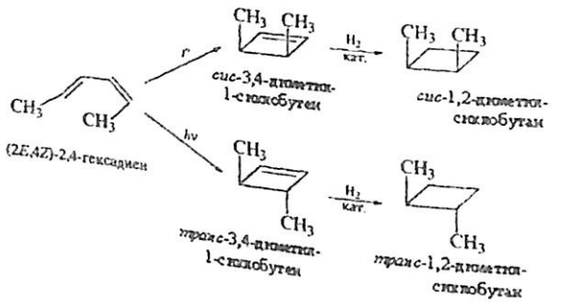
Номи ***бисиклоалканҳо*** низ аз номи карбоҳидрогени дахлдор ҳосил мешавад: дар қавсвйнҳои квадратӣ миқдори атоми карбонҳоро дар

занҷирҳои карбоҳидрогение, ки карбонҳои гирехиро бо худ пайваст мекунанд, бо рақам ифода мекунанд. Рақамгузории атомҳоро 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 дуюм миқдори атомҳои карбонро дар ҳалқаи дуюм (хурдтар) ва рақами сеюм миқдори атомҳои карбони дар байни кабрбонҳои гирехи бударо нишон медиҳанд.

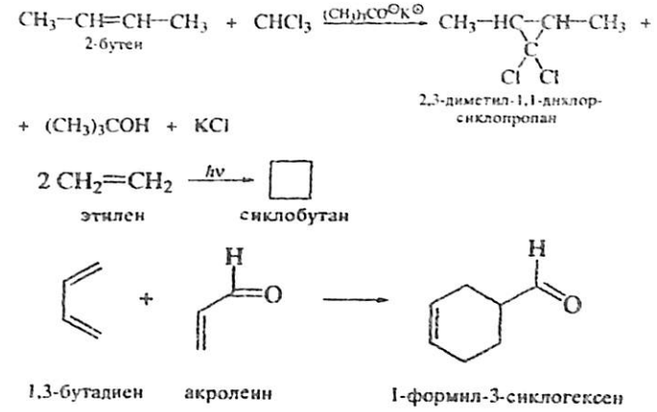
2.1.1. Усулҳои ҳосил кардан.

Манбаҳои табии. Циклоалканҳо дар таркиби баъзе навъҳои нафт дучор мешаванд, онҳо ҷузъи таркибии баъзе пайвастаҳои табии мебошанд, қисми зиёди циклоалканҳоро бо усулҳои синтетикӣ ҳосил мекунанд.

Реаксияҳои перисиклӣ. Диенҳои алоқаманд ва полиенҳо дар рафти реаксияҳои электросиклии дохилимолекулавӣ структураҳои ҳалқагӣ ҳосил мекунанд. Карбоҳидрогенҳои ҳосилшуда бо осонӣ ҳидрогенизатсия шуда ба циклопарафинҳо табдил меёбанд.



Алкенҳо ва алкадиенҳо дар натиҷаи реаксияҳои циклопайвастшавӣ низ қобилияти циклопарафин ҳосил карданро доранд:



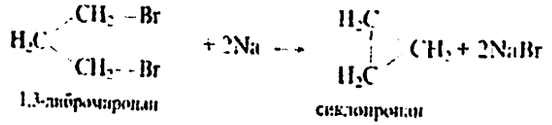
Синтези металлоорганикӣ. Дар озмоишгоҳ карбоҳидрогенҳои ҳалқагиро аз диҳалогенпайвастаҳо бо таъсири металлҳои (филизоти) руҳ ё натрий ҳосил мекунанд:

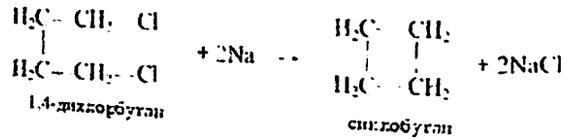


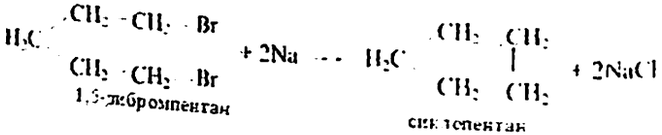
МАРКОВНИКОВ
Владимир Васильевич (1837-1904)

Химик-органики рус, соли 1869 қонуни самти реаксияҳои ҷойивазкунӣ, ҷудошавӣ ва пайвастшавиро бо банди дуланда вобаста ба сохти моддаҳо пешниҳод кардааст. Тадқиқотҳои дар соҳаи таркиби нафт (1880) гузаронидаи ӯ асоси фанни химияи нафтро дар бар мегиранд. Синфи нави моддаҳои органикӣ – циклопарафинҳоро (1883) кашф кардааст.

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

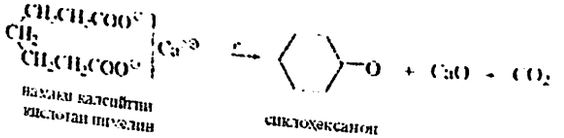




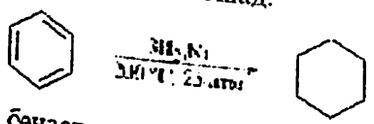


Пиролизи намакҳои калсийгии кислотаҳои органикӣ. Як аз реаксияҳое, ки барои синтези циклоалканҳо васеъ истифода бурда мешавад- циклизатсияи кислотаҳои дуасосаи карбон, ки зиёда аз панҷ атоми карбон доранд, мебошад. Намакҳои калсийгии ин кислотаҳо ҳангоми хушк бугронкунӣ ба циклоалканонҳои дахлдор мубадал мешаванд.





Ҳидрогенолидани карбоҳидрогенҳои ароматӣ. Ҳидрогенолидани каталитикии бензол ва як қатор ҳосилаҳои он усули хуби ҳосил кардани баъзе карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ мебошад.



2.1.2. Хосиятҳои физикавӣ.

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

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

Навъҳои шидатнокӣ ва табнати бандҳо. На вобаста аз он, ки циклоалканҳо мисли алканҳо аз атомҳои карбони дар ҳолати Sp3 ҳибридизатсия қарордошта ҳосил шуда бошанд ҳам, вале онҳо дорои 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 ($109^0\ 28'$).

Номувофиқатии бештар дар молекулаи циклопропан дида мешавад, ки қимати он ба $49^0\ 28'$ баробар мебошад. Аслан қимати шидатнокии Байерро бо воситаи номувофиқатии валентӣ *(d)*, ки ба ҳар як банди химиявӣ рост меояд муайян мекунанд. Барои ёфтани ин адад аз кунҷи муқарарии тетраэдр ($109^0\ 28'$) кунҷи циклопарафинро тарҳ карда ба ду (ду банди химиявӣ) тақасим мекунанд. Масалан, дар молекулаи

циклопропан номувофиқатии валентӣ *d* ба 24^0 64′ баробар мебошад, дар циклобутан ба 9^0 64′, дар циклопентан бошад-$0^0$44′ -ро ташкил медиҳад.

Циклопропан: 109^0 28′ - 60^0 = 49^0 28′ : 2 = 24^0 64′

Циклобутан: 109^0 28′ - 90^0 = 19^0 28′ : 2 = 9^0 64′

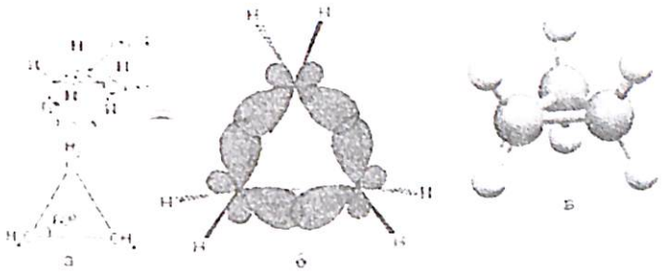
Циклопентан: 109^0 28′ - 90^0 = 19^0 28′ : 2 = 9^0 64′

Шидатнокии торсионӣ (шидатнокии Питсер), шидатнокии байни бандҳои химиявии паҳлӯ ба паҳлӯ ҷойгиршуда) – зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби пайдо шудани тафовут байни конформатсияи аслии ва конформатсиям боздошташудаи (заторможенной конформации) молекула.

Шидатнокии трансаннулярӣ-ҳалқагӣ (шидатнокии Прелог) – зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби таъсири байни ҳамдигарии атомҳо ва гурӯҳҳои (бандҳои дучанда ва гурӯҳҳои функсионали)-и бо ҳамдигар пайваст набуда. Чунин навъи таъсиррасониҳоро «таъсир расонии фазогӣ» ҳам меноманд.

Чуноне, ки тадқиқотҳо нишон медиҳанд, энергияи шидатнокӣ дар циклоалканҳои ҳалқаи хурд дошта -клопропан ва циклобутан бештар мушоҳида карда мешавад.

Ҳусусиятҳои сохти фазогии беъзе циклоалканҳо. Циклопропан. Дар ҳалқаи циклопропан ҳамаи атомҳои карбони дар як сатҳ хобидаанд ва ҳамаи бандҳои карбон- ҳидроген (С-Н)-и дар атоми карбонҳои ҳамсоя буда, дар конформатсияи паҳлӯ ба паҳлӯ (заслоненной) қарор доранд. Аз ҳамин сабаб энергияи шидатнокии циклопропан аз суммаи энеогияи шидатнокии кунҷҳо (109^0 28′ - 60^0 = 49^0 28′) ва шидатнокии торсиони (таъсири конформатсияи паҳлӯ ба паҳлгии шаш чуфт (расми5 *в*) банди С-Н ба 6 ккал/мол баробар мебошад) ҳосил мшавад.



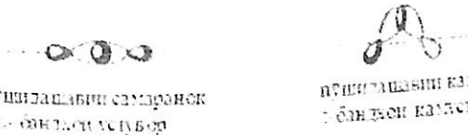
Расми 5. Сохти молекулаи циклопропан

Дар молекулаи циклопропан бо сабабҳои геометрӣ, кунҷҳои валентии С-С-С бояд баробари 60^0 (расми 6 *а*) бошанд. Вале орбиталҳои sp^3 ҳибридии атомҳои карбон, ки ин бандҳоро ҳосил мекунанд, на бо рафти тири байни ядроҳӣ равона шудаанд, балки нисбати он таҳти кунҷ (~21^0) равона шудаанд (расми 28). Аз ҳамин сабаб дар молекулаи циклопропан σ-(С-С) - бандҳо ба бандҳои наъи нав - ***τ-бандҳо (бандҳои бананшакл)*** трансформатсия (мубадал) шудаанд (расми 6 *б*).



Расми 6. ***σ- ва П-бандҳо дар молекулаи циклопропан***

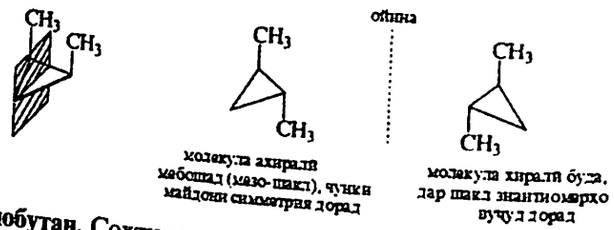
Албата ***π-бандҳо*** нисбати ба ***σ- бандҳо*** камустувортар мебошанд. Чунки дар онҳои самаранокии бо ҳамдигар пӯшидашаии орбиталҳои атомии дахлдор камтар мебошад.



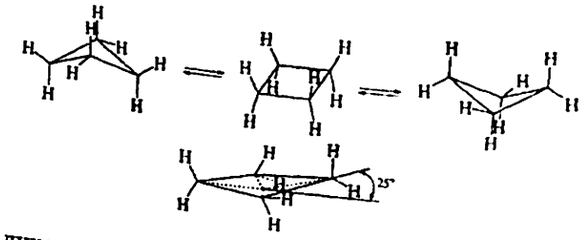
пӯшидашавии самаранок
бандҳои устувор

пӯшидашавии камтар
бандҳои камустувор

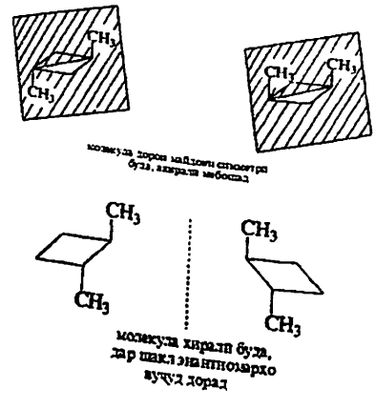
Дар 1,2- диҳосилаҳои циклопропан стереоизомерия дида мешавад, онҳо метавоннд *сис-* ва *транс-* изомер ҳосил кунанд. Дар поён мисол оварда шудааст:



Сиклобутан. Сохти молекулаи циклобутан каме хамида мебошад, ки онро амалан моил гуфтан мумкин мебошад. Энергияи шидатнокии циклобутан низ суммаи энеогияи шидатнокии кунҷҳо (109,5-90 =19,5^0) ва шидатнокии торсиони (таъсири конформатсияи паҳлӯ ба паҳлгии ҳашт ҷуфт банди С-Н - ро дар бар мегирад.



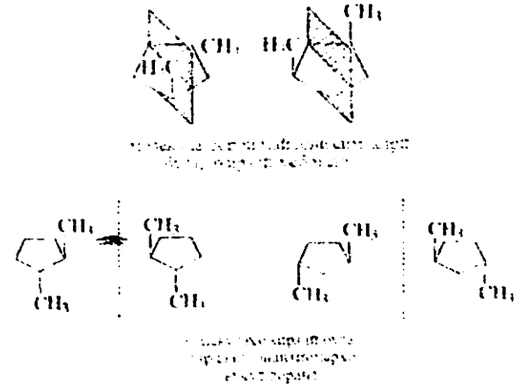
Дар диҳосилаҳои циклобутан стереоизомерия дида мешавад. Онҳо изомерҳои геометрӣ *сис-* ва *транс-* изомерҳо ҳосил мекунанд:



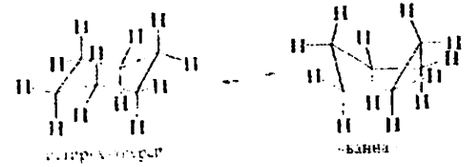
Сиклопентан. Ҳар як атоми карбони молекулаи сиклопентан паиҳам, бо навбат аз сатҳи ҳамворӣ мебароянд, дар натиҷа молекулаи сиклопентан шакли лифофаро мегирад (шидатнокии торсионалӣ). Аз ин сабаб ҳамаи панҷ конформери сиклопентан, ки дар поён оварда шудаанд дорои энергияи якхела мебошанд.



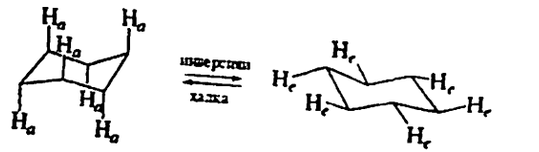
Диҳосилаҳои сиклопентан мисли циклобутан стереоизомерҳо ҳосил мекунад:



Сиклоҳексан. Молекулаи сиклоҳексан метавонад дар якчанд конформатсия вуҷуд дошта бошад. Дар поён конформатсияҳои шакли «истироҳаткурсӣ» ва «ташноб» дошта нишон дода шудаанд.



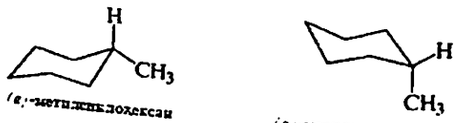
Дар ҳарду конформатсия ҳам кунҷҳои валенти ва дарози бандҳои С-С ва С-Н қимати стандартӣ доранд. Дар ҳарду конформатсия ҳам шидатнокии кунҷҳо дида намешавад. Вале шидатнокии торсионалӣ дар онҳо фарқ дорад. Фарқи энергияи озоди онҳо (ΔG) ба 6,5 ккал/мол баробар мебошад. Дар конформатсияи «истироҳаткурсӣ»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



«истироҳаткурсӣ I» (атомҳои-Н аксиалӣ) «истироҳаткурсӣ II» (атомҳои-Н экваториалӣ)

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

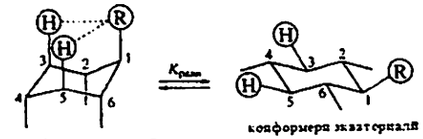
Ҳангоми бо номенклатураи ИЮПАК номгузори кардани ҳосилаҳои циклоҳексан, ин ё он конформатсия ҷойгиршавии ҷонишинро бо ҳарф ифода мекунанд:



(а)-метилциклоҳексан (а)-метилсиклоҳексан

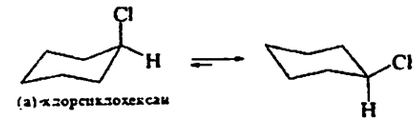
Стереоизомерияи ҳосилаҳои циклоҳексан. Моноҳосилаҳои циклоҳексан. Қимати энергияи озоди (ΔG^0) моноҳосилаҳои циклоҳексан аз он шаҳодат медиҳад, ки конформери экваториалӣ нисбат ба

конформери аксиалӣ афзалятноктар (устувортар) мебошад. Ин гувоҳи он аст, ки дар конформери аксиалӣ байни ҷонишин (R) ва атоми ҳидрогенҳои дар карбонҳои сеюм а панҷуми ҳалқа буда, таъсиррасонӣ (теладиҳии 1,3-диаксиалӣ, ё шидатнокии Прелог) ба вуҷуд меояд.



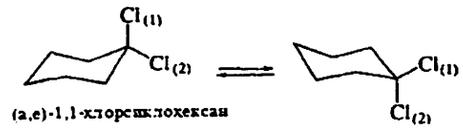
конформери аксиалӣ конформери экваториалӣ

Бинобар ин маҳсулоти реаксияи монохлоронидани циклоҳексан бештар дар шакли (*е*)-хлорсиклоҳексан вуҷуд дорад.



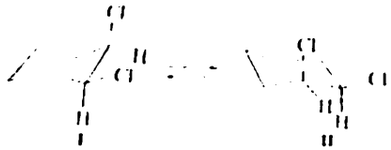
(а)-хлорсиклоҳексан (е)-хлорсиклоҳексан

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

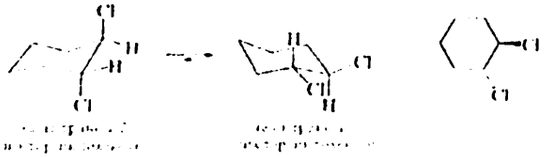


(а,е)-1,1-хлорсиклоҳексан (е,а)1,1-дихлорсиклоҳексан

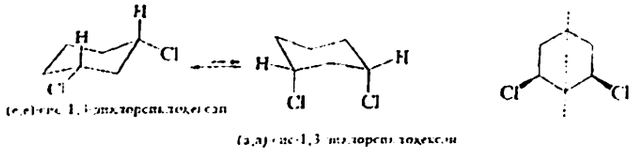
1,2-Дихлорсиклоҳексан. Дар шакли сис- ва транс-изомерҳо мавҷуд мебошад. *сис-1,2-Дихлорсиклоҳексан* пайастагии хиралӣ мебошад, чунки дар молекулаи он элементҳои симмерӣ дида намешаванд. Вале структураҳои I ва II энергияи якхела дошта, ба ҳамдигар мубадал мешаванд. Структураҳои I ва II-ро *энантиомерҳои конформатсионӣ* меноманд.



транс-1,2-Дихлорсиклоҳексан метавонад дар шакли ду конформер (*а,а-* ва *е,е-*) вуҷуд дошта бошад,ки онҳо аз якдигар бо энергияашон фарқ мекунанд. *е,е-транс*-1,2-дихлорсиклоҳексан конформери нисбатан устувор мебошад.



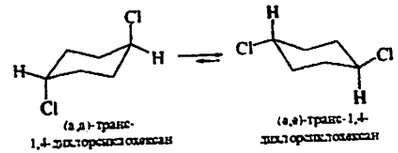
1,3-Дихлорсиклоҳексан. ***сис-*** **Изомери** ин пайвастаги ахиралӣ мебошад, чунки молекулаи он майдони симметрия дорад:



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



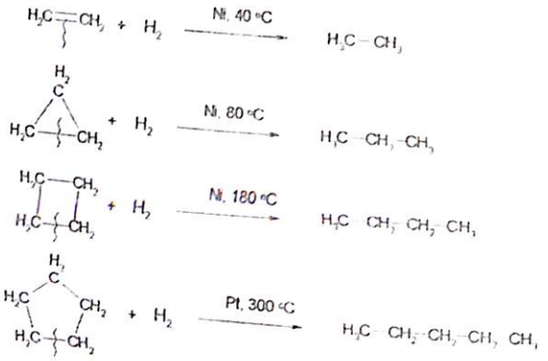
1,4-Дихлорсиклоҳексан. Ҳам *сис-* ва ҳам *транс*-изомерҳои 1,4-дихлорсиклоҳексан ахиралӣ мебошанд, чунки молекулаи онҳо майдони симметрия дорад. Конформери устуввортари онҳо *транс*-изомер дар (*е,е*)-конформатсия мебошад.



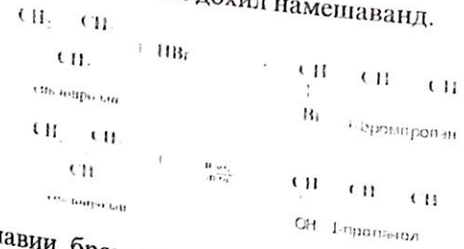
2.1.3. Хосиятҳои химиявии циклоалканҳо.

Аз сабаби *р*-табиати баланд доштани бандҳои С-С дар ҳалқаи циклопропан ва пӯшидашавии камсамари орбиталҳои атомӣ дар онҳо, ҳалқаи циклопропан дорои қобилияти баланди реаксионӣ мебошад. Бештари реаксияҳо бо кушодашавии ҳалқаи циклопропан мегузаранд. Дар ин реаксияҳо реагентҳои электрофилӣ бештар фаъол мебошанд. Циклбутан бошад, ба реаксияҳои кушодашаии ҳалқа майли камтар дорад. Хосиятҳои химиявии циклоалканҳои миёна ба карбоҳидрогенҳои ҳаднок монанд мебошанд. Барои онҳо бештар реаксияҳои ҷойиазкунии радикалӣ хос мебошанд.

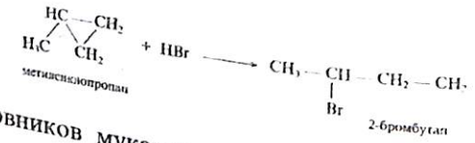
Пайвастшавии ҳидроген. Реаксияи ҳидрогенонидани (пайвастшавии ҳидроген) карбоҳидрогенҳои ҳалқагии гуногун дар шароитҳои ҳархела мегузарад. Масалан, реаксияи кушодашавии ҳалқаи циклопропан бо ҳидроген (катализатор- Ni) дар ҳарорати 80 ^{0}C мегузарад, циклобутан бошад дар ҳрорати 180 ^{0}C. Ҳангоми ба сифати катализатор истифода бурдани платина агар циклопропан дар ҳарорати хона кушода шавад, циклопентан дар ҳарорати 300 ^{0}C кушода мешавад:



Реаксия бо кислотаҳои минералӣ. Реаксияҳои ионӣ ҳам бо циклоалканҳо ба таври гуногун мегузаранд. Масалан, реаксияи циклопропан ва кислотаҳои минералӣ бо куподашавии ҳалқаи циклопропан мегузарад, циклоалканҳои миёна (циклопентан ва циклоҳексан) бошанд, ба реаксия дохил намешаванд.



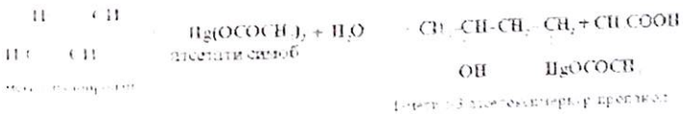
Пайвастшавии бромиди ҳидроген бо ҳосилаҳои циклопропан, мисли карбоҳидрогенҳои носер, тибқи қоидаи Марковников мегузарад:



В. В. Марковников муқаррар кардааст, ки дар вақти пайваст шудани ҳидроҳалогенҳо атоми ҳидроген ба ҳамон атоми карбоне пайваст мешавад, ки он миқдори бештари атомҳои ҳидроген дорад. Атоми ҳалоген бошад, ба атоми карбоне пайваст мешавад, ки он

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

Циклопропанҳо инчунин намакҳои симобро, дар муҳити ҳалкунандаҳои дорои гурухи хидроксил **(- 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.

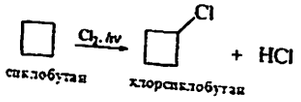
Реаксия бо ҳалогенҳо. Бояд қайд кард, ки циклопропан бо бисёр хосиятҳои худ ба карбоҳидрогенҳои носер монандӣ дорад. Масалан, бо осонӣ бромро ба худ пайваст мекунад:

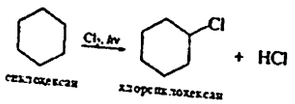


Ҳангоми хлоронидани циклопропан ҳам маҳсулоти асосии реаксия пайастшавии молекулаи хлор бо ҳалқаи циклопропан мебошад:

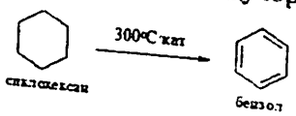


Маҳсулоти асосии реаксияи Cl_2 циклобутан бо хлор дар иштироки рӯшноӣ ин хлорсиклобутан мебошад. Дар чунин шароит циклоалканҳои миёна ҳам ба реаксияи ҷойивазкунии радикалӣ дохил мешаванд:





Карбоҳидрогенҳои ҳалқагӣ (циклопарафинҳо) ба реаксияи дегидрогенонӣ (ҷудошавии ҳидроген) низ дучор мешаванд:



Намояндаҳои муҳимтарини циклоалканҳо

Циклопропан аз 1,3-дибромпропан бо таъсири хокаи металли рух ҳосил мекунанд. Циклопропан-гази берангу бебӯй, ҳарорати ҷӯш. -34°С, дар об кам ҳалшаванда буда, дар ҳалқунандаҳои органикӣ нағз ҳал мешавад, бо ҳаво омехтаи тарканда ҳосил мекунад. Дар тиб барои анестезияи умумӣ истифода мешавад.

Циклогексан аз таркиби нафт бо роҳи ректификатсия ҷудо мекунанд. Дар натиҷаи ҳидрогенонидан аз бензол ҳосил мекунанд. Моеъи беранг буда ҳар. ҷӯш. 80° С мебошад. Дар об ҳал намешавад, дар ҳалқунандаҳои органикӣ нағз ҳал мешавад. Ҳамчун ашёи хом дар истеҳсоли циклогексанол, циклогексанон, кислотаи адепин ва капролактам истифода бурда мешавад. Ҳалқунандаи хуб мебошад.

Истилоҳоти асосӣ

Банди аксиалӣ –дар молекулаи циклогексан дида мешавад (конформатсияи «истироҳаткурсӣ»), бо тири симметрии тартиби сеюм паралел равона шудааст.

Дар молекулаи циклогексан панҷ банди аксиалӣ дида мешавад

тири симметрияи тартиби сеюм

Банди бинашакл (*т-банд*)- шакли трансформатсияшудаи *σ- банд* буда, нисбати ба *σ- бандҳо* камустувортар мебошанд. Чун ки дар онҳои самаранокии бо ҳамдигар пӯшидашаии орбиталҳои атомии дахлдор камтар мебошад.

Банди экваториалӣ –дар молекулаи циклогексан дида мешавад (конформатсияи «истироҳаткурсӣ»), бо тири симметрияи тартиби сеюм (тири вертикали симметрияи молекула) ба як тараф равона шудааст.

Дар молекулаи циклогексан панҷ банди экваториалӣ дида мешавад

тири симметрияи тартиби сеюм

Бисиклоалкаҳо-циклоалканҳое, ки дар молекулаашон ду ҳалқа дошта, онҳо бо ду атоми карбони умумӣ пайваст мебошанд.

Циклоалканҳо-крбоҳидрогенҳои сохти ҳалқагӣ дошта, ки дар онҳо атомҳои карбон дар ҳолати sp^3 ҳибридизатсия мебошанд.

***сис*-Изомер**- изомере, ки ҷонишинҳои дар назди атоми карбонҳои гуногуни ҳалқаи циклоалкан буда, дар як тараф аз сатҳи ҳалқа ҷойгир шудаанд.

Спироалканҳо- циклоалканҳое, ки дар молекулаашон ду ҳалқа дошта, онҳо бо як атоми карбони умумӣ пайваст мебошанд.

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

***транс*- Изомер**-изомере, ки ҷонишинҳои дар назди атоми карбонҳои гуногуни ҳалқаи циклоалкан буда, дар тарафҳои гуногун аз сатҳи ҳалқа ҷойгир шудаанд.

Шиддатнокии торсионалӣ (шидатнокии Питсер)-зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби ҳолати паҳлӯ ба паҳлӯ ҷойгиршавии σ-бандҳои химиявӣ.

Шиддатнокии трансаннулярӣ-ҳалқагӣ (шидатнокии Прелог) – зиёдшавии энергияи молекула аз ҳисоби таъсири байни ҳамдигарии атомҳо ва гурӯҳҳои бо ҳамдигар пайваст набуда.

Шиддатнокии кунҷҳо (шидатнокии Байер)- зиёдшавии энергияи молекула, вобаста ба мувофиқат накардани кунҷи байни бандҳо дар молекула, нисбат ба кунҷи муқарарии тетраэдр (109⁰ 28/).

Машқҳо барои ҳалли мустақилона

1. Барои чӣ циклопарафинҳоро полиментиленҳо ё нафтенҳо мсноманд?

2. Конформерҳои устуворгарини пайвастаҳои зеринро тартиб диҳед:

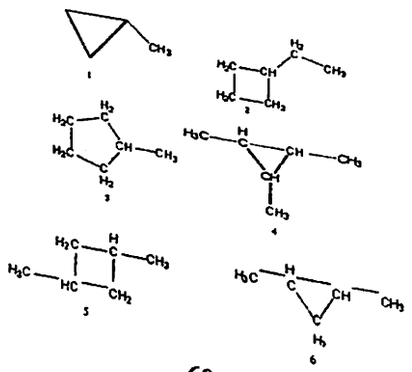
сис-1-изопропил-3-метилсиклоҳексан;

транс-1-изопропил-3-метилсиклоҳексан;

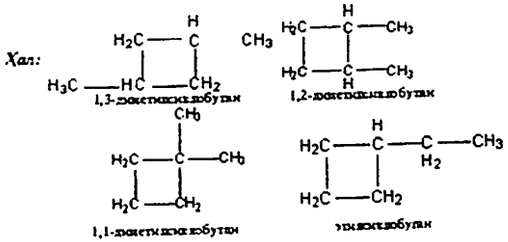
сис-1-трет-бутил-4-этилсиклоҳексан;

сис-1,1,3,4-тетраметилсиклоҳексан.

3. Аз байни моддаҳое, ки формулаашон дар зер оварда шуда- анд, изомерҳоро нишон диҳед:



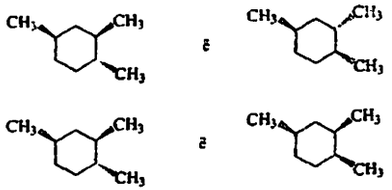
4. Формулаи структурии ҳамаи изомерҳои C_6H_{12}-ро, ки дар онҳо карбоҳидрогени ҳалқагӣ циклобутан мебошад, тартиб диҳед ва онҳоро номгузорӣ кунед.



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

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

сис- ё *транс*-1-изопропил-3-метилсиклоҳексан;



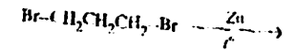
7. Формулаи структурии пайвастаҳои зеринро нависед:

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

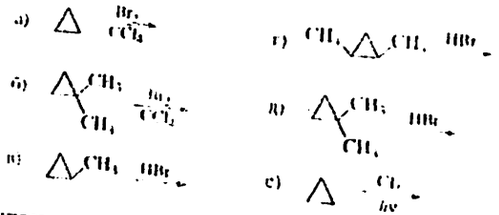
8. Кадоми аз пайвастаҳои додашуда устуворгар мебошад: *сис*-1,2-диметилсиклопропан ё *транс*-1,2-диметилсиклопропан?

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 мекунанд. Формулаи структури пайвастаҳо ва монохлорҳосилаҳои онҳоро тарти 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 дорои системаи ҳалқагии π-электронии алоқаманд буда, ба талаботҳои ароматнокӣ ҷавобгӯ мебошанд, онҳоро дар химияи органикӣ ***пайвастаҳои ароматӣ*** меноманд. Ин пайвастаҳо аз ҷиҳати сохт ва қобилияти реаксионӣ дорои хусусиятҳои хос мебошанд. Бо оддитарин намояндаи карбоҳидрогенҳои ароматӣ - бензол ва ҳомологҳои он мо дар фаслҳои пештара шинос шуда будем. Ин карбохидрогенҳо аз он сабаб ароматӣ (хушбӯй) номида шудаанд, ки аввалин намояндаҳои маълуми онҳо, бӯи хуш доштанд ва ё аз моддаҳои хушбӯй ҷудо карда шуда буданд. Дар замони ҳозира моддаҳои зиёде маълуманд, ки аз ҷиҳати сохт ва хосиятҳои химиявиашон 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 пайастаҳои қатори ароматӣ *бензол* мебошад.

21.1. Карбоҳидрогенҳои қатори бензол

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



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

баробар (M=2D(H_2)=2·39=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 пайвастаи хеле носер буда, то ба дарачаи карбохидрогенҳои сер расидан дар он 8 атоми ҳидроген намерасад.

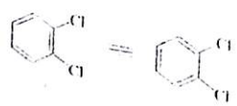
Бо роҳи таҷрибавӣ исбот карда шудааст, ки дар вақти аз даруни пайчаи гарми катализатордор гузаронидани бу- хори бензол ва ҳидроген ба ҳар молекулаи бензол се моле- кулаи ҳидроген пайваст мешавад. Дар $C_6H_6 + 3H_2$ натиҷаи ин реаксия циклоҳексан ҳосил мешавад, ки сохти онро мо нағз медонем.



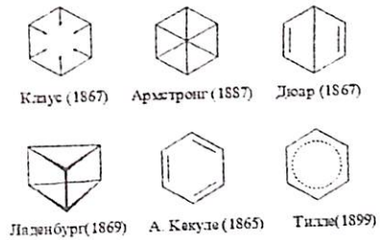
Ҳамаи ин хосиятҳо аз он шаҳодат медиҳанд, ки бензол сохти ҳалқагӣ дорад. Формулаи структурии бензол, ки дар поён овардаем, нахустин бор соли 1865 аз тарафи олими немис А. Кекуле пешниҳод шуда буд. Беш аз саду панҷох сол аст, ки химикҳо аз ин формула истифода мебаранд, гарчанде талаботи онҳоро комилан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



Вале ба олимон муяcар нашуд, ки ду изомери *орто*-дихлорбензолро чуноне, ки формулаи структурии Кекуле талаб мекунад, ҳосил намоянд. *орто*-Ҳосилаҳои бензол фақат як изомер ҳосил мекунанду халос.

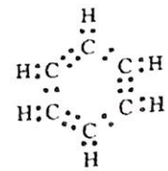


Минбаъд аз ҷониби олимон дигар формулаҳои структури пешниҳод карда шуд. Вале ягонтои онҳо ба хосиятҳои бензол ҷавобгӯ набуданд. Ҳато баъзе аз онҳо ҳамчун пайвастагии алоҳидаи химиявӣ синтез шуданд, ки ба бензол ягон монанди надоштанд.



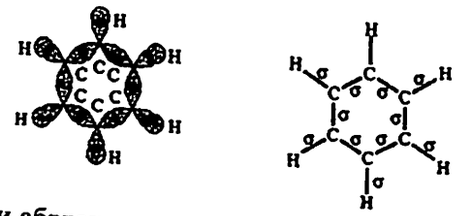
Барои он ки онди дар ҳалқаи бензолӣ нисбати якдигар чӣ тавр ҷойгир шудани бандҳои дуҷанда тасаввуроти пурра ҳосил намоем, мо аз маълумоти мавҷуда дар боран абрҳои электронӣ, шакл ва тарзи бо ҳамдигар пӯшидашавии онҳо истифода мебарем.

Сохти электронии бензол. Аз нуқтаи назари қоидаи *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 гибридизатсия шуда, сето абри электронии sp^2 ҳибридшударо ҳосил менамоянд. Дутои онҳо бо абрҳои электронии ҳибридшудаи атомҳои карбони ҳамсоя (аз ду тараф) пӯшида, дутоги C-C σ-банд ҳосил мекунанд.

Сеюмин абри электронии ҳибридшудаи хар як атоми карбон бо *s*-абри электронии атоми ҳидроген пӯшида шуда, С–Н σ-банд ҳосил мекунанд.

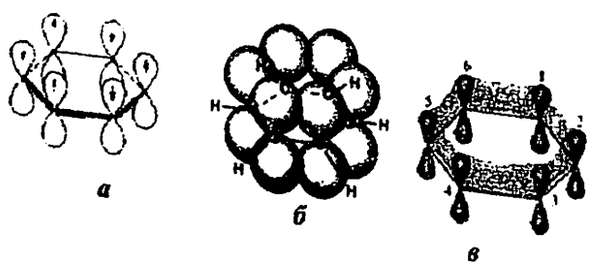


Яъне ҳамаи абрҳои электронии sp^2-ҳибридшудаи атомҳои карбон σ-банд ҳосил мекунанд, ки онҳо дар як сатҳ хобидаанд.

Дар натиҷа чунин молекула геометрияи шакли тригонали доштаро мегирад, ки дар он кунҷи байни σ-бандҳо ба 120^0 баробар мебошад.

Ба ғайр аз ин, ҳар як атоми карбони ҳалқаи бензол яктой *ρ*-абри электронии ҳибриднашуда доранд. ки онҳо нисбат ба сатҳи σ-бандҳои ҳалқаи бензол ба таври перпендикулӣ *(амудӣ)* ҷойгир шудаанд (*а*).

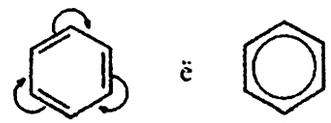
Ин абрҳои электронӣ аз қисмати болоӣ ва поёнии сатҳи σ-бандҳо байни ҳамдигар пӯшида мешаванд. Абрҳои *ρ*- электронии ҳар як атоми карбон бо ду абри *ρ*-электронии ҳамсояҳо пӯшида шудааст(*б*). Масалан (*в*), абри *ρ*-электронии атоми карбони якум бо абрҳои *ρ*-электронии атомхои карбони дуюм (аз пеш) ва шашум (аз қафо) пӯшида мешаванд. Абри *ρ*-электронии атоми карбони дуюм бошад, бо абрҳои *ρ*-электронии атомҳои карбони якуму сеюм пӯшида мешаванд(*в*). ва ғайра.



а *б* *в*

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

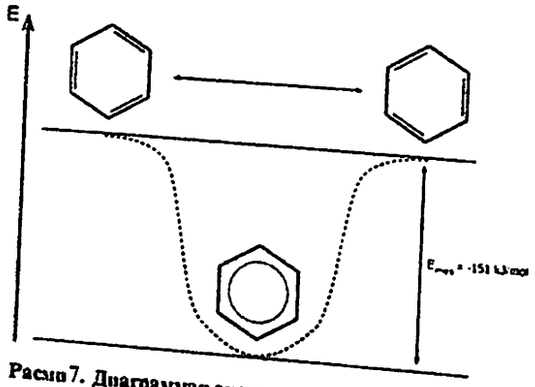
Азбаски зичии электронҳо дар молекула баробар тақсим шудааст, масофаи байни ҳаман атомҳои карбон дар ҳалқа баробар мебошад ва дарозии ҳар як банди карбон-карбон дар бензол ба 0,140 нм баробар аст. Ҳол он ки дарозии банди дучандаи карбон-карбон 0,134 нм буда, банди якчанда ба 0,154 нм баробар аст. Пас,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



а *б*

Бинобар ин барои нишон додани баробарии тақсимоти зичии электронҳо дар молекулаи бензол, формулаи структурии онро аксаран ба шакли шашкунҷае, ки дар дохилаш доира дорад, тасвир мекунанд (*ӯ*)

Дар мавриди пайвастаҳои ароматӣ *делокализатсияи* абрҳои электронӣ ба паст шудани энергияи умумии ситема оварда мерасонад. Фарқи онро энергияи *алоқамандӣ* меноманд (расми 7.).



Расми 7. Диаграммаи энергияи алоқамандии молекулаи бензол

Қоидаи ароматинокӣ. Дар айни замон муайян карда шудааст, ки *ароматиноки* чун хосияти махсуси химиявӣ на фақат хоси бензол мебошад. Пайвастаҳое низ ҳастанд, ки ба қатори пайвастагиҳои бензол дохил намешаванд, вале дорои хосиятҳои ароматӣ мебошанд.

Дар айни замон маъмултарин *қоидаи ароматинокӣ*, қоидаи Э. *Хюккел* мебошад. Соли 1930 дар асоси ҳисобҳои оддии *кванто-химиявӣ* Хюккел қоидаи зерини *ароматинокиро* баён намуд:

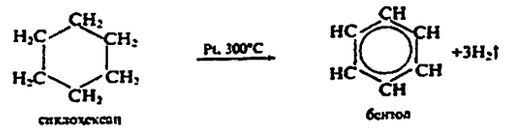
- пайвастагӣ бояд сохти *ҳалқагӣ* дошта бошад;
- ҳалқа бояд сохти *моил* дошта бошапд;
- *ρ*- ва *π*- электронҳои дар ҳалқа буда, бояд бо ҳамдигар *алоқаманд* бошанд.

- миқдори *ρ*- ва *π*- электронҳои дар ҳалқа буда, *бо формулаи 4n + 2*, ки дар он n=0, 1, 2, шуда метавонад (яъне пайвастагӣ дорои 2, 6, 10, 14 *ρ* ва *π*-электронҳо мебошад), бояд баробар бошанд. Чунин пайввастаҳоро пайвастаҳои *ароматӣ* меноманд. Пайвастаҳое, ки дорои танҳо *4n ρ* ва *π*-электронҳо мебошанд, пайвастаҳои *антиароматнокӣ* номида мешаванд. Пайвастаҳое, ки дар байни *ρ* ва *π*-электронҳо онҳо системаи алоқамандӣ дида намешавад, пайвастаҳои *гайриароматӣ* мебошанд.

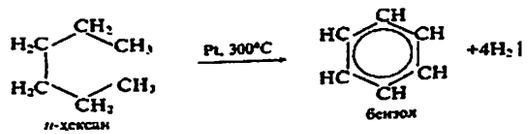
3.1.1. Усулҳои ҳосил кардани бензол.

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 гирифтан мумкин аст.

Бензол ва ҳомологҳои онро аз таркиби нафт низ ҳосил мекунанд. Масалан, олими 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°С ба осонӣ ҳосил шуда метавонад:



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



Н.Д.Зелинский



Химик-органик. Академик. Асосгузори таълимот дар бораи катализи органикӣ меборшад. Дар соҳаи химияи нафт як қато корҳоро ба сомон расонидааст. Як қатор аминокислотаҳо ва оксиаминокислотаҳоро синтез кардааст. Ҳидролизи сафедаҳоро омӯхтааст.

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



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

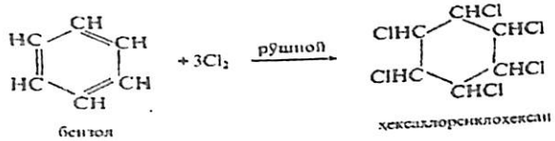
3.1.2. Хосиятҳои физикӣ.

Карбоҳидрогенҳои ароматӣ асосан моеъ буда, қисме аз онҳо дар ҳолати кристаллӣ низ вуҷуд доранд. Онҳо қариб дар об ҳалнашаванда буда, бӯи ба худ хос доранд. Бо зиёдшавии массаи молекулӣ ҳарорати ҷӯшиши онҳо меафзояд.

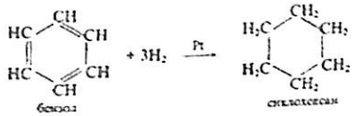
3.1.3. Хосиятҳои химиявӣ.

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

Реаксияҳои пайвастшавӣ. Бархилофи карбоҳидрогенҳои носер бензол маҳлулҳои обии бром ва перманганати калийро беранг намегардонад, ҳидрогенҳалогенидҳо ва обро ба худ пайваст намекунад. Реаксияҳои пайвастшавӣ бо таъсири рӯшноӣ ё нурҳои 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 ***ҳидрогенонида*** мешавад, яъне бо ҳидроген пайваст шуда, сиклоҳексан ҳосил менамояд:



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



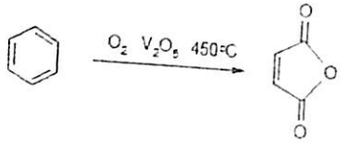
Бензол ва ҳомологҳои он дар ҳаво мисли атсетилен бо шуълаи сердуд месӯзанд:

$$2C_6H_6 + 12O_2 \rightarrow 9CO_2 + 6H_2O + 3C \text{ (дуда)}$$

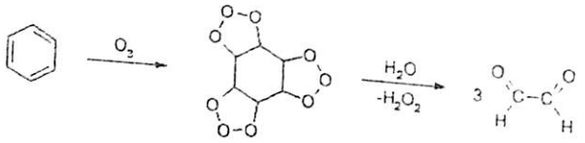
Муодилаи реаксияи сӯзиши пурраи бензолро чунин тасвир кардан мумикин аст:

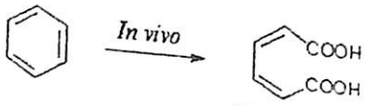
$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

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



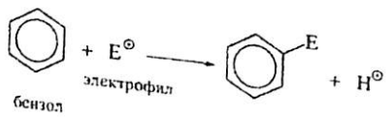
Ҳангоми бо озон оксид кардан бензол деструксия мешавад.





кислотаи муконат

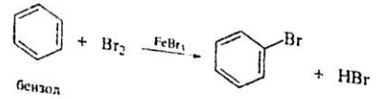
Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ дар молекулаи бензол. Чӣ тавре ки аз сохти электронии бензол маълум аст, дар он системаи ягонаи π-электронӣ мавҷуд мебошад. Бинобар ин худи ҳалқаи бензол табиатан электроманфӣ буда, яке аз хосиятҳои хоси пайвастаҳои ароматӣ ин майл доштани онҳо ба реаксияҳои ҷойивазкунии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



бензол

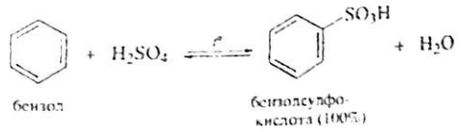
Дар поён мисоли реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ оварда шудаанд.

Ҳалогенонидан:



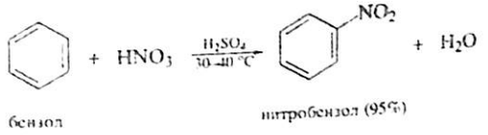
бензол бромбензол (85%)

Сулфонидан:



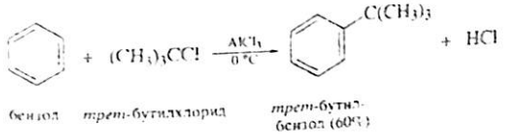
бензол бензолсулфо-кислота (100%)

Нитрононидан:



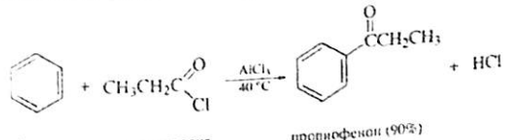
бензол нитробензол (95%)

Алкилонидан бо реаксияи Фридел-Крафтс:



бензол *трет*-бутилхлорид *трет*-бутил-бензол (60%)

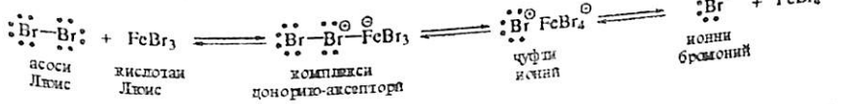
Атсилононидан бо реаксияи Фридел-Крафтс:



бензол пропаноилхлорид пропиофенон (90%)

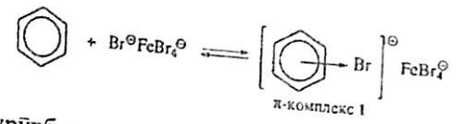
Механизми реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ дар молекулаи бензол. Дар поён ба сифати мисол механизми реаксияи бромононидани бензол оварда шудааст. Бештар реаксияи бромонидани бензолро дар иштироки бромиди оҳан (III) мегузаронанд, ки он вазифаи кислота Люисро ичро мекунад.

Зинаи 1- Ҳосилшавии агенти электрофилӣ E^+. Молекулаи бром бо кислотаи Люис мутобиқи реаксияи килота-асос фаъол карда мешавад:

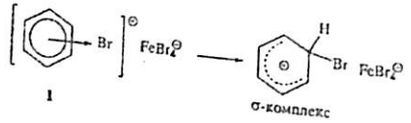


асоси Люис кислотаи Люис комплекси донорию-акцепторӣ ҷуфти ионӣ ионни бромоний

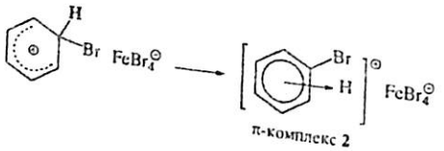
Зинаи 2- ионӣ озоди бромоний агенти электрофилии фаъол ба ҳисоб мерапвад. Вай бо бензол ба реаксия рафта дар мадии аввал *π-комплекс* ҳосил мекунад.



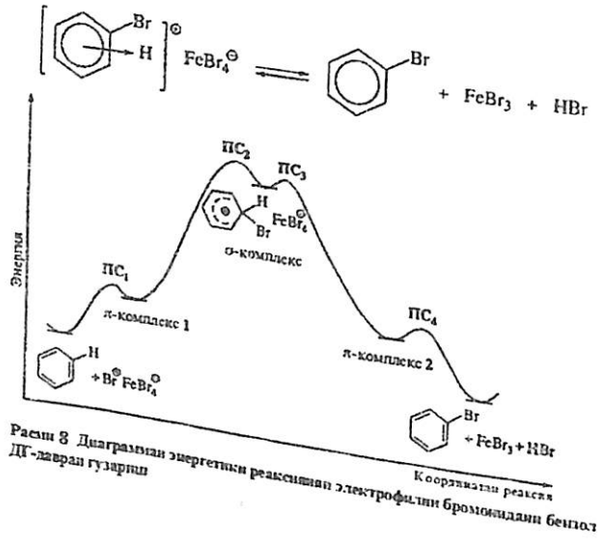
Зинаи 3- гурӯҳбандишавии π-комплекс ва ҳосилшавии *σ-комплекс*, ки зинаи ҳалкунандаи суръати реаксия мебошад.



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 канда мешавад.



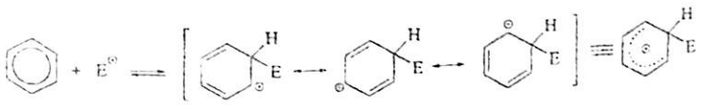
Зинаи 5-диссотсиатсияшавии π-комплекси 2 ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксия.



Расми 8 Диаграммаи энергетики реаксияи электрофилии бромонидани бензол ДГ-давраи гузариш

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

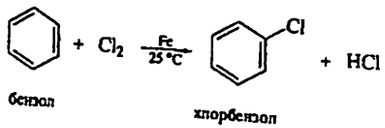
σ-Комплекс ин карбкатионе мебошад, ки дар он байни электрофил ва атоми карбони ҳалқаи бензол σ-банд ҳосил шудааст. σ-Комплекс хосияти ароматӣ надорад, вале чор π-электрони вай дар байни панҷ атоми карбони sp^2 ҳибридии ҳалқаи бензол делокализатсия шудаанд. Атоми карбони шашуми ҳалқаи бензол, ки дар назди вай ҷойивазкунӣ мегузарад, ба ҳолати sp^3 ҳибридизатсия мегузарад. Бинобар ин бояд гуфт, ки σ-комплекс сохти резонансии устуввор дорад:



Пас аз кандашавии протон аз σ-комплекс сохти ароматии ҳалқа барқарор шуда, маҳсулоти реаксияи ҷойиазкунии электрофилӣ ҳосил мешавад. Дар бисёр реаксияҳо ба кандашавии протон асосҳо мусоидат мекунанд. Масалан, дар схемаи механизми бромонидани бензол нақши чунин асосро аниони $FeBr_4^-$ иҷро мекунад.

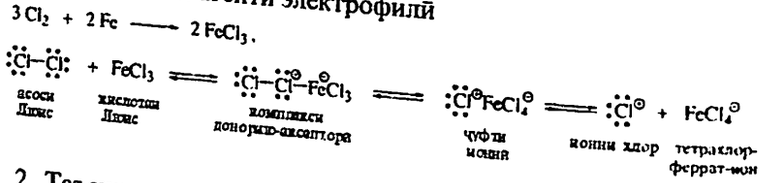
Ҳалогенонидани бензол. Бо ҳалоген иваз намудани атоми ҳидрогени ҳалқаи бензол яке аз усулҳои ҳосил кардани хлор- а бромҳосилаҳои бензол мебошад. Дар боло мо механими умумии реаксияи ҷойивазкунии электрофилиро дар мисоли бромонидани бензол бо иштироки катализатор –бромиди оҳан дида баромадем. Дар амал 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:

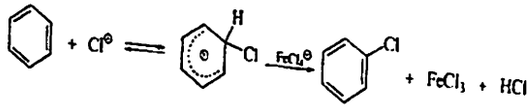


Механизми хлоронидани бензол зинаҳои зеринро дарбар мегирад:

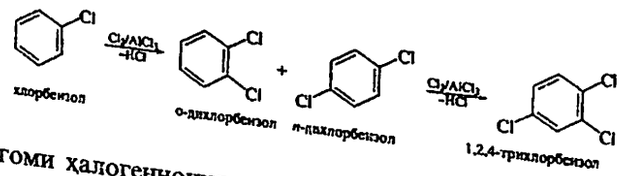
1. Ҳосилшавии агенти электрофилӣ



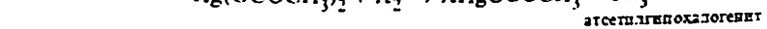
2. Таъсири электрофил бо аренҳо. Ба сифати электрофил ионии хлороний, комплекси донорию-аксепторӣ ё ҷуфти ионӣ метавонанд баромад кунанд.



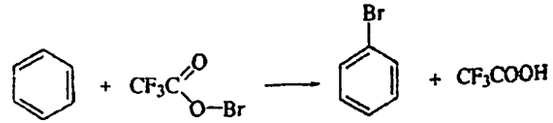
Ҳангоми хлоронидани бензол дар иштироки кислотаҳои Люис ба сифати моддаҳои иловагӣ ***о-*** ва ***п*** – дихлорбензолҳо ва инчунин 1, 2, 4-три-хлорбензол ҳосил мешаванд. Агар ба сифати катализатор ҳалогенидҳои алюминийро истифода баранд, маҳсулотҳои иловагӣ бештар ҳосил мешавад:



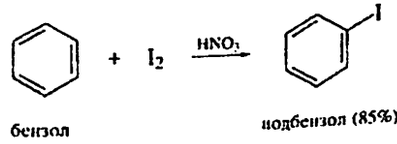
Ҳангоми ҳалогеннонидани бензол ба сифти катализатор ионҳои симобро ҳам истифода мебаранд. Масалан, дар мҳлули ҳалоген ва атсетати симоб агенти фаъоли галогенонанда ***атсетилгипоҳалогенит*** (гипоҳалогенити кислотаи атсетат) ҳосил мешавад.



Алалҳусус ***трифторатсетилгипоҳалогенитҳо*** қобилияти баланди реаксионӣ зоҳир мекунанд. Масалан, бензол ва ҳосилаҳои он, ҳато нитробензол дар иштироки ***трифторатсетилгипобромит*** бо осонӣ нитрононида мешаванд.

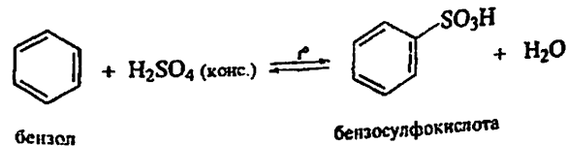


Бензолро бевосита фторонидан ё иодононидан хело душвор аст. Фторонидан раванди хело фаъол мебошад, ки идора кардани он душвор мебошад. Иодононидан бошад, баръакс, ниҳоят суст мегузарад. Вале, реаксияро дар иштироки оксидкунандаҳо гузаронидан мумкин мебошад. Ба сифати оксидкунанда бештар кислотаи нитратро истифода мебаранд.



Иодононидани бензолро низ мисли хлорононидан ва бромононидан бо *трифторатсетилгипоҳалогенитҳо* гузарононидан мумкин мебошад.

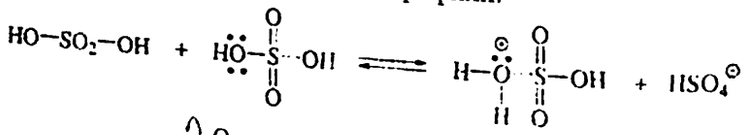
Сулфононидани бензол. Реаксияи ҷойивазкунии атоми ҳидрогени ҳалқаи бензолро бо гурӯҳи-SO_3H *сулфононидани* бензол меноманд:



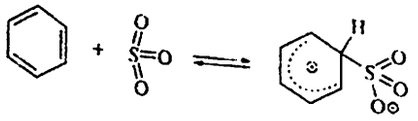
Фарқи реаксияи сулфононидан аз дигар реаксияҳои электрофилии ҷойвазкунӣ дар баргардандагии он мебошад.

Ҳангоми суфононидани бензол бо кислотаи консентратсионии сулфат агенти электрофилӣ молекулаи анҳидриди кислотаи сулфат SO_3 мебошад. Эҳтимол меравад, ки реаксияи сулфононидан бо механизми зерин мегузарад.

Зинаи 1- ҳосилшавии агенти электрофилӣ:

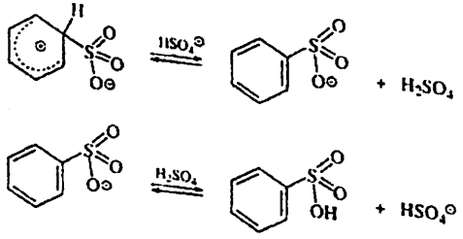


Зинаи 2- ҳосилшавии σ-комплекс:



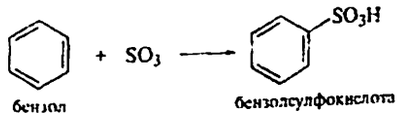
σ-комплекс

Зинаи 3- ҷудошавии атоми ҳидроген бо ёрии иони ҳидросулфат ва ҳосилшаввии маҳсулоти реаксия:

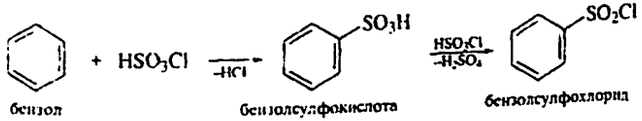


Барои сулфононидани аренҳо бағайр аз кислотаи сулфати косенсентронидашуда (94%) инчунин дигар агентҳои сулфононанда:

моноҳидрат (кислотаи сулфати 100%), *олеум* маҳлули SO_3 дар H_2SO_4, *комплексҳои* SO_3-пиридин, SO_3-диоксан, *бугҳои* SO_3 бо газҳо нейтралӣ (масалан, нитроген) ва *кислотаи хлорсулфонат* HSO_3Cl.



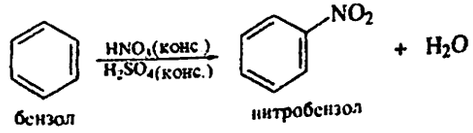
бензол — бензолсулфокислота



бензол — бензолсулфокислота — бензолсулфохлорид

Нитрононидани бензол. Реаксияи ҷойивазкунии атоми ҳидрогени ҳалқаи бензолро бо нитрогурӯҳ-NO_2 реаксияи нитрононидани бензол меноманд.

Реаксияи бевосита бензол бо кислотаи консентронидаи нитрат суст мегузарад. Бинобар ин барои нитрононидани пайвастҳои ароматӣ бештар аз ***омехтаи нитронанда-*** омехтаи кислотаҳои консентрононидаи нитрат ва сулфат истифода мебаранд.



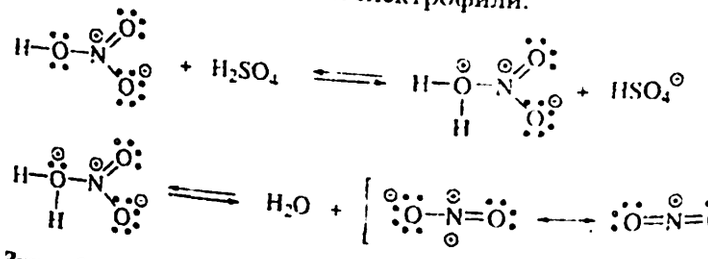
бензол — нитробензол

Реаксияи нитрононидани бензолро бо ***омехтаи нитронанда*** дар ҳарорати 45-50° С мегузаронанд. Аз сабаби барнагарданда будани ин реаксия, кислотаи нитратро камее барзиёд (5-10%) мегирад, то ин ки бензол пурра ба реаксия равад.

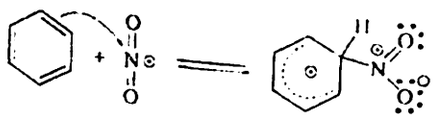
Кислотаи сулфат дар таркиби омехтаи нитрононанда барои зиёд кардани консентратсияи агенти электрофилӣ- иони нитроний NO_2^+зарур мебошад.

Реаксияи нитрононидан ба таври зерин мегузарад:

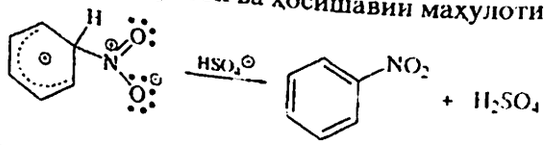
Зинаи 1- ҳосилшавии агенти электрофилӣ:



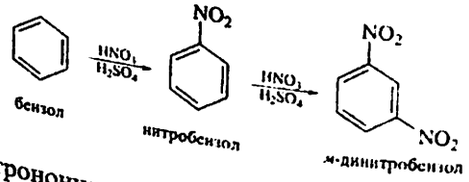
Зинаи 2-ҳосилшавии σ-комплекс:



Зинаи 3- чудошавии протон ва ҳосишавии маҳулоти рексия:



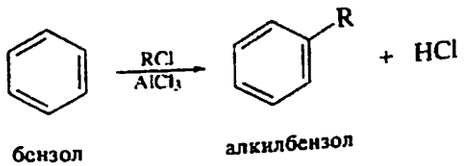
Ҳангоми истифодаи миқдори барзиёди дукаратаи агенти нитрононанда ва баланд кардани ҳарорати реаксия *м*-динитробензол ҳосил мешавад.



Барои нитрононидани бензол аз агентҳои нирононандаи дигар ҳам истифода мебаранд: намакҳои нитроний ($NO_2^+BF_4^-$, $NO_2^+SbF_6^-$, атсетилнитрат CH_3COONO_2 анҳидриди омехтаи кислотаҳои нитрат ва атсетат.

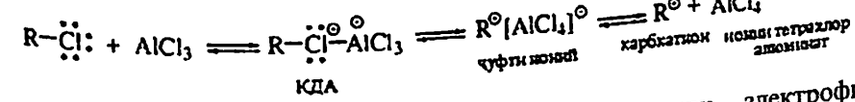
Алкилононидани бензол бо усули Фридел-Крафтс. Ҷойивазкунии атоми ҳидрогени ҳалқаи бензолро бо гурӯҳи алкил, чун қоида, бо таъсири агентҳои алкилонанда дар иштироки кислотаҳои Люис мегузарононанд.

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

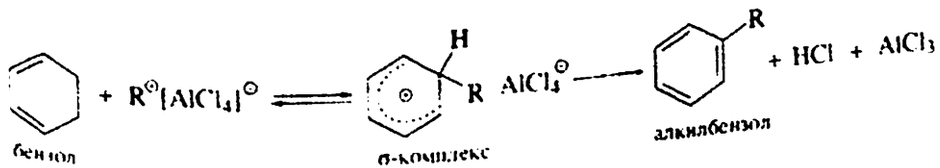


Алкилононидан бо таври зерин мегузарад:

Зинаи1-ҳосилшавии агенти электрофилӣ аз таъсири хлоралкан бо $AlCl_3$:

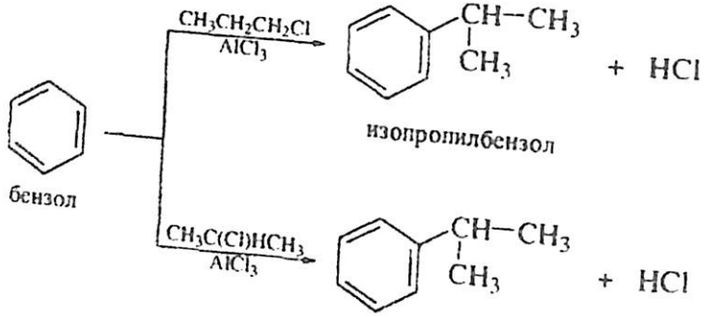


Зинаи2- ҳосилшавии σ-комплекс аз таъсири электрофили ҳосилшуда-КДА, чуфти ионӣ ё карбкатон бо ҳалқаи бензол:

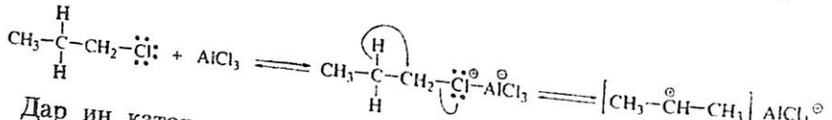


Зинаи3- чудошавии протон ва ҳосишавии маҳулоти рексия.

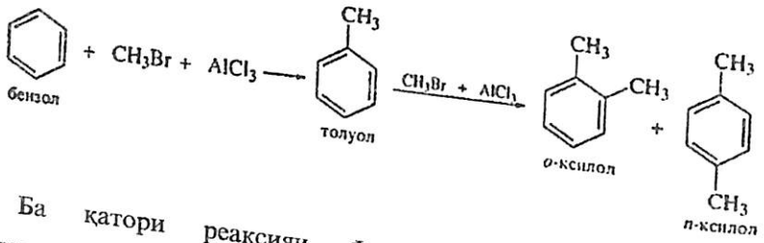
Ҳангоми алкилонидани бензол бо пропил хлорид изопропилбензол ҳосил мешавад, ки ин далели дар рафти реаксия ҳосилшавии карбкатион мебошад.



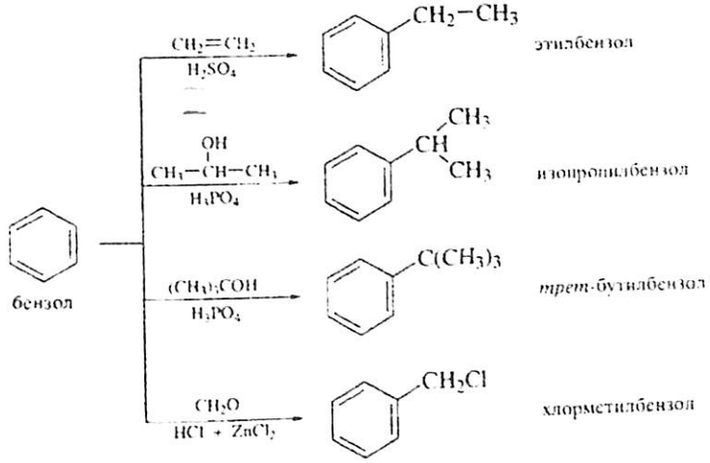
Дар инҷо электрофили ҳосилшуда-пропил катион гурӯҳбандӣ шуда, ба изопропил катион мубадал мегардад, ки ин равандро чунин тасвир кардан мумкин аст:



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

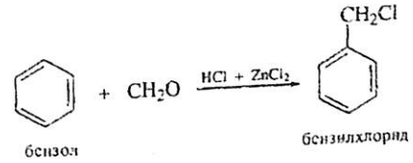


Ба қатори реаксияи Фридел-Крафтс дигар равандҳои алкилононидани бензолро низ дохил кардан мумкин мебошад, ки онҳо ҳам карбкатион ҳосил карда хосияти электрофилӣ зоҳир мекунанд.

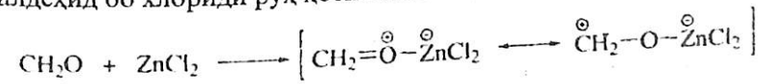


Ҳангоми бо алкенҳо алкилононидани бензол ба сифати катализатор аз омехтаҳои $HCl+AlCl_3$ ва $HF+BF_3$, инчунин аз кислотаи фосфат истифода мебаранд. Бо спиртҳо алкилониданро дар иштироки BF_3 ё кислотаҳои минералӣ ба монанди фосфат ва сулфат мегузаронанд.

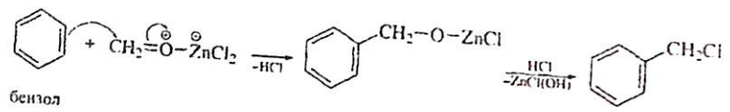
Мисоли махсуси реаксияи алкилононидан ин хлорметилононидан ба ҳисоб меравад. Дар рафти ин реаксия ҳангоми гарм кардани бензол бо формалдеҳид ва HCl дар иштироки хлориди руҳ бензилхлорид ҳосил мешавад, ки бо номи «***усули хлорметилононидани Блан***» (1923) маълум мебошад.



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



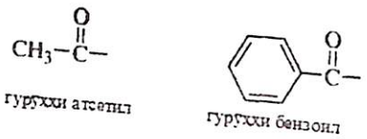
Минбаъд σ-комплекс ҳосил мешавад, ки он ба намаки руҳи спирти бензил мубадал шуда, сипас маҳсулоти реаксияро ҳосил мекунад.



бензол

бензилхлорид

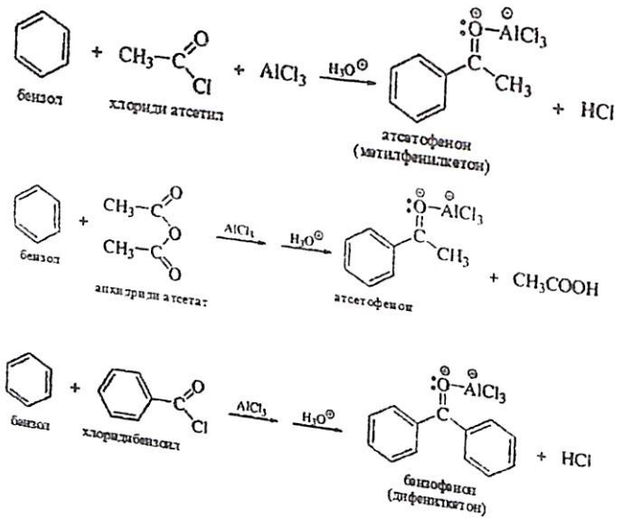
Атсилшононидани бензол бо усули Фридел-Крафтс. Атсил ё гурӯҳӣ атсил гуфта як қисм (фрагмент)-и кислотаҳои карбонро $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ меноманд. Масалан, гурӯҳҳои атсетил ва бензоил-фрагментҳои кислотаҳои атсетат ва бензоат.



гурӯҳи атсетил

гурӯҳи бензоил

Ҷойивазкунии атоми ҳидрогени ҳалқаи бензолро бо гурӯҳи атсил ҳангоми реаксияи аренҳо бо анҳидрид ё ҳалогенанҳидриди кислотаҳо дар иштироки кислотаҳои Люис реаксияи атсилононидани Фридел-Крафтс меноманд.



бензол

хлориди атсетил

атсетофенон (метилфенилкетон)

бензол

анҳиридиатсетат

атсетофенон

бензол

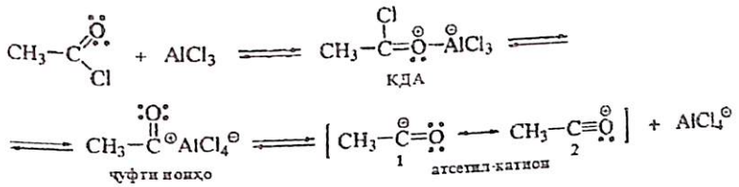
хлоридбензоил

бензофенон (дифенилкетон)

Ба сифати кислотаи Люис аз $AlCl_3$, BF_3 ва SbF_6 истифода мебаранд. Бештар реаксияи атсилононидanро дар иштироки $AlCl_3$ мегузаронанд. Дар ин реаксия ба сифати ҳалкунанда нитробензол, сулфиди карбон, тетрахлорэтан, 1,2-дихлорэтан ё хлориди метилен истифода мешаванд.

Атсилононидан бо таври зерин мегузарад:

Зинаи 1-ҳосилшавии агенти электрофилӣ аз таъсири хлоранҳидриди кислота бо $AlCl_3$:

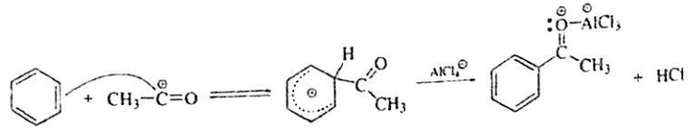


КДА

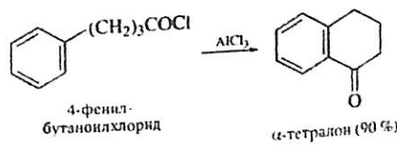
чуфти ионҳо

атсетил-катион

Ҳар як лктрофилии дар ин раванд ҳосилшуда –КДК (комплекси донорию аксепторӣ), чуфти ионҳо ё атсетил-катион метавонанд ба таври электрофилӣ ба ҳалқаи бензол таъсир кунанд. Чунин таъсиррасонӣ бо механизми стандартии реаксияи ҷойивазкунии электрофии дар қатори пайвастаҳо ароматӣ мегузарад:



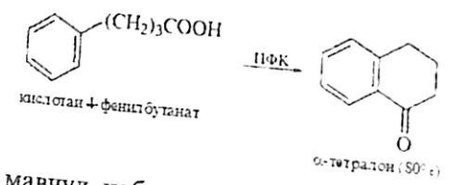
Реаксияҳои дохилимолекулавии атсилонидани Фридел-Крафтс низ аҳамияти препаративӣ доранд:



4-фенил-бутаноилхлорид

α-тетралон (90 %)

Бо ин мақсад аз усули стандартии атсилононидан, ё ин ки усули тасфонидани хлорангидриди кислотаи дахлдор бо кислотаи полифосфат истифода мебаранд:



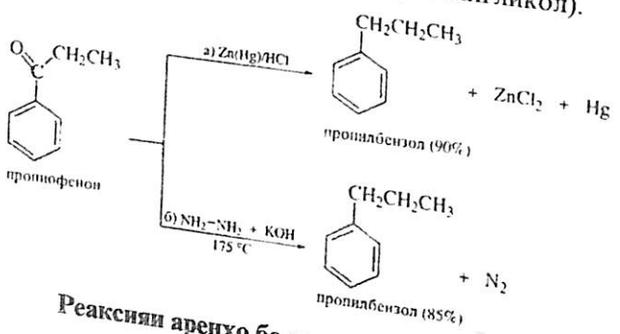
кислотаи 4-фенилбутанат

α-тетралон (80%)

Аз сабаби мавчуд набудани равндҳои изомеризатсия ҳангоми атсилононидан мҳсулоти ин реаксияро барои ҳосил кардани алкилбензолҳои душворҳосилшавванда васеъ истифода мебаранд. Бо ин мақсад кетонҳои ҳосилшударо бо яке аз усулҳои овардашуда барқарор мекунанд:

а) бо амалгамаи руҳ дар кислотаи консентронидаи HCl (***реаксияи Клемменсон***. 1913);

б) бо таъсири ҳидрозин дар иштироки ҳидроксиди калий (***реаксияи Кижнер-Волф.*** 1911), ҳангоми гарм кардан бо спиртҳои ҳарорати баланди ҷӯшиши дошта (диэтиленгликол ё триэтилгликол).



Реаксияи аренҳо бо дигар электрофилҳо.

Ин реаксияҳо мисли реаксияҳои дар боло муҳокима шуда, он қадар универсиалӣ 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 пайватаҳои ҷонишинҳои электродонорӣ (фаъолкунанда) дошта, ба реаксия мебаранд.

Формилонидани аренҳо бо оксиди карбон ва HCl. Реаксияро дар иштироки кислотаҳои Люис мегузаронанд (***реаксияи Гаттерман-Кох***. 1897). Бо илова кардани Cu_2Cl_2 ё $NiCl_2$ катализаторро фаъол мегардонанд.

$$ArH + CO + HCl \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{AlCl_3} ArCHO$$

Электрофил дар ин реаксия комплекси $HC^+OAlCl_4^-$ мебошад.

Формилонидани аренҳо бо сианиди руҳ ва HCl. Ин реаксияро бо фенол ва эфирҳои он, ин чунин о алкилбензолҳо гузаронида маҳсулоти ҳосилшударо ҳидролиз мекунанд (***реаксияи Гаттерман-Адамс.*** 1889). Баромади маҳсулоти реаксия ба 90% баробар мебошад.

$$ArH + Zn(CN)_2 \xrightarrow{HCl} Ar{-}CH{=}NH \xrightarrow{H_2O} ArCHO$$

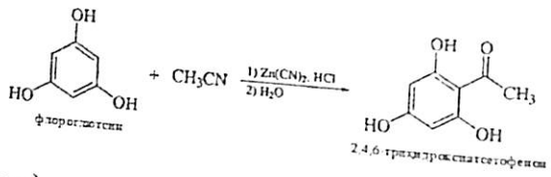
Атсилонидани аренҳо бо нитрилҳо дар иштироки сианиди руҳ ва HCl. Ин реаксия ба реаксияи Гаттерман-Адамс монанд мебошад.

$$Ar + H + RCN \xrightarrow{Zn(CN)_2,\ HCl} ArC(R){=}NH \xrightarrow{H_2O} Ar{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R$$

Дар ин ҷо агенти электрофилӣ ҳангоми протононидани нитрил ҳосил мешавад.

$$R{-}C{\equiv}\ddot{N} + H^{\oplus} \rightleftharpoons \left[R{-}C{\equiv}\overset{\oplus}{N}{-}H \longleftrightarrow R{-}\overset{\oplus}{C}{=}\ddot{N}{-}H \right]$$

Ин реаксияро барои пайвастаҳои ароматии фаъолгардонидашуда истифода мебаран.

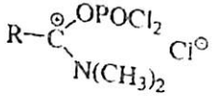


флороглюцин — 2,4,6-тригидроксиацетофенон

Атсилонидани ареңҳо бо амиди кислотаҳои карбон ва $POCl_3$. Ин реаксия ҳамчун ***реаксияи Вилсмейер-Хаак*** (1927) маълум мебошад.

$$ArH + RCON(CH_3)_2 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ POCl_3} ArCOR$$

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



Нитрозононидани ареңҳо. Реаксияро бо ёрии нитрити натрий дар иштироки кислотаҳои минералии кавӣ мегузарононанд.

$$ArH + NaNO_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} ArNO + H_2O + Na^{\oplus}$$

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

$$HNO_2 + HCl \longrightarrow \underset{\text{хлориди нитрозил}}{NOCl} + H_2O$$

$$HNO_2 + HBr \longrightarrow \underset{\text{бромиди нитрозил}}{NOBr} + H_2O$$

$$HNO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{ноне нитрозоний}}{\overset{\oplus}{N}O} + H_3\overset{\oplus}{O} + 2HSO_4^{\ominus}$$

Меркурононидани ареңҳо бо намакҳои симоб(II). Ин реаксия дар иштироки кислотаи трифторатсетат хубтар мегузарад.

$$C_6H_6 + Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{CF_3COOH} C_6H_5HgOCOCH_3 + CH_3COOH$$

Трифторатсетати симоби дар зинаи аввал ҳосилшуда, диссотсиатсия шуда нони меркурийнй ҳосил мекунад, ки он вазифаи электрофилро ичро мекунад:

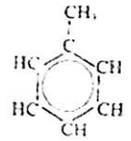
$$Hg(OCOCH_3)_2 + CF_3COOH \rightleftharpoons CF_3COOHgOCOCH_3 + CH_3COOH$$

$$CF_3COOHgOCOCH_3 \rightleftharpoons CF_3COO^{\ominus} + \overset{\oplus}{H}gOCOCH_3$$

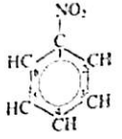
$$C_6H_6 + {}^{\oplus}HgOCOCH_3 \xrightarrow{CF_3COOH} Ar{-}HgOCOCH_3 + H^{\oplus}$$

3.2. Қондан тамоюл (ориентатсия) дар реаксияҳои чойивазкунй электрофилии ароматӣ.

Қондаи тамоилҳо. Чӣ тавре ки маълум аст, дар ҳалқаи бензол ҳамаи атомҳои карбон баробар (якхела) мебошанд. Бинобар ин моноҳосилаҳои бензол (масалан толуол) изомер надоранд. Вале вақте мо яке аз атомҳои ҳидрогени ҳалқаи бензолро бо атом ё гурӯҳи дигар иваз менамоем, он гоҳ аз таъсири онҳо карбонҳои ҳалқаи бензол ба се гурӯҳ чудо мешаванд.

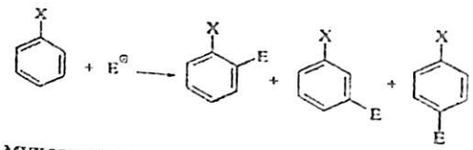


метилбензол (толуол)



нитробензол

Ҳолатҳои 2-юм ва 6-умро, ки нисбат ба чойнишини дар ҳалқаи бензолбуда дар масофаи якхела чойгир мебошанд, ***орто-***, ҳолатҳои 3-юм ва 5-умро ***мета-*** ва ҳолати 4-умро ***пара***-меноманд. Бинобар ин, ҳангоми ба реаксияи чойгирӣ дохил намудани моноҳосилаҳои бензол ***орто-***, ***мета-*** ва ***пара-*** изомерҳо ҳосил шуданашон мумкин аст.



Ҳангоми муҳокимаи ин реаксияҳо бояд ба ду масъала равшани андохт:

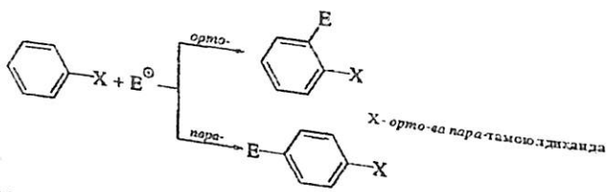
1) дар натиҷаи реаксияи ҷойивазкунӣ кадом изомерҳо ҳосил мешаванд, яъне ҷонишини X чи гунна *тамоюлдиҳанда* мебошад?

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

орто-ва пара-*Тамоюлдиҳандаҳо (ҷойнишинҳои навъи якум)**, *орто-ва пара-Тамоюлдиҳанда* ҷонишинҳоеро меноманд, ки дар реаксияҳои электрофилии ҷойиазкунӣ (S_EAr) таъсири электрофилро ба ҳолатҳои ***орто- ва ***пара-*** мефиристонанд.

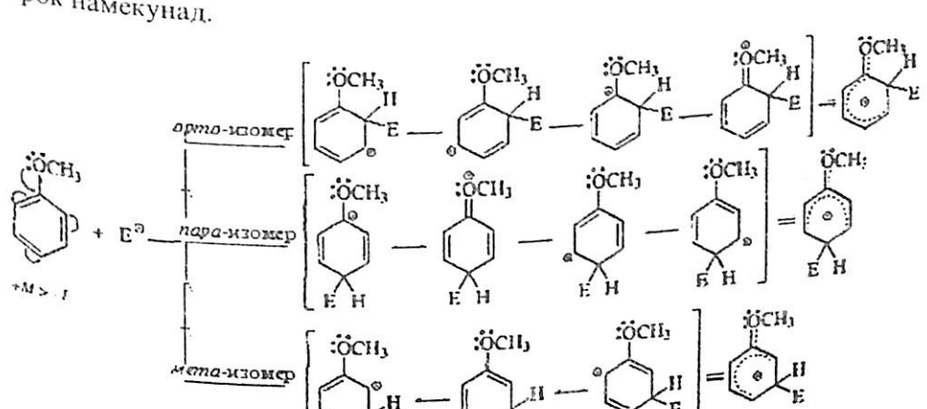


орто- ва ***пара-*** Тамоилдиҳандаҳо электрондиҳанда *(электронодонор)* буда, онҳоро ҷойнишинҳои *навъи якум* меноманд.

Ба ***орто-*** ва ***пара-*** тамоилдиҳандаҳо 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 дохил мешаванд.

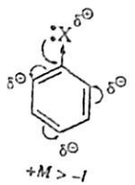
Сабаби таъсири ***орто-*** ва ***пара-***тамоилдиҳандагии ҷонишинҳои номбаршуда дар он аст, ки онҳо эффекти калони мезомери (алоқаманди)-и мусбӣ +M зоҳир мекунанд, бинобар ин ҳангоми пайвастшавии агенти электрофилӣ ба ***орто-*** ва ***пара-***ҳолатҳои онҳо σ-комплексҳое ҳосил мешаванд, ки нисбат ба σ-комплекси аз ***мета-***изомерҳо ҳосил шуда, устувортар мебошанд.

σ-Комплекси ***орто-*** ва ***пара-*** изомерҳо аз ҳисоби эффекти алокамандии метокси гурӯҳи электронодонор, ки дар стабилизатсияи σ-комплекси онҳо иштирок мекунад, устувор мебошанд. σ-Комплекси ***мета-***изомер камустувортар мебошад, чун ки эффекти алокамандии метокси гурӯҳи электронодонор дар стабилизатсияи σ-комплекси он иштирок намекунад.



σ-комплексҳо

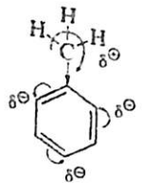
Ҷонишинҳои OH, OR, OC_6H_5, NH_2, NHR, NR_2, $NHCOCH_3$, нисбат ба эффекти манфии индуксионӣ (-I) эффекти калони алоқамандии мусбӣ (+M) зоҳир мекунанд.



+M > -I

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

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



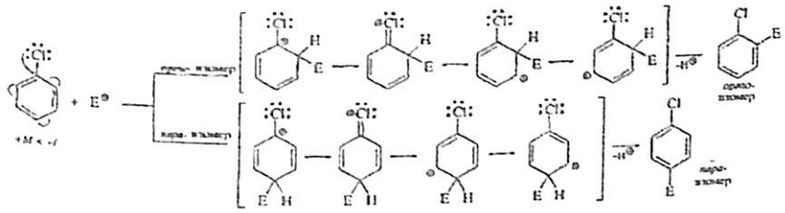
+I, +M

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 якбора се атоми ҳидроген ҷойи худро бо ҷойнишинҳо иваз мекунанд.

Азбаски гурӯҳи -CH_3 ***электронодонор*** 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***-тамоюлдиҳанда 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):



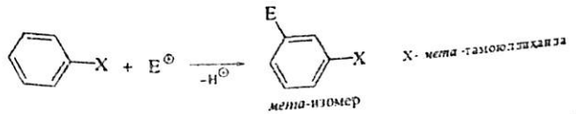
Ҷадвали 2 .

Натиҷаи нитрононидани як қатор ҳосилаҳои бензол C_6H_5X бо омехтаи нитрононанда

X	Бармади изомерҳои нитропайвастаҳо,%			$K_{нис}$
	орто-	*мета-*	*пара-*	
CH_3	58	4	38	24
Cl	30	Кам	70	0,033
NO_2	1	98	1	-10^{-7}

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

мета **-Тамоюлдиҳандаҳо (ҷойнишинҳои навъи дуюм).** ***мета-Тамоюлдиҳанда*** ҷонишинҳоеро меноманд, ки дар реаксияҳои электрофилии ҷойиазкунӣ (S_EAr) таъсири электрофилро ба ҳолати *мета-* мефиристонанд.



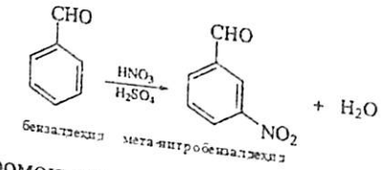
X- *мета* -тамоюлдиҳанда

мета-изомер

Ба ***мета***-тамоюлдиҳандаҳо ҷонишинҳои электроаксепторӣ дохил *мета*-тамоюлдиҳанда мешаванд: NO_2, COOH, COOR, SO_3H, C≡N, NR_3,

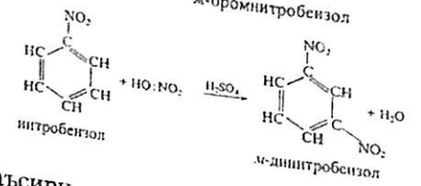
NH_3, CCl_3, CF_3, CHO, COR, COOR ва ғайра. Ҷойнишинҳои навъи дуюм *электронқабулкунанда* (*электроноаксептор*) буда, онҳоро ***мета-тамоилдиҳандаҳо меноманд.*** Ҳамаи ин мета ҷонишинҳо дезактиватор (сусткунанда) мебошанд. Дар реаксияҳои ҷойгирии электрофилӣ онҳо майли ***мета*** - изомер ҳосил карданро 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.



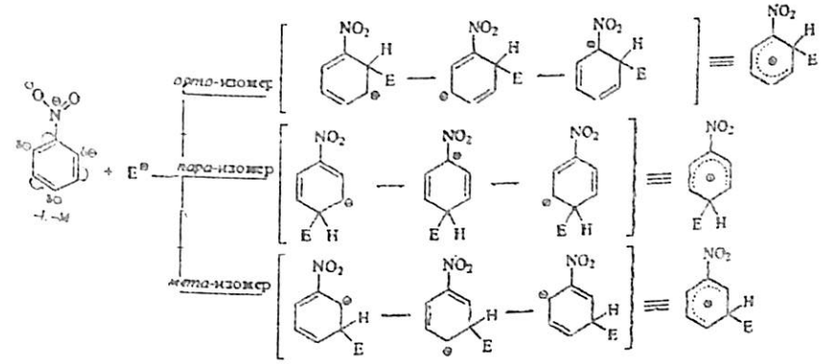
Реаксияи бромонидани нитробензол низ асосан дар ***мета***-ҳолат мегузарад:





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

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



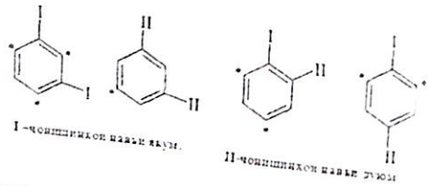
Маҳз аз ҳамин сабаб σ-комплексҳое, ки ҳангоми реаксияи ҷойивазкунӣ дар ***орто-*** ва ***пара***-ҳолатҳо ҳосил мешаванд, нисбат ба σ-комплексҳое, ки дар *мета*-ҳолат ҳосил мешаванд, камустувортар мебошанд

Чуноне, ки аз сохти резонансӣ маълум аст, аз ҳисоби –M эффекти нитрогурӯҳ дар ***орто-*** ва ***пара-*** σ-комплексҳои ҳосилшуда, атоми карбонҳое мусбат заряднок шудаанд, ки онҳо бевосита бо нитрогурӯҳ пайваст мебошанд.

Тамоюлҳои мувофиқ ва номувофиқ.

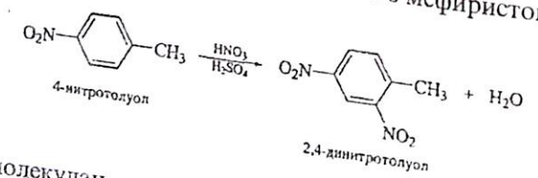
Ҳангоми муайян кардани ***тамоюл*** дар реаксияҳои электрофилии ҷойивазкунии ди- ва полиҳосилаҳои бензол, таъсири электронии ҳамаи ҷонишинҳои дар ҳалқаи бензол бударо ба иноба гирифтан лозим аст. Таъсиррасонии якҷояи ҷонишинҳо ду навъи тамоюлро ба вуҷуд меорад: тамоюли *мувофиқ* а тамоюли *номувофиқ*.

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 ишора карда шудаанд.

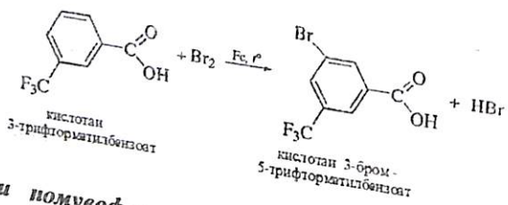


Якчанд мисолҳои тамоюли мувофиқро дида мебароем:

Дар молекули 4-нитротолуол гурӯҳи мелил ҳамчун ***орто-*** ва ***пара-*** тамоюлдиҳанда, дар реаксияҳои S_EAr таъсири электрофилро ба ҳолатҳои 2 ва 6 мефиристонад; нитрогурӯҳ низ ҳамчун ***мета-***тамоюлдиҳанда таъсири электрофилро ба ҳамон ҳолатҳои 2 ва 6 мефиристонад.

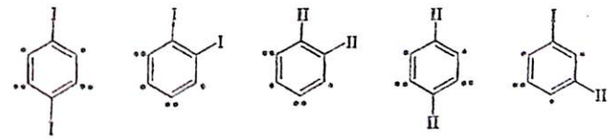


Дар молекулаи кислотаи 3-трифторметилбензоат ҳарду гуӯҳ ҳамчун мета-тамоюлдиҳандаҳо таъсири электрофилро ба ҳамон ҳолатҳои 5 мефиристонад.



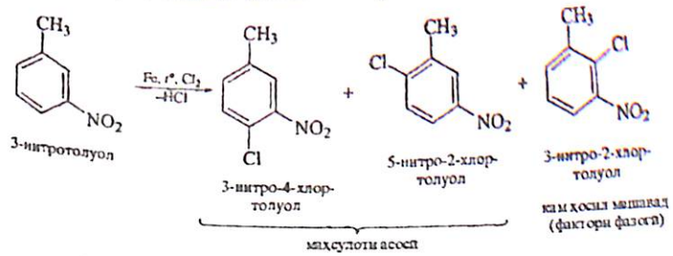
Тамоюли помувофиқ - тамоюле, ки дар диҳосилаҳои (ва ё полиҳосилаҳои) бензолҳо ҳарду (ё ҳамаи) ҷонишинҳо, дар реаксияҳои

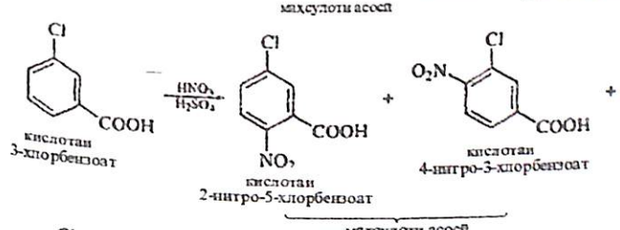
ҷойивазкунии электрофилӣ, таъсири электрофилро ба ҳолатҳои гуногуни ҳалқаи бензол мефиристонанд. Дар формулаҳои дар поён овардашуда ин ҳолатҳо бо ситорача ишора карда шудаанд.

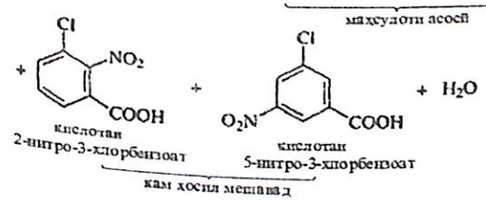


Тамоюли номувофиқ дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ то андозае қимати препаративии онҳоро паст мекунад. Вале таркиби маҳсулоти реаксия ҳангоми тамоюли номувофиқ ба як қатор қоидаҳо итоат мекунад:

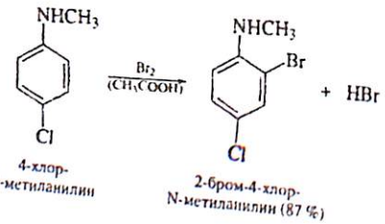
1. Ҳамаи ҷонишинҳои ***орто-*** ва ***пара-***тамоюлдиҳанда дар муқоиса бо ***мета-*** тамоюлдиҳандаҳо доминант (ҳалкунанда) мебошанд:

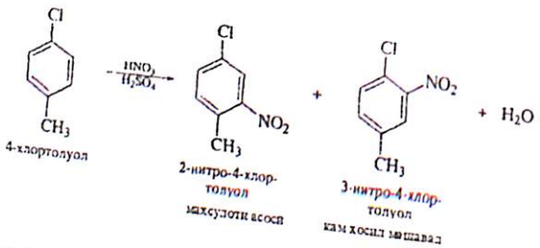




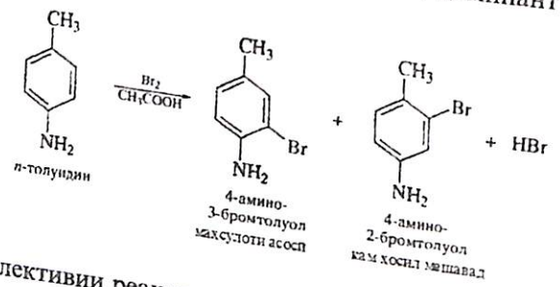


2. Ҳамаи ҷонишинҳои ***орто-*** ва ***пара-*** тамоюлдиҳандаи фаъолкунанда дар муқоиса бо ҳалогенҳо (ҷонишинҳои ***орто-*** ва ***пара-*** тамоюлдиҳандаи сусткунанда) доминант (ҳалкунанда) мебошанд:

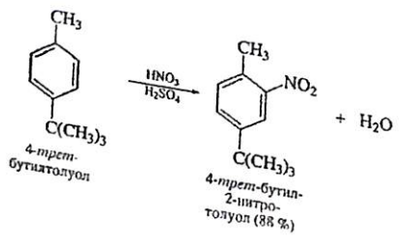




3. Ҳамаи ҷонишинҳои ***орто-*** ва ***пара-***тамоюлдиҳандаи фаъол (-NH_2, -OH, -OCH_3 ва ғ.) дар муқоиса бо ҷонишинҳои ***орто-*** ва ***пара-***тамоюлдиҳандаи нисбатан суст (CH_3, C_2H_5 ва ғ.) доминант (ҳалкунанда) мебошанд:



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

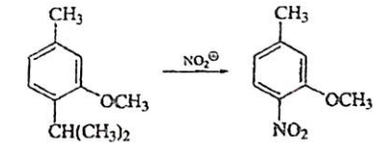


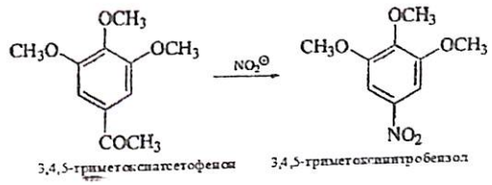
Реаксияҳои *ипсо* – ҷойивазкунӣ.

Хусусияти хоси реаксияҳои ***ипсо*** – ҷойивазкунӣ дар он мебошанд, ки ҳангоми реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ 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 мекунанд сулфогурӯҳ, гурӯҳҳои алкилӣ, атоми ҳалогенҳо, гурӯҳи атсил ва карбонил дохил мешаванд.

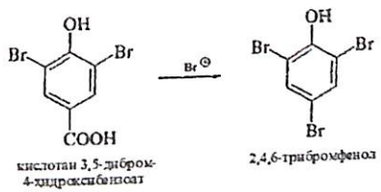
Дар поён мисоли ипсо-ҷойивазкунӣ оварда шудааст:

Нитронидан:





Бромонидан:



Истилоҳоти асосӣ.

Алкилонидан бо усули Фридел - Крафтс- ҳосилшавии алкилҳосилаҳои пайвастаҳои ароматӣ дар реаксияи аренҳо бо алкилҳалогенидҳо дар иштироки катализатор-кислотахои Люис ($AlCl_3$)

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

Барқароркунӣ бо усули Клемменсен-барқароркунии гурӯҳи карбонили кетонҳои алкил-ароматӣ то ба гурӯҳи метилен бо амалгаман руҳ дар иштироки кислотаи ҳидрогенхлорид.

Гурӯҳӣ фаъолкунанда-ҷонишине, ки ҳалқаи бензолро дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ, нисбат ба ҳалқаи бензоли ҷонишин надошта фаъолтар мегардонад.

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

Десулфонидан- реаксияи иазкунии сулфогурӯҳи ҳалқаи бензол бо атоми ҳидроген: ҳангоми аренсулфокислотаро бо кислотаи 50% сулфат гарм кардан ба амал меояд.

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

σ-Комплекс- пайвастаи мобайние, ки бо ҳосилкунии σ-банд дар байни пайвастаи ароматӣ ва электрофил, дар рафти реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ ба ҷудмеояд.

Нитронидан- ҷойивазкунии атоми ҳидроген дар пайватаҳои ароматӣ бо нитрогурӯҳ NO_2; реаксия асосанбо иштироки ионни – нитроний $^+NO_2$ мегузарад.

Тамоюли мувофиқ- тамоюле, ки дар диҳосилаҳои (ва ё полиҳосилаҳои) бензолҳо ҳарду (ё ҳамаи) ҷонишинҳо, дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ, таъсири электрофилро ба як ҳолатои гуногуни ҳалқаи бензол 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.

мета- **Тамоюлдиҳанда**- ҷонишине, китаъсири электрофилро ба *мета*-ҳолати ҳалқаи бензол равона мекунад

орто-, пара- **Тамоюлдиҳанда**- ҷонишине, китаъсири электрофилро ба *орто*- ва *пара* -ҳолатҳои ҳалқаи бензол равона мекунад

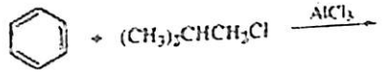
Ҷойивазкунии электрофилӣ- ҷойивазшавии протони ҳалқаи бензол бо электрофил.

Сулфонидан- ҷойивазшавии протони ҳалқаи бензол бо сулфогурӯҳ.

Машқҳо барои ҳаллӣ 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 дихед а механизми реаксияро тартиб дихед.

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



3. Структураи маҳсулотҳои реаксияи нитрононидани пайвастаҳои зеринро тартиб дихед:

а) *п*-метиланизол;
б) 2,6-дибромanизол;
в) *п*-бромтолуол;
г) м-нитроанизол;
д)3-броматсетофенон;
е)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:

а) толуол ва хлорбензол дар реаксияи нитронидан;

б) фторбензол ва трифторметилбензол дар реаксия бо бензил хлориддар иштироки $AlCl_3$;

в)метилбензоат ва фенилатсетат дар реаксия бо бром дар кислотаи атсетат;

г) *п*-ксилол ва *п*-ди(трет-бутил) бензол дар реаксия бо атсетилхлорид дар иштироки $AlCl_3$.

6. Карбоҳидрогенҳои додашударо бо тартиби паст шудани қолиляти реаксиониашон дар реаксияҳои электрофилии ҷойивазкунӣ ҷойгир намоед:

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

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

а) п-изопропилбензолсулфокислота;
б) 2-бром-2-фенилпропан;
в) 4-трет-бутил-2-нитротолуол;
г) 3-бром-4-метилатсетофенон;
д) 2-бром-4-нитробензоат;
е) кислотаи 3-бром-5-нитробензоат;
ж) 2-бром-4-этилтолуол;
з) 3-нитробромбензол;
и) м-хлоратсетофенон;
к) п-хлоратсетофенон.

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

а)2-бром-4-нитроанизол;

б) 4-бром-2-нитроанизол;

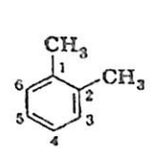
в) п-метоксистирол.

БОБИ 4.

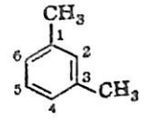
АЛКИЛ ВА АЛКЕНИЛБЕНЗОЛҲО

4.1. Алкилбензолҳо.

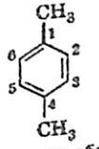
Изомерия. Барои ҳомологҳои бензол *изомерия* вобаста ба мавқеи ҷойнишинҳои дар ҳалқа буда, хос мебошад. Мо алакай хотиррасон карда будем, ки ҳомологи оддитарини бензол-метилбензол (толуол) изомер надорад. Диҳосилаҳои бензол (бензоле, ки ду ҷонишини якхела доранд) се изомер ҳосил мекунанд:



1,2-диметилбензол
(*орто*-ксилол)

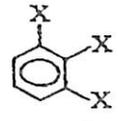


1,3-диметилбензол
(*мета*-ксилол)

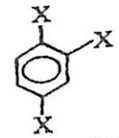


1,4-диметилбензол
(*пара*-ксилол)

Триҳосилаҳои бензол (бензоле, ки се ҷонишинҳои якхела доранд) се изомер ҳосил мекунанд:



каторпӣ, ё ки
1,2,3-три-Х-бензол

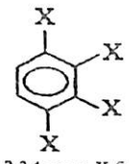


ғайри симметрпӣ, ё ки
1,2,4-три-Х-бензол

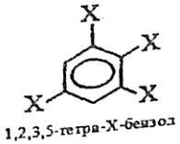


симметрпӣ ё ки
1,3,5-три-Х-бензол

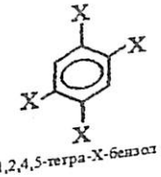
Тетраҳосилаҳои бензол (бензоле, ки чор ҷонишинҳои якхела доранд) се изомер ҳосил мекунанд:



1,2,3,4-тетра-Х-бензол



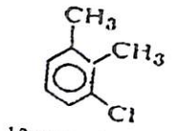
1,2,3,5-тетра-Х-бензол

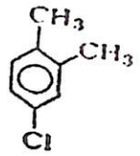


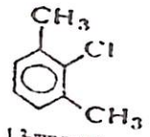
1,2,4,5-тетра-Х-бензол

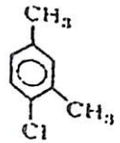
Пентаҳосилаҳои бензол (бензоле, ки панҷ ҷонишинҳои якхела доранд) фақат як изомер ҳосил мекунанд.

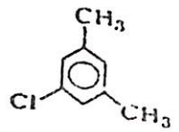
Изомери бештар пайвастаҳои ароматие ҳосил мекунанд, ки ҷонишинҳои гуногун доранд. Масалан, агар ҳалқаи бензол дорои се ҷонишини дутоаш якхела бошад, шаш изомер ҳосил мекунад. Дар мавриди се ҷонишини гуногуг даҳ изомер ҳосил мешавад.

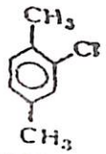

1,2-диметил-3-хлорбензол


1,2-диметил-4-хлорбензол

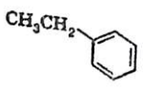

1,3-диметил-2-хлорбензол

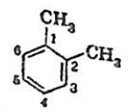

1,3-диметил-4-хлорбензол

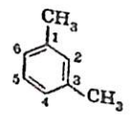

1,3-диметил-5-хлорбензол

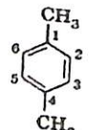

1,4-диметил- 2-хлорбензол

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

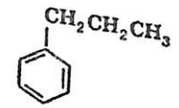

этилбензол

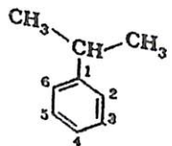

1,2-диметилбензол (*орто*-ксилол)

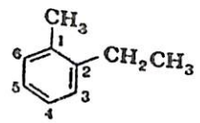

1,3-диметилбензол (*мета*-ксилол)

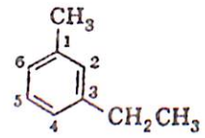

1,4-диметилбензол (*пара*-ксилол)

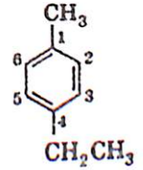
Пропилбензол бошад, ҳашт изомер ҳосил мекунад:

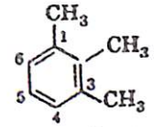

пропилбензол

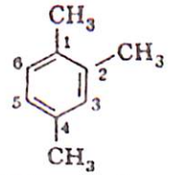

изопропилбензол

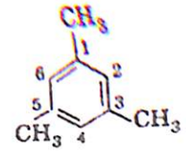

1-метил-2-этилбензол


1-метил-3-этилбензол


1-метил-4-этилбензол


1,2,3-триметилбензол


1,2,4-триметилбензол

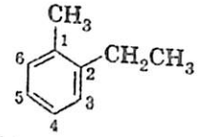

1,3,5-триметилбензол

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

Номенклатура. Номи карбоҳидрогенҳои ароматӣ аз калимаи «бензол» бо ифода кардани миқдор ва мавқеи ҷонишинҳои дар он мавҷуд буда, бар меояд. Баори онҳо бештар номенклатураи тривиалӣ, «радикалӣ» ва систематикӣ истифода бурда мешавад. Асоси номҳои радикалиро номи худи радикалҳо дарбар мегирад. Радикалҳои муҳимтарини карбоҳидрогенҳои қатори ароматӣ инҳо мебошанд: C_6H_5- фенил, C_6H_4- фенилиден (***орто-, мета-*** ё ***пара-***), $CH_3C_6H_4$- толил (*орто-, мета-* ё *пара-*), C_6H_5-CH_2- бензил ва C_6H_5-CH – бензилиден.

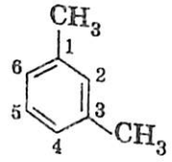
Ҳангоми *номгузорӣ* қоидаҳои зерин риоя карда мешаванд:

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

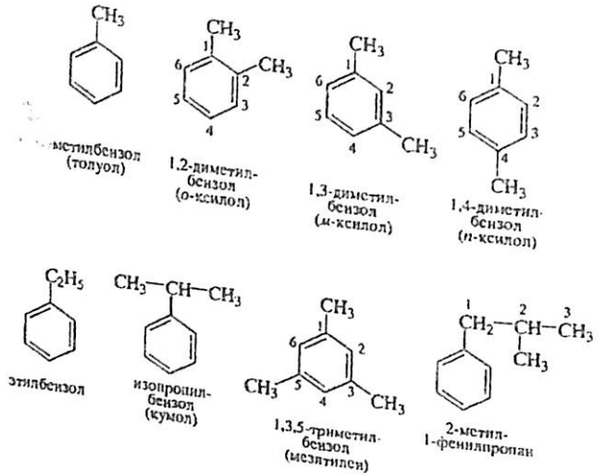


1-метил-2-этилбензол

2. Агар ҷойнишинҳо якхела бошанд, он гоҳ бо роҳи кутоҳтарин рақамгузорӣ мекунанд:



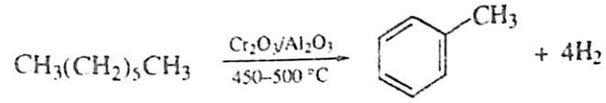
Баъзе намояндаҳои муҳимтарини алкилбензолҳо дар поён оварда шудаанд. Онҳо бо номенклатураҳои ИЮПАК ва таърихӣ номгузорӣ карда шудаанд.



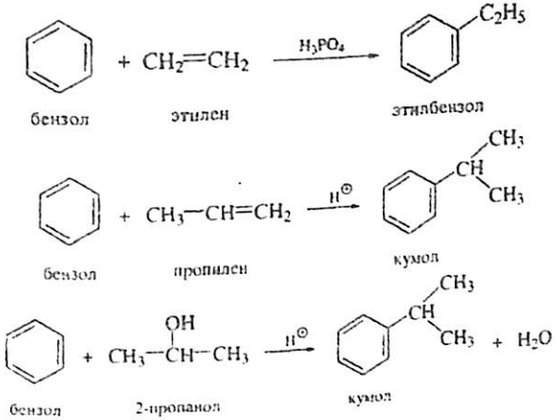
4.1.1. Усулҳои ҳосил кардан.

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

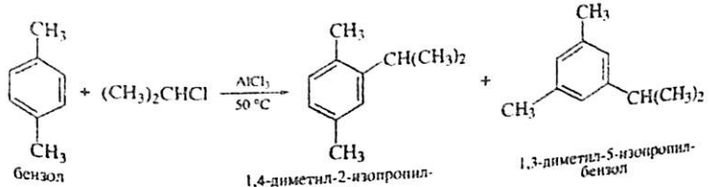
хетерогенӣ ва ҳарорати баланд, дар якваҷт сиклизатсия ва дехидрогенизатсия мешаванд.



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

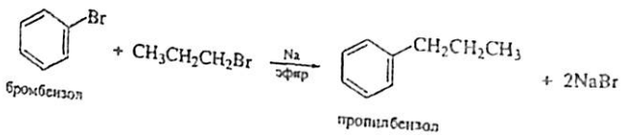


Бояд дар наза дошт, ки дар раванди алкилонидан (махсусан дар иштироки $AlCl_3$) на танҳо изомеризатсияи агенти алкилонанда мушоҳида карда мешавад, балки маҳсулоти реакси низ метавонад изомеризатсия шавад:

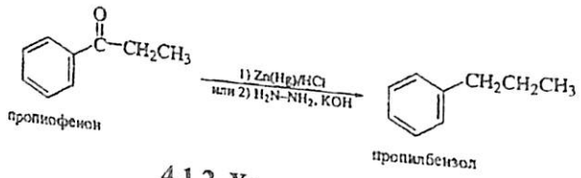


Дар ин реаксия 1,3-диметил-5-изопропилбензол маҳсулоти изомеризатсияшавии 1,4-диметил-2-изопропилбензол мебошад.

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



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



4.1.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Хосиятҳои алкилбензолҳои оддӣ ба хосиятҳои бензол монанд мебошанд. Онҳо моеъҳои беранги дар об халнашаванда буда, дорои бӯйи махсус мебошанд (ҷадв. 3).

Хосиятҳои физикии алкилбензолҳо — Ҷадвали 3

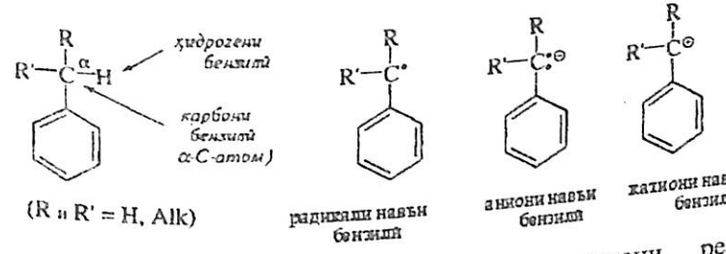
Алкилбензол	Формула	Хар.гуд. ^{0}C	Хар.ҷӯш. ^{0}C
Бензол		5,5	80,1
Толуол		-95	110,6
Стирол		-33	145
п-Ксилол		-13	138
Этилбензол		-94	136,2

Ҷуноне, ки аз ҷадвал бар меояд бобаробари зиёд шудани миқдори атомҳои карбон дар молекула ҳарорати ҷӯшиши карбоҳидроген тахминан 30^{0}C зиёд мешавад.

4.1.3. Хосиятҳои химиявӣ.

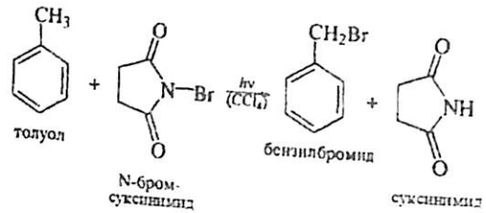
Аз сабаби он, ки алкилбензолҳо дар таркиби худ ҳам фрагменти алкилӣ ва ҳам фрагменти аромати доранд, барои онҳо ҳам реаксияҳои радикалӣ ва ҳам реаксияҳои ионӣ хос мебошанд.

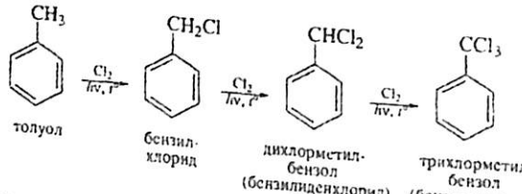
Ҷонишинҳои алкилии дар ҳалқаи бензол буда, баъзе хусусиятҳои хос ҳам доранд. Бештари реаксияҳои радикалӣ дар назди *α-карбон*, дар муқоиса бо пайвастаҳои алифатӣ ниҳоят тез мегузаранд. Ин ба устувории зарачаҳои мобайнии навъи бензилие, ки дар рафти реаксия ҳосил мешаванд- радикалҳо, анионҳо ва катионҳо, вобаста мебошад.



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

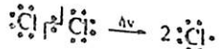
Хлоронидан ва бромонидани занҷири паҳлугии ҳалқаи бензолро бештар дар таҳти рӯшноӣ ё ҳангоми гарм кардан мегузаронанд.



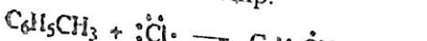


Механизми реаксия зинаҳои зеринро аз сар мегузаронад:

Зинаи 1- фаъол гардии занҷир:



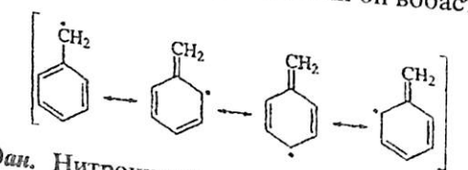
Зинаи 2- ташаккулёбии занҷир:



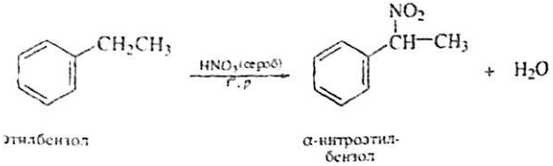
Зинаи 3- хосилшавии маҳсулоти реаксия



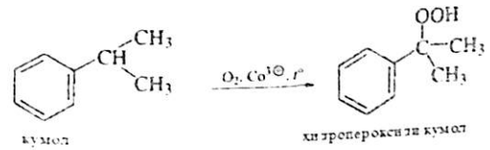
Устувории радикали навъи бензилӣ ба иштироки π-системаи ҳалқаи бензол дар стабилизатсияи резонансии он вобаста мебошад.



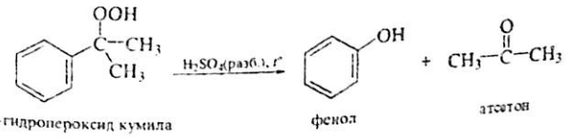
Нитронидан. Нитронидани занҷири пахлугии ҳалқаи бензолро бештар бо кислотаи обноки нитрат мегузаронанд. Ҷойивазкуни мисли хлоронидан дар назди α-атоми карбон осонтар мегузарад. Механизми реаксия радикалӣ мебошад, вале на занҷирӣ.



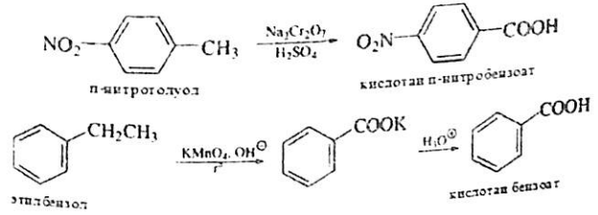
Оксидкунӣ. Дар вақти оксид кардани ҳомологҳои бензол, атоми карбони бо ҳалқаи бензол пайваст буда (α-атоми карбон), осонтар оксид мешавад. Масалан, ҳангоми бо оксигени ҳавооксид кардани кумол хидропероксиди кумол ҳосил мешавад:



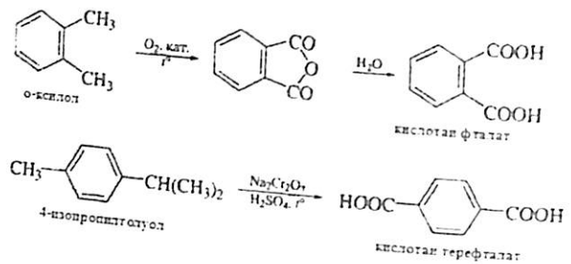
Агар ҳидропеноксиди ҳосилшударо бо кислотаи обноки сулфат коркард намоем, фенол ва атсетон ҳосил менамоем. Ин реаксия яке аз усулҳои саноатии истеҳсоли фенол ва атсетон бахисоб мераваад:



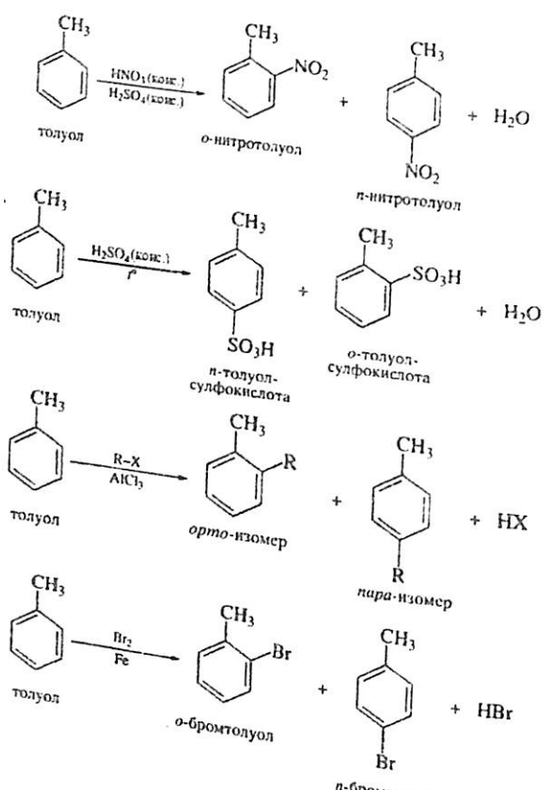
Реаксияи оксидкунии алкилбензолҳо яке аз роҳҳои ҳосил кардани кислотаҳои ароматӣ мебошад:



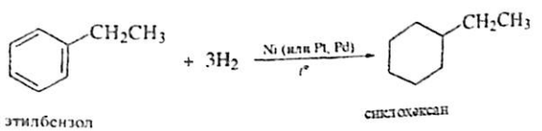
Агар дар молекуа якчанд гурӯҳи алкилӣ мавҷуд бошад, ҳамаи онҳо метавонанд, ки оксид шаванд:



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

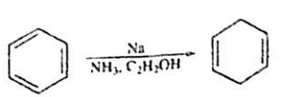


Барқароркунии ҳалқаи бензол дар алкилбензолҳо. Ҳидрогенонидани алкилбензолҳо дар иштироки катализаторҳои металлӣ (Ni,Pt ё Pd) яке аз усулҳои маъмули синтези алкилсиклоҳексанҳо мебошад.

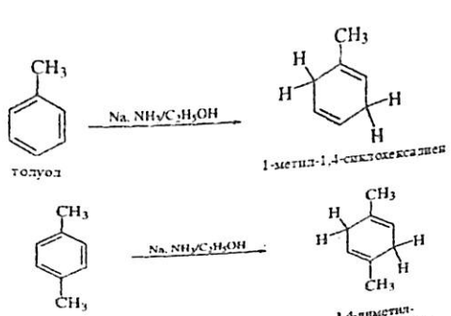


Дар ин реаксиясе молекула ҳидроген бо бензол зина ба зина бо ҳосил кардани циклоҳексадиен → циклоҳексен → циклоҳексан пайваст мешавад.

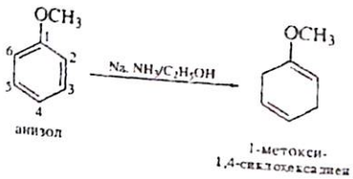
Барқароркунии бензол ва ҳосилаҳои он бо металлҳои ишқорӣ (Na, Li, K) дар омехтаи аммиак бо спирт ҳамчун ***барқароркунӣ бо усули Берчу*** (1944) маълум мебошад. Маҳсулоти реаксияи барқароркунӣ дар ин ҳолат циклоҳексадиенмебошад:



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

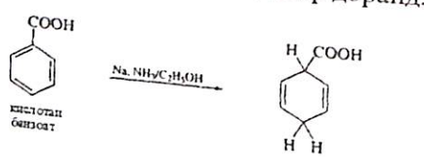


Дигар ҳосилаҳои бензол, ки дар молекулаашон ҷонишинҳои электродонорӣ (масалан метокси гурӯҳ) доранд, маҳсулоти реаксияи барқароркуниашон онҳо низ чунин сохт доранд:



анизол — 1-метокси-1,4-циклогексадиен

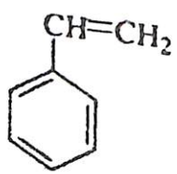
Ҳосилаҳои бензол, ки дар молекулаашон ҷонишинҳои электроаксепторӣ (масалан гурӯҳи карбоксил) доранд, маҳсулоти реаксияи барқароркуниашон онҳо сохти дигар доранд:



кислотаи бензоат — кислотаи 2,5-дигидробензол-1-карбонат

4.2. Алкенилбензолҳо

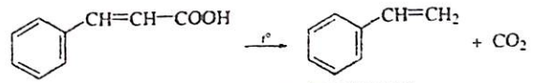
Оддитарин намояндаи алкенилбензолҳо ин ***стирол*** (винилбензол) мебошад.



винилбензол (стирол)

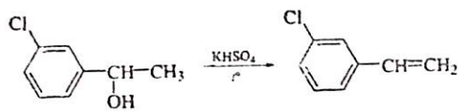
4.2.1. Усулҳои ҳосилкардани стирол ва ҳосилаҳои он.

Декарбоксилонидани кислотаҳои карбон. Дар таҷрибаҳои озмоишӣ винилбензолро дар натиҷаи декарбоксилонидани термикии кислотаҳои беҳад ҳосил мекунанд:

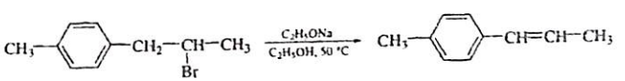


кислотаи коричнӣ — винилбензол (стирол)

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

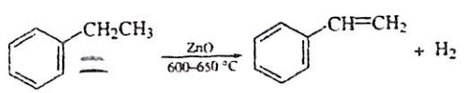


1-(*м*-хлорфенил)этанол — *м*-хлорстирол (80–82 %)



1-(4′-толил)-2-бромпропан — 1-(4′-толил)пропен (99 %)

Деҳидрогенонидани этилбензол. Дар саноат стиролро дар натиҷаи реаксияи деҳидрогенизатсия этил бензол ҳосилмекунанд.

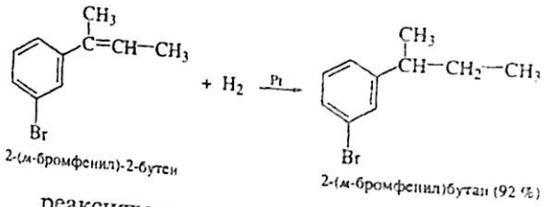


этилбензол — стирол (92 %)

4.2.2. Хосиятҳои химиявӣ.

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

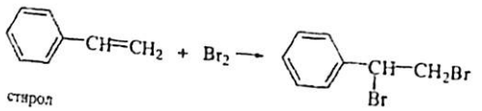
Ҳидрогенонидани стирол. Реаксияи ҳидрогенонидани алкенлбензолҳо ба таври региоселективӣ мегузаранд, яъне асосан бо банди дучанда гурӯҳи алкенилӣ.



2-(м-бромфенил)-2-бутен

2-(м-бромфенил)бутан (92 %)

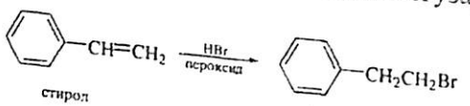
Дигар реаксияҳои электрофилии пайвастшавӣ бо алкенилбензолҳо хуб мегузаранд:



стирол

1,2-дибром-1-фенилэтан (82 %)

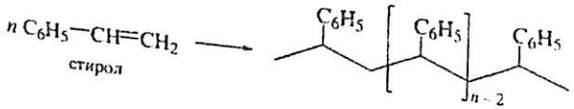
Пайвастшавии ҳидрогенҳалогенидҳо бо алкенилбензолҳо дар иштироки пероксидҳо анти қоидаи Марковников мегузаранд:



стирол

β-бромэтилбензол

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



стирол

полистирол

Сополимери стирол бо1,3-бутадиен ба гурӯҳи беҳтарин каучухои синтетикӣ дохил мебошад.

4.3. Пайвастаҳои ароматии ғайрибензолӣ.

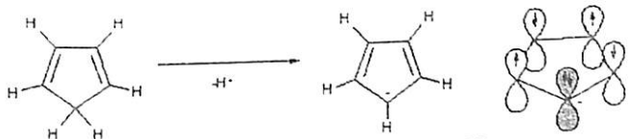
Ба қоидаи ароматинокии Хюккел на танҳо пайвастаҳои нейтралӣ итоат мекунанд, балки дар қатори онҳо ионҳои ароматӣ (π-

алоқаманд) низ дида мешаванд. Масалан, ионҳои *циклопропенилий, циклопентадиенид* ва *циклоҳептатриенилий* хосияти аромати доранд.

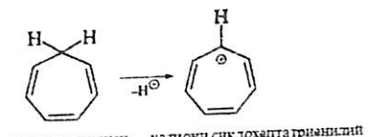
Худи циклопропен, циклопентен ва циклоҳептатриен пайвастаҳои ғайриароматӣ мебошанд, чунки π- бандҳои онҳо ҳалқаи сарбаста ҳосил накардаанд. Дар дохили ҳалқаҳои онҳо атоми карбони sp3 ҳибридӣ мавҷуд мебошад, ки онҳо ба π- бандҳо имконият ҳалқа ҳосилкуниро намедиҳанд.



катиони циклопропенилий



аниони циклопентадиенил



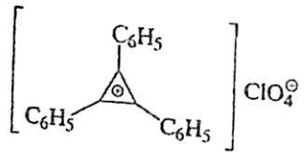
циклоҳептатриен

катиони циклоҳептатриенилий (катиони тропилий) (6π-электрона, ароматӣ)

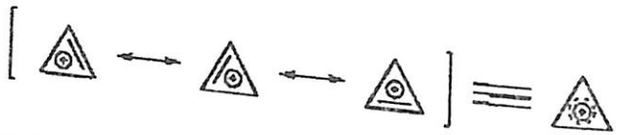
Дар рафти ионизатсия атомҳои дар ҳолати sp^3 ҳибридизатсия буда ба ҳолати sp^2-ҳибридӣ гузашта, орбитали $2p_z$ пайдо мекунанд. На вобаста аз бо электрон пур будани онҳо, $2p_z$ орбиталҳо ба π- бандҳо имконият ҳалқа ҳосилкуниро муҳаё менамоянд. Миқдори π-электронҳои дар ҳар як ион буда ба қоидаи Хюккел ***(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

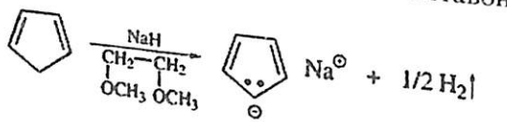
кардааст. Масалан, дар соли 1957 иони перхлоратитрифенилсиклопропенилий ҳосил карда шуда буд.

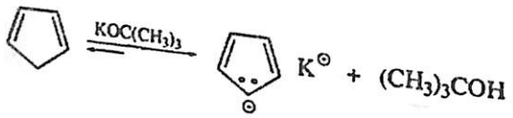


Дарозии бандҳои С - С дар халқаи катиони циклопропенилий як хела буда, ба 0,140 нм баробар мебошанд. Ду π-электрони он дар байни се атоми карбон делокализатсия шуда, системаи алоқамандиро ҳосил кардаанд. Ин ҳам боз як далели ароматӣ будани онро ифода мекунад (ба қоидаи ароматӣ итоат мекунад ***n=0)***. Чуноне, ки мебинем ин ионро ҳолати резонанси устувор гардонида аст.



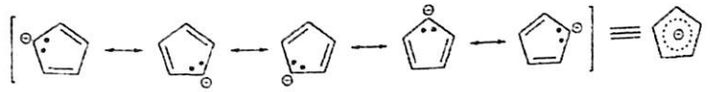
Иони циклопентадиенид аз соли 1901 боз маълум мебошад. Олимон муддати дароз сабаби хосияти баланди кислотагӣ доштани атомҳои ҳидрогенро дар гурӯҳи CH_2 шарҳ дода наметавонистанд.





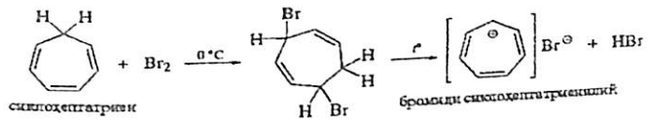
Ба ин далел мафҳуми «ароматинокӣ» равшани андохт. Маълум гардид, ки сабаби хосияти баланди кислотагӣ доштани атомҳои ҳидроген дар гурӯҳи CH_2 ин дар натичаи ионизатсияи гурӯҳи CH_2

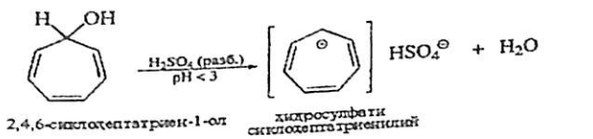
ҳосилшавии иони циклопентадиениди ба таври резонанси устуворгардонида шуда мебошад.



Чуноне, ки мебинем иони циклопентадиенид хосияти ароматӣ дорад. Дар он шаш π-электрон дар системаи алоқаманд (ба қоидаи Хюккел мутобиқат мекунад ***n=1)*** делокализатсия шудаанд.

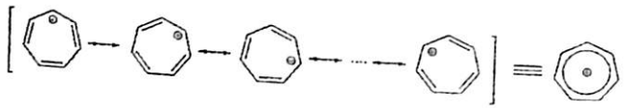
Катиони циклоҳептатриенилий (*катиони тропилий*) дар атиҷаи реаксияҳои зерин ҳосил мешавад:





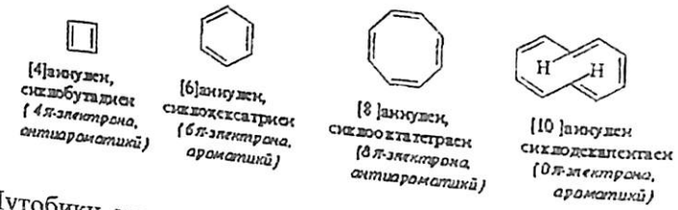
Катиони тропилий бори аввал соли 1891ҳосил карда шуда буд, вале он вақт сохти онро муайя карда натавониста буданд. Такроран катиони тропилий соли 1954 аз нав ҳосил карда шуд, сохт ва хосиятҳои он омӯхта шуданд. Иони тропилий ҳарорати баланди гудозиши гайри муқаррарӣ дошта (203^{0}C) дар об ҳалшаванда мебошад, дар эфир бошад ҳал намешавад, ки ин далелҳо сохти ионӣ доштани онро тасдиқ мекунанд.

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



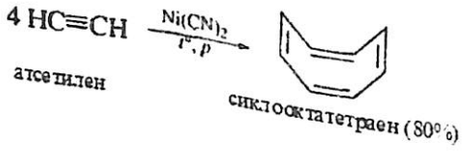
4.4. Аннуленҳо.

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



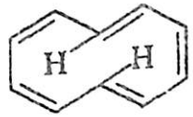
Мутобиқи қоидаи Хюккел [4] аннулен-циклобутадиен аз ҷиҳати химиявӣ ниҳоят ноустувор мебошад. Дар табиат ягон ҳосилаи он вучуд надорад. Худи циклобутадиенро танҳо дар ҳарорати ниҳоят паст мушоҳида кардан мумкин аст.

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



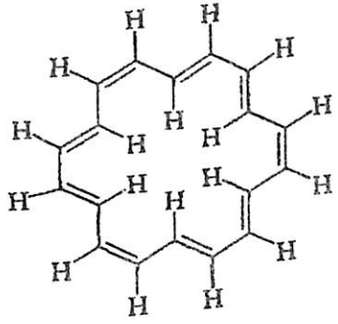
Чуноне, ки маълум гардид, молекулаи циклооктатетраен моил набуда, конформатсияи ташнобмонандро доро мебошад, дар он бандҳои дучандаи ва якчанда бо навбат, паиҳам ҷойгир шудаанд, бо осони бромро ба худ пайваст мекунад, бинобар ин ароматикӣ намебошад.

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



[10]аннулен

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

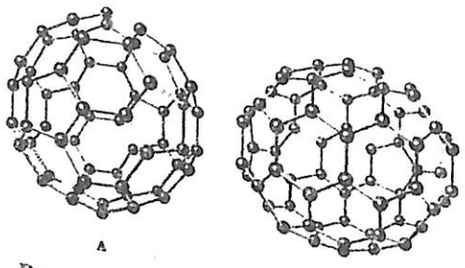


[18]аннулен

4.5. Фуллеренҳо ва нанолулаҳо.

Фуллеренҳо. Бори аввал кластери карбонии сохти нав дошта, дар таркиби маҳсулоти сублиматсиви (возгонкаи) графит мушоҳида 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 ҳуд аз графит фарк намекунанд. Вале ногаҳон олимони англис Г.Крот ва Р.Смайли дар таркиби сулимат мавҷуд будани миқдори зиёди зарачаҳои C_{60} –ро муайян карданд. Ин далел исботи ҳудро баъи гузаронидани экспериментҳои такрорӣ тасдики ҳудро 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 препаратиии модификатсияи нави карбон C_{60} ба роҳ монда шуд, ба омӯзиши систематикии 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 сферикии 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 шашкунча дида мешавад (расми).



А Б

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

Дар молекулаи фуллеренҳо ҳар як атоми карбон дар ҳолати sp^2 ҳибридизатсия қарор дошта, бо се атоми карбони ҳамсоя σ-банд ҳосил мекунанд. *2p*-Орбиталҳои ҳибридизатсия нашуда (яктоги аз ҳар як атоми карбон) бо ҳамдигар пӯшида шуда орбитали молекулявии делокализ якатсияшударо 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 хосиятхояшон ба пайвастаҳои ароматӣ монанд мебошанд. Дар чунин ҳолатҳо қобилияти реаксионии фуллеренҳо ниствасбат ба пайвастаҳои ароматӣ зиёдтар мебошад. Онҳо бо бисёр реагентҳое 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 кабони ҳалқаи фуллерен аз ҳолати sp^2 ҳибридизатсия ба ҳолат sp^3 ҳибридизатсия мегузаранд.

Дурнамои истифодабарии амалии фуллерен ин соҳае, ки бо хосиятҳои электрикии он вобаста аст, мебошад. Фуллерен C_{60} – изолятори хуб мебошад. Дар баробари ин фуллерен C_{60} электроноаксептори қавӣ мебошад, вай метавонад аз металлҳои ишқорӣ электрон кашида гирифта намакҳои дахлдорро ҳосил кунад. Яке аз чунин 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. Кросо, Р. Смайли ва Р. Керл*** соли 1996 барои кашфиёти ***фуллеренҳо*** сазовори ҷоизаи Нобелӣ гардида буданд.

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

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) гуногунро иммобилизатсия (дӯзан) намоянд ва бо ин роҳ хосияти онҳоро: ҷараёнгузаронӣ, ҳалшавандагӣ қобилияти хемосенсорӣ ва ғай. модификатсия намоянд. Иммобилизатсия молекулаҳои гуногунро дар нанолулаҳо ба системаи π-электронии нанолулаҳо таъсир намерасонанд. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки иммобилизатсия молекулаҳо аз ҳисоби пайвастшавии ғайриковалентӣ ба вуҷуд меояд. Масалан, фрагментҳои пиренилие, ки гурӯҳҳои функсионалии гуногун доранд метавонанд бе бозгашт дар сатҳи нонолулаҳо адсорбсия шуда, бо ҳамин роҳ хосияти онҳоро модификатсив намоянд.

Муҳимтарин норасогии нанолулаҳо ин ҳалнашавандагии онҳо мебошад. Нанолулаҳо на дар об ва на дар ҳалкунандаҳои органикӣ ҳал намешаванд. Ин норасги 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, к ибо ёрии онҳо табаддулоти зеринро ба амал овардан мумкин аст, тартиб диҳед.

$$C_6H_6 \xrightarrow{Na,NH_3/C_2H_5OH} A \xrightarrow{\text{N-бромсуксинимид}} Б \xrightarrow{(CH3)2CuLi} В$$

2. Схеман оптималиро барои мутаносибан мубадалшавии толуол ба кислотаҳои *о*-, *п*- ва *м*-бромбензоат тартиб диҳед.

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

4. Усули оптималии аз бензол ҳосил кардани *м*-хлорэтилбензолро пешниҳод намоед.

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

а) стирол + HCl →

б) $C_6H_5CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow{H^+,t}$

в) маҳсулоти реаксияи б) + HBr $\xrightarrow{\text{пероксид}}$

г) маҳсулоти реаксияи б) + H_2O $\xrightarrow{H^+,t}$

д) маҳсулоти реаксияи б) + H_2 $\xrightarrow{Pt,\ 25\ ^oC}$

е) маҳсулоти реаксияи б) $\xrightarrow{1)KMnO_4,OH^-,t;\ 2)\ H_2O^+,t}$

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

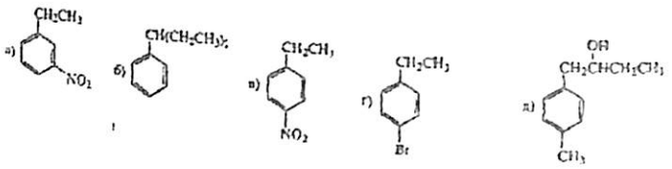
а) кислотаи *м*-хлорбензоат;
б) кислотаи *п*-бромбензоат;
в) 3-трихлорметил(хлор)бензол;
г) *п*-изопропилтолуол;
д) 4-*н*-бутилтолуол.

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

а) *м*-нитробензол;
б) *п*-бромстирол.

8. Ҳангоми реаксияи бензол бо спирти изобутил дар иштироки BF_3 *прет*-бутилбензол ҳосил мешавад. Механизми ин реаксияро пешниҳод намоед.

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



БОБИ 5.
АРИЛҲАЛОГЕНИДҲО

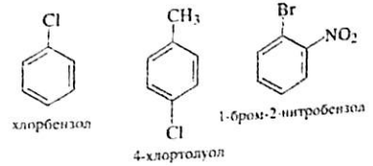
Ду намуди арилҳалогенидҳо мавҷуд мебошанд. Онҳо аз ҳамдигар бо ҷойгиршавии π-системаи арен ва атоми ҳалоген дар молекула фарқ мекунанд.

1. Ҳалогенҳосилаҳои банди Csp^3-X доштa. Ба ин гурӯҳ пайвастаҳо халогенҳосилаҳое дохил мешаванд, ки дар молекулаи онҳо бандҳои дучандаи ҳалқаи бензол аз атоми ҳалоген бо ду банди одди ҷудо карда шудаанд.

$CH_2=CH-CH_2-Cl$ — 3-хлор-1-пропен

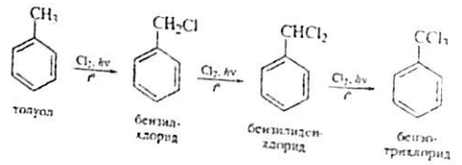
$CH_2=CH-\underset{\displaystyle Br}{CH}-CH_3$ — 3-бром-1-бутен

2. Ҳалогенҳосилаҳои банди Csp^2-X доштa. Ба ин гурӯҳ пайвастаҳо халогенаренҳо дохил мешаванд, ки дар онҳо атоми ҳалоген бевосита бо карбони ҳалқаи бензол (кабони дар ҳолати sp^2- ҳибридизатсия буда) пайваст мебошад.

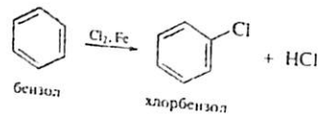


5.1. Усулҳои ҳосил кардан.

Ҳалогеналканҳоеро, ки атоми ҳалогени онҳо дар α-ҳолати рқадикали ҳалқаи бензол ҷойгир мебошад, бо роҳи ҷойивазкунии радикалӣ бо ҳалогенҳо дар иштироки рӯшнои ё ҳарорати баланд ҳосил мекунанд:

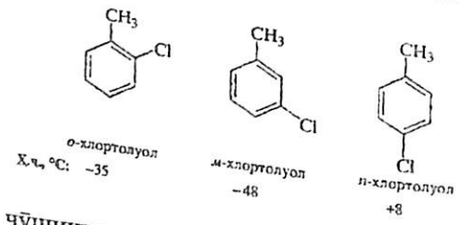


Ҳалогенаренҳоро дар натиҷаи бевосита ҳалогенонидани бензол ва ҳосилаҳои он ҳосил мекунанд. Ин реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ мебошад.

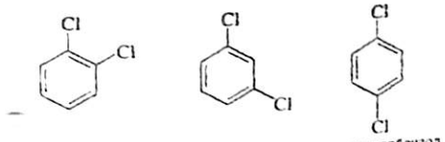


5.2. Хосиятҳои физикӣ.

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



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



	о-дихлорбензол	м-дихлорбензол	п-дихлорбензол
μ, D	2.5	1.72	0
Х.ч., °С:	181	173	170

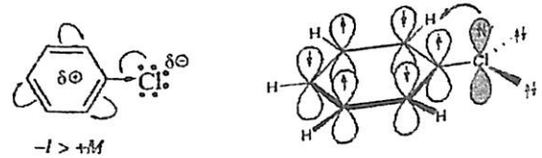
Сохти электронӣ. Чуноне, ки аз ҷадвали 29 мебинем, банди *C* sp^2-*Cl* нисбат ба банди *C* sp^3- *Cl* кӯтоҳтар ва камкутбтар мебошад, ин дар навбати худ сабаб мустаҳкамтар шудани банди *Csp²-Cl* мегардад.

Ҷадвали 4.

Тавсифи банди C - Cl

Пайвастахо	Дарозии банд, нм	Моменти диполӣ, D
CH_3-CH_2- Cl этилбензол	0.179	2.05
CH_2=CH- Cl винилбензол	0.169	1.44
C_6H_5- Cl хлорбензол	0.169	1.58

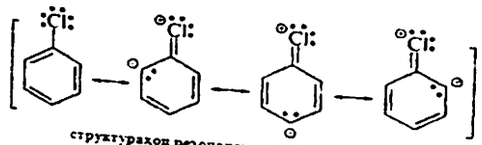
Сабаби мустаҳкамии банди *Csp²-Cl* дар алоқамандии *p*-орбиталҳои ҷуфти электронҳои тақсимношудаи атоми ҳалоген бо *π*-орбитали бандҳои дучандаи ҳалқаи бензол мебошад. Дар поён эффекти электронии хлорбензол оварда шудааст. Дар ин ҷо имконияти p_π -p_π алоқамандии ҷуфти электронҳои тақсимношудаи атоми ҳалоген ва *π*-бандҳои дучандаи ҳалқаи бензол нишон дода шудаанд.



–I > +M

хлорбензол

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



структураҳои резонансии хлорбензол

5.3. Хосиятҳои химиявӣ

Мутобиқи таҳлилҳои дар боло оварда шуда, ҳалогенаренҳо дар реаксияҳое, ки бо кандашавии 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:

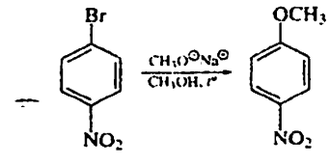
бо механизми пайвастшавию – ҷудошавӣ (SNAr); бо ин усул ҷойивазкунии нуклеофилӣ дар ҳалогенаренҳои фаъолкардашуда мегузарад;

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

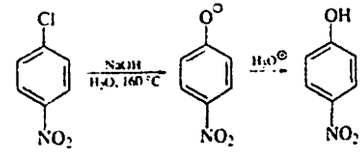
Ҷойивазкунии нуклеофилӣ атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳои фаъолкардашуда *(SNAr)*. Ҷонишинҳои электроаксепторие (NO2, COOH, C≡N ва ғайра),ки нисбат ба атоми ҳалоген дар *орто-* ва *пара*-ҳолатҳо ҳалқаи бензол ҷойгир мебошанд, реаксияи ҳалогенро бо нуклеофилҳо осон мегардонанд. Чунин ҷонишинҳоро ***фаъолкунандаҳо*** меноманд.

Реаксияи онҳо бо нуклеофилҳои қавӣ осонтар мегузарад.

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

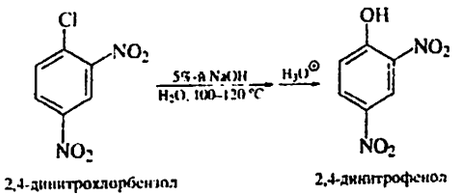


4-нитробромбензол 4-нитроанизол

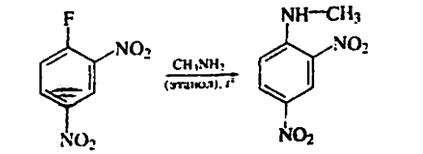


4-нитрохлорбензол 4-нитрофеноксид-ион 4-нитрофенол

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



2,4-динитрохлорбензол 2,4-динитрофенол



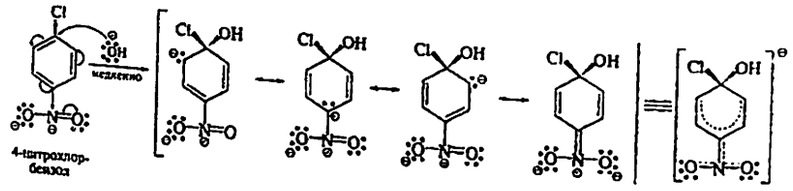
2,4-динитрофторбензол N-метил-2,4-динитроанилин

Реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалогенро дар ҳалогенаренҳои фаъолгардонида бо **SNAr** ифода мекунанд.

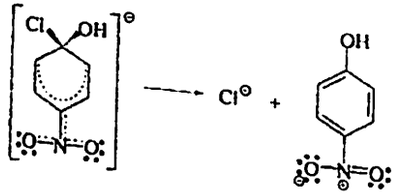
Механизми ҷойивазкунии нуклеофилии SNAr.

Зинаи 1- зинаи асосии суръати реаксия - пайвастшавии реагенти нуклеофилӣ бо атоми карбони ҳалқаи бензол, ки бо ҳалоген пайваст мебошад. Реакисия бо ҳосилшавии σ-комплекс мегузарад. Мисли σ-комплексе, ки ҳангоми реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ ҳосил мешавад. Фақат дар реаксияи SNAr ин комплекс дорои заряди

манфӣ мебошад. Ҷонишинҳои электроаксептории нисбат ба атоми ҳалоген дар ***орто-*** ва ***пара-***ҳолатҳо маввҷуд буда, заряди манфии ҳосилшударо делокализатсия карда ва бо ин васила σ-комплекси ҳосилшударо устувор мегардонад, ки ин боиси баланд шудани суръати реаксия мегардад.

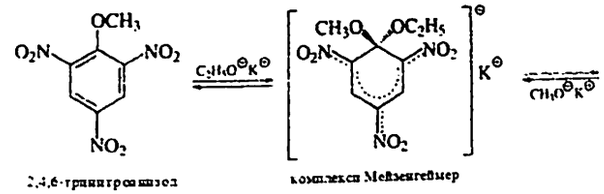


Зинаи 2- зинаи тези реаксия буда, ҷудошавии иони ҳалоген, реароматизатсияшавии ҳалқаи бензол ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксияро дар бар мегирад.



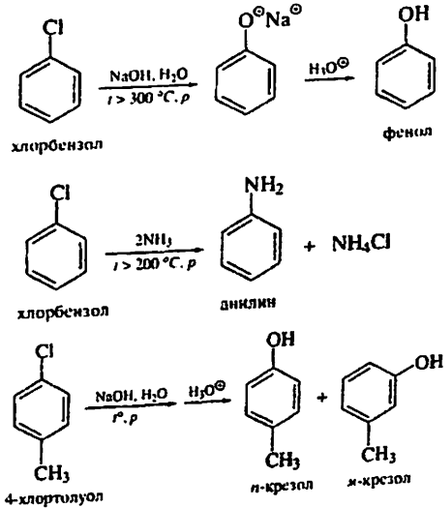
Реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилии S_NAr бо механизми ***пайвастшавию ҷудошавӣ*** мегузарад: дар зинаи аввал нуклеофил ба субстрат пайваст шуда σ-комплекс ҳосил мекунад, дар зинаи дуюм иониҳои ҳалогенид ҷудо шуда маҳсулоти реаксия ҳосил мешавад.

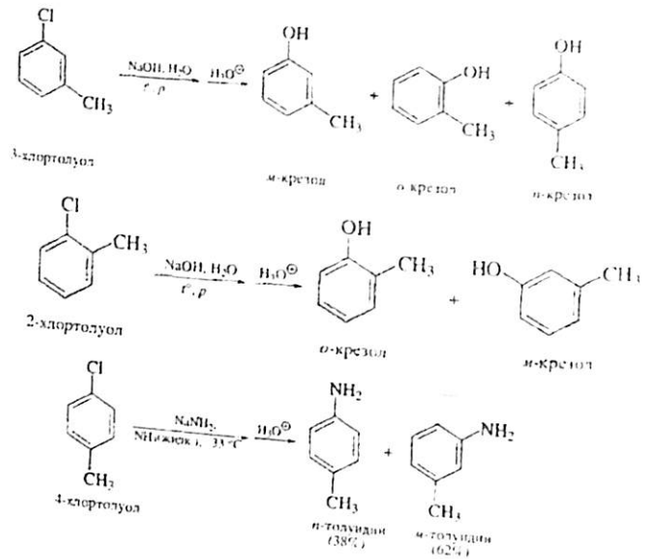
Ар шароити муайян σ-комплекси ҳосилшударо ҷудо карда омӯхтан ҳам мумкин аст. Масалан, Я. Мейзенгеймер чунин комплексро ҷудо карда сохти онроисбот кардааст (***комплекси Мейзенгеймер***).



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 сахт (вазнин) - бо маҳлули обии 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 изомер ҳосил мекунанд.

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



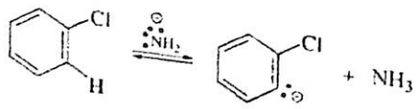


Ҷойивазкунии атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳои нофаъол аз зинаи ҷудошавӣ сар мешавад ва бо зинаи пайвастшай ба охир мерасад. Аз ин сабаб ин механизмро механизми ***ҷудошавӣ-пайвастшавӣ*** меноманд. Хусусияти махсуси он хосилшавии ***деҳидробензол (арин)***, ҳамчун пайвастаи мобайнӣ, мебошад.

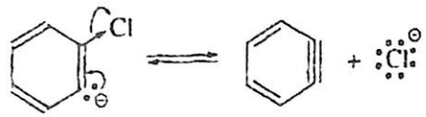
Механизми ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген дар ҳалогенаренҳои нофаъол.

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

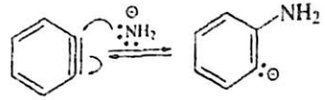
Зинаи 1- ҷудошавии протон аз молекулаи хлорбензол бо таъсири асос –амид-ион:



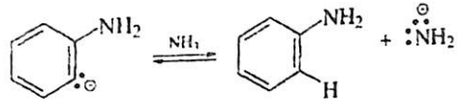
Зинаи 2- ҷудошавии хлорид-ион бо ҳосилшавии пайвастаи ноустувори мобайнӣ – деҳидробензол (бензин):



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

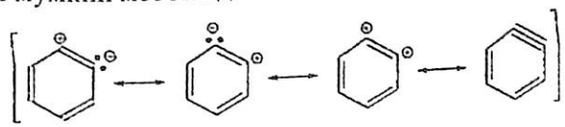


Зинаи 4- протононидани карбанионӣ ҳосилшуда ва ҳосилшавии анилин:



анилин

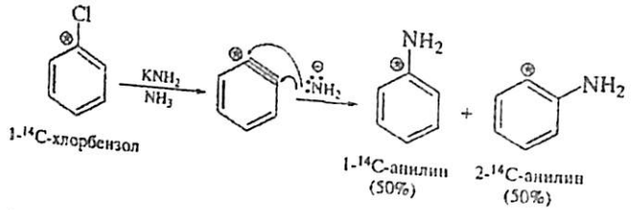
Структуран ***деҳидробензолро*** бо структураҳои резонансии зерин тасвир кардан мумкин мебошад:



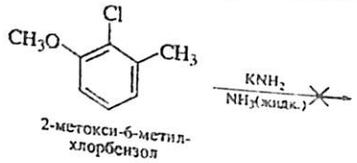
Ҳосилшавии пайвастаи ноустувори мобайнӣ – *деҳидробензол (бензин)*- ро ҳангоми реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген дар арилҳалогенидҳои нофаъол бо далелҳои зерин тасдиқ намудаанд:

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

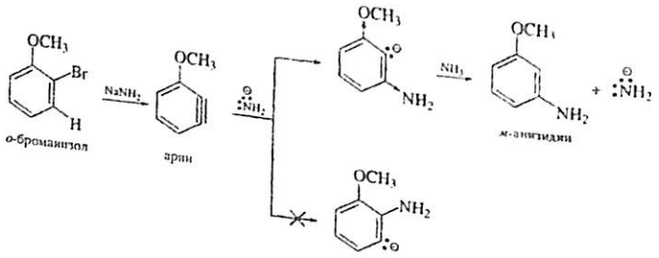
нуклеофил бо эҳтимолияти якхела метавонад аз ду тарафи банди сечандаи *деҳидробензол (бензин)* пайваст шавад.



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



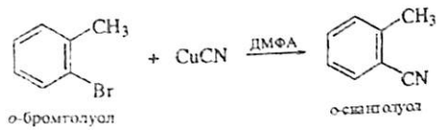
3. *о*-Броманизол ҳангоми боа миди натрий ба реаксия рафтан *м*-анизидин ҳосил мекунад.



Ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалоген бо иштироки катализатори мис. Рексияи ҷойивазкунии нуклеофилии ҳалоген бо иштироки намакҳо мис (I) ва миси металлӣ, 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 (150-250^0 С) ва дар муҳити пиридин, хинолин ё диметилсулфат мегузаронанд.



Гумон меравад, ки механизми ин реаксия ҳосилшавии пайвастаи мисорганикиро дарбар мегирад:

$$Ar–Br + Cu(I) \rightarrow Ar–Cu–Br$$

$$Ar–Cu–Br + CN^{\ominus} \rightarrow Ar–CN + Cu(I) + Br^{\ominus}$$

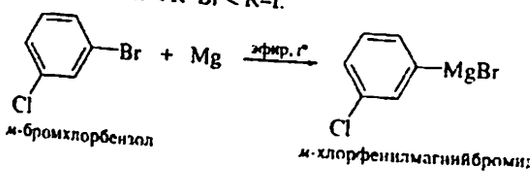
Ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ дар синтези ҳосилаҳои карбоҳидрогенҳои ароматӣ низ васеъ истифода бурда мешаванд. Масалан, яке аз чунин синтезҳо ***реаксияи Улман*** (1901) – конденсатсияи ҳалогенаренҳо бо таъсири хокаи мис мебошад. Ин реаксия низ дар ҳарорати баланд (100 - 350^0 С) мегузарад. Ба сифати ҳалкунанда толуол, диметилформамид, нитробензол истифода мешавад ё бе иштироки ҳалкунанда мегузаронанд.

$$Ar–X + Ar'–X \xrightarrow[t^o]{Cu} Ar–Ar' \qquad X = Br, Cl ё I$$

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

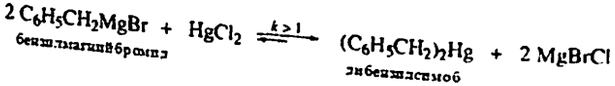
Қобилияти реаксионии ҳалогенҳосилаҳо дар реаксияи Гриняр дар қатори зерин зиёд мешаванд:

R–F < R–Cl < R–Br < R–I.



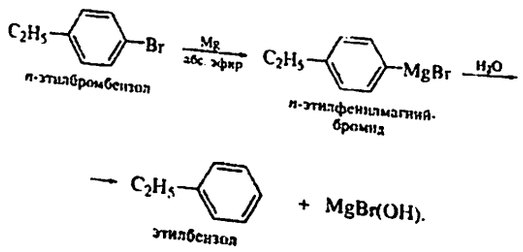
м-бромхлорбензол — м-хлорфенилмагнийбромид

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



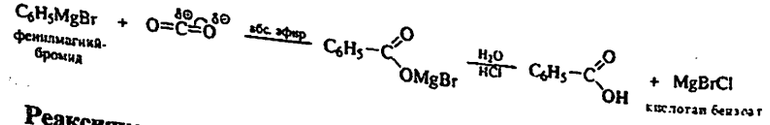
бензилмагнийбромид — дибензилсимоб

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



п-этилбромбензол — п-этилфенилмагний-бромид — этилбензол

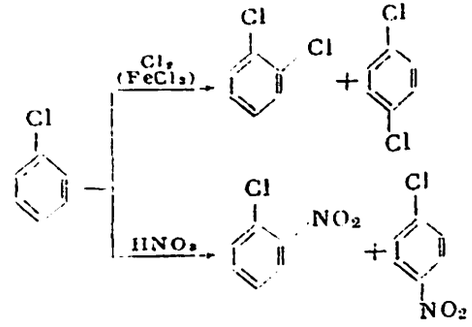
Реаксияи дуоксиди карбон бо реагенти Гриняр яке аз усулҳои синтези кислотаҳо карбон мебошад.



фенилмагний-бромид — кислотаи бензоат

Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ бо ҳалогенаренҳо. Ҳалогенҳо тамоюдиҳандаҳои гурӯҳи якум –орто- ва пара-тамоюлдиҳада

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



5.4. Нақши ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ дар муҳити зист

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

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

$CFCl_3$
фтортрихлорметан
(хладон-11)

CF_2Cl_2
дифтордихлорметан
(хладон-12)

Ин пайвастҳо бо номи «хладонҳо» маълум мебошанд. Онҳо заҳарнок ё даргиранда нестанд. Онҳоро ба сифати хладоагентҳо 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

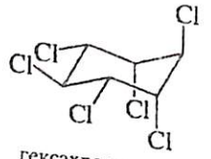
стратосфера мерасанд. Дар стратосфера бо таъсири нурҳои -УБ (ултра бунафш) фторхлоркарбонҳо ба диссотсиатсияи ҳомолитикӣ дучор мешаванд:

$$CCl_3F \rightarrow \dot{C}Cl_2F + \dot{C}l.$$

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

$$\dot{C}l + O_3 \rightarrow ClO + O_2.$$

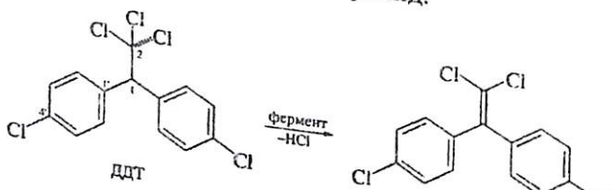
Масъалаҳои зиёди муҳити зист ба истифодабарии ҳалоген-ҳосилаҳои бензол ва ҳосилаҳои он ввобастагӣ доранд. Масалан, ҳангоми дар таҳти рӯшноии ултра бунафш-УБ халогенонидани бензол ҳексахлорсиклоҳексан (*ҳексахлоран*) ҳосил мешаад, ки онро солҳо зиёд ба сифати



гексахлорциклогексан
(гексахлоран, γ-изомер)

Дар солҳои охир истифодабарии ҳексаҳлоранро маън кардаанд. Вай дар шароити физиологӣ устувор ва ниҳоят заҳарнок мебошад, қобиляти дар организм ҷамъ шуданро дорад, ки зарари зид дорад.

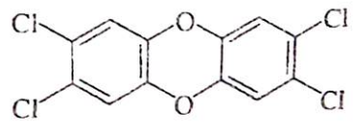
Айнан бо ҳамин сабабҳо истифодабарии 1,1-ди(4¹-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан (ДДТ) низ маън карда шудааст. Онро аз хлорбензол ва трихлоратсеталдеҳид (хлорал) ҳосил мекунанд.



ДДТ

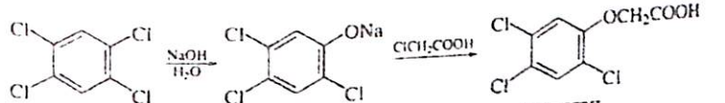
метаболит

Ба ин қатор пайвастаҳо инчунин *диоксин* низ дохил мешавад.



диоксин

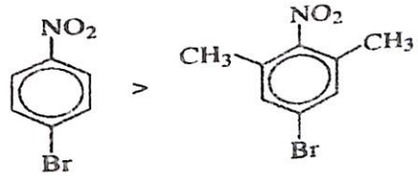
Ин номи триалии 2, 3, 7, 8 – тетрахлор - *n*- диоксин мебошад. ***Кислотаи «2, 4, 5 - три-хлорфеноксиатсетат» (2, 4, 5 - T),*** ки ҳербисиди кавӣ мебошад амрикоиҳо дар ҷанги Ветнам бо номи ***«agent orange»*** истифода бурдаанд.



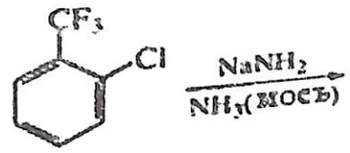
кислотаи
«2,4,5-трихлорфеноксиатсетат»(2,4,5-T)

Машқҳо барои ҳалли мустаъқилона

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

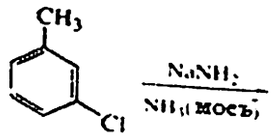


2. Реаксияи зеринро ба охир расонед ва механизми онро пешниҳод намоед.

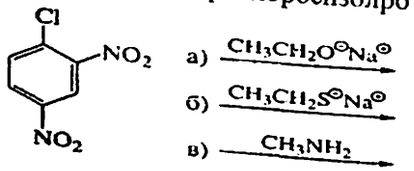


3. Ҳангоми реаксияи 2-бром-1,3-диметилбензол бо амиди натрий дар аммиаки моеъ ҷойивазкунии атоми хлор муоҳида намешавад. Ин натиҷаро шарҳ диҳед.

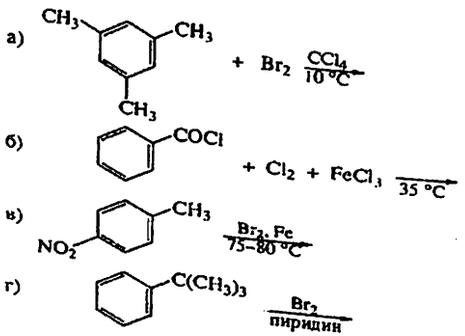
4. Реаксияро ба охир расонед



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

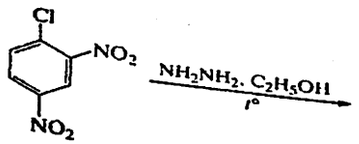


6. Реаксияҳои зеринро ба охир расонад. Маҳсулоти онҳоро номбар кунед.

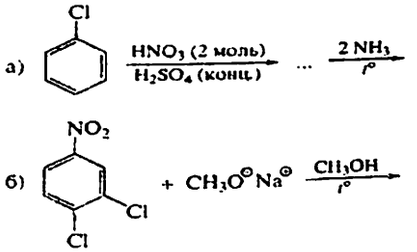


7. Усули аз толуол ҳосил кардани *м*- бромтолуолро пешниҳод намоед.

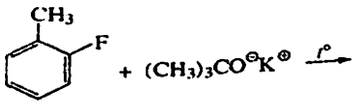
8. Реаксияи зеринро ба охир расонад. Маҳсулоти онро номбар кунед.



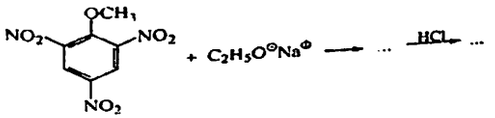
9. Реаксияҳои зеринро ба охир расонад. Маҳсулоти онҳоро номбар кунед.



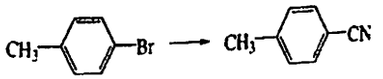
10. Реаксияи зеринро ба охир расонад. Маҳсулоти онро номбар кунед. Механизми реаксияро пешниҳод намоед. Дар назар доред, ки дар ин реаксия як маҳсулот ҳосил мешавад.



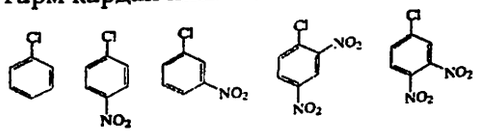
11. Реаксияҳои зеринро ба охир расонад.



12. Шароити амалӣ гардонидани табдилоти зеринро нишон диҳед.



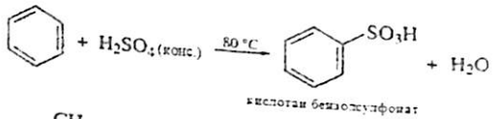
13. Қобилияти реаксионии субстратҳои зеринро бо маҳлули обии 10% NaOH ҳангоми гарм кардан нишон диҳед.



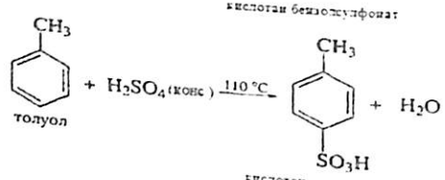
БОБИ 6.

СУЛФОКИСЛОТАҲОИ АРОМАТӢ

Дар шароити лабораторӣ сулфонидани субстрати ароматиро бо таъсири кислотаи консентрононидаи сулфат ё олеум бо дар ҳарорати 40-50 ^{0}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.



кислотаи бензолсулфонат

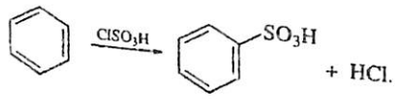


толуол

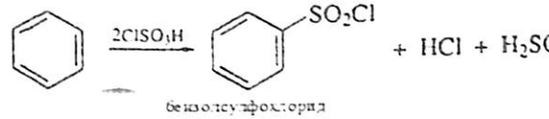
кислотаи *п*-толуолсулфонат

Агар реаксияи сулфонидани пайвастаҳои ароматиро бо анҳидриди кислотаи сулфат (SO_3) гузаронем, аз баргардандагии он халос мешавем. Анҳидридро (SO_3) дар намуди озод, дар намуди маҳлули моноҳидрат (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.



бензолсулфохлорид

Усули дигари ҳосил кардани арилсулфокислотаҳо ин оксид кардани тиолҳо, сулфидҳо, ксантоҳенатҳо, тиосианатҳо ва гайра мебошад. Ба сифати оксидкунандаҳо аз HNO_3, H_2O_2 оксидҳои нитроген, пероксикислотаҳо $KMnO_4$, O_3, O_2 истифода мебаранд, масалан:

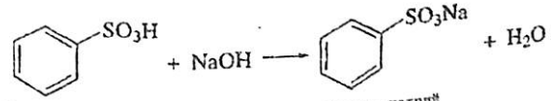
$$n\text{-}CH_3C_6H_4SH \xrightarrow{KOH,\ O_2,\ ДМФА} n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2OH$$

$$(o\text{-}NH_2C_6H_4S)_2 \xrightarrow{H_2O_2,\ H_2SO_4} o\text{-}NH_2C_6H_4SO_2OH$$

6.1. Хосиятҳои химиявӣ.

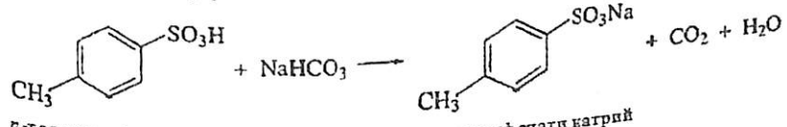
Хосияти кислотагии сулфокислотаҳо. Сулфокислотаҳо - ниҳоят кислотаҳои қавӣ буда, дараҷаи кислотагии онҳо бо кислотаҳои минералӣ муқоисашаванда мебошад. Аз ин сабаб сулфокислотаҳоҳато ҳато бо асосҳои суст ҳам намак ҳосил мекунанд.

$$Ar{-}SO_3H + H_2O \rightleftharpoons Ar{-}SO_3^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$



бензолсулфокислота

бензолсулфонати натрий



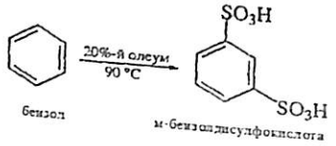
п-толуолсулфокислота

п-толуолсулфонати натрий

Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии бензолсулфокислотаҳо. Атоми сулфури сулфогурӯҳ дар ҳолати sp^3 ҳибридизатсия буда, дорои

геометряи тетраэдрӣ мебошад, яъне π-бандҳои сулфогурӯҳ бо ҳалқаи бензол, тавасути эффекти мезомерӣ алоқаманди надоранд.

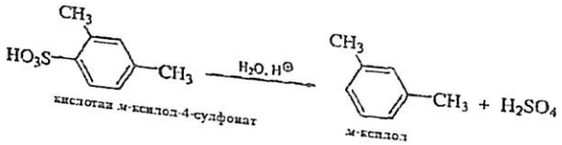
Сулфогурӯҳ электроаксептори қавӣ буда, эффекти –I (индуксисиӣ) зоҳир мекунад. Вай ба ҷонишинҳои гурӯҳи дуюм дохил шуда, тавасути эффекти –I (индуксионӣ) зичии электронҳоро дар ҳалқаи бензол кам мекунад ва бо ҳамин васила қобилияти реаксионии ҳалқаи бензолро суст менамояд. Дар натиҷа реагентҳои электрофилӣ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



бензол м-бензолдисулфокислота

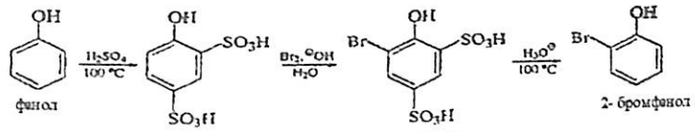
Бинобар ин реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ бо бензолсулфокислотаҳо суст мегузарад, дар натиҷаи реаксия *мета*-изомер ҳосил мешавад. Аз ҳамин сабаб ворид кардани гурӯҳи дуюми сулфон ба ҳалқаи бензол бо душворӣ мегузарад.

Ҳангоми сулфокислотаҳои ароматиро дар маҳлули обӣ гарм кардан (100-170^0 C) карбоҳидрогенҳои ароматӣ ҳосил мешаванд, яъне реаксияи десулфонидан мегузарад.



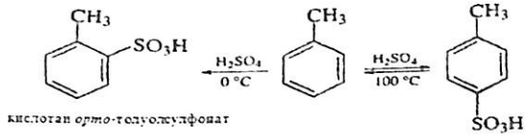
кислотаи м-ксилол-4-сулфонат м-ксилол

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



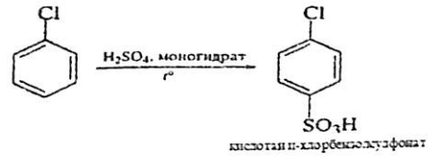
фенол кислотаи фенол-2,4-дисулфонат кислотаи 6-бромфенол-2,4-дисулфонат 2- бромфенол

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



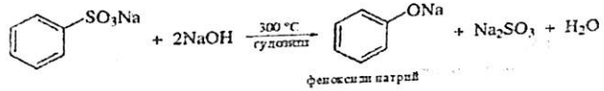
кислотаи *орто*-толуолсулфонат кислота *пара*-толуолсулфонат

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



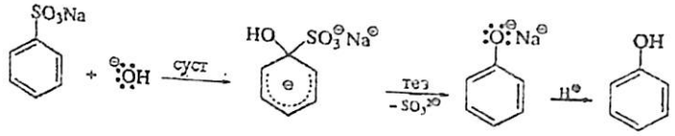
кислотаи п-хлорбензолсулфонат

Реаксияи бензолсулфонатҳо бо ишқорҳо. Ҳангоми намакҳои- Na кислотаи бензолсулфонатро ишқори хушк гудохан феноксиди натрий ҳосил мешавад.



феноксиди натрий

Ин реаксияро *реаксияи гудозиши ишқорӣ* меноманд. Вай тавасути механизми S_NAr гузашта, дар давраи гузариш σ-комплекси манфи заряднок ҳосил мекунад.

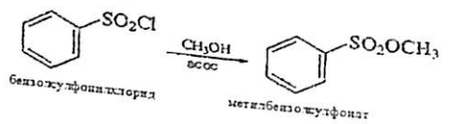


Ҳосилаҳои сулфокислотаҳо. Сулфокислотаҳо мисли кислотаҳои карбон, дар асоси гурӯҳи функсионалиашон ҳосилаҳои дахлдор ҳосил мекунанд. Дар байни онҳо муҳимтаринашон хлоранҳидридҳо, эфирҳо ва амидҳо мебошанд.

Сулфонилхлоридҳо. Хлоранҳидриди сулфокислотаҳоро *сулфонилхлоридҳо* ё *сулфохлоридҳо* меноманд. Онҳоро аз сулфокислотаҳо ё намакҳои онҳо бо таъсири хлориди фосфор (V) ҳосил мекунанд.

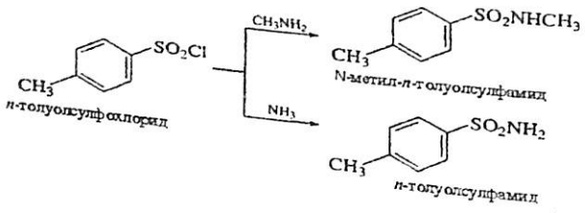
$$ArSO_3H + PCl_5 \longrightarrow ArSO_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

Сулфонилхлоридҳоро барои ҳосил кардани дигар ҳосилаҳои сулфокислотаҳо, асосан онҳое, ки бевосита аз худи сулфокислотаҳо ҳосил карданашон душвор аст, истифода мебаранд. Масалан, сулфонилхлоридҳо бо спиртҳо ва фенолҳо ба реаксия рафта, эфирҳои мураккабӣ сулфокислотаҳоро ҳосил мекунанд.



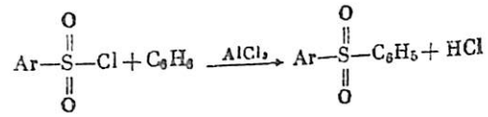
Бензолсулфонилхлорид — Метилбензолсулфонат

Бо аммиак сулфонилхлоридҳо амид ҳосил мекунанд.

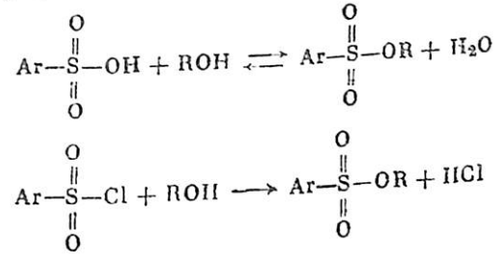


п-Толуолсулфохлорид — N-метил-*п*-толуолсулфамид — *п*-Толуолсулфамид

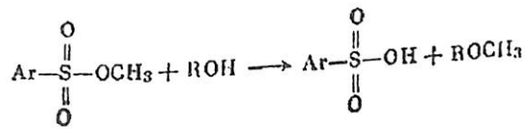
Хлоранҳидриди сулфокислотаҳо дар иштироки хлориди алюминий бо карбоҳидрогенҳои ароматӣ ба реаксия рафта *сулфонҳо* ҳосил мекунанд.



Эфирҳои мураккаби сулфокислотаҳо. Эфирҳои мураккаби сулфокислотаҳоро бо реаксияи этерификатсия ё бо таъсири хлоранҳидриди сулфокислотаҳо бо спиртҳо ҳосил мекунанд.



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

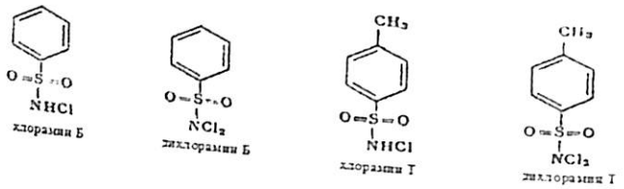


Дар ин ҷо ROH метавонад спирт, фенол, кислотаи карбон бошад. Бо инусул аминҳоро ҳам алкилонидан мумкин мебошад.

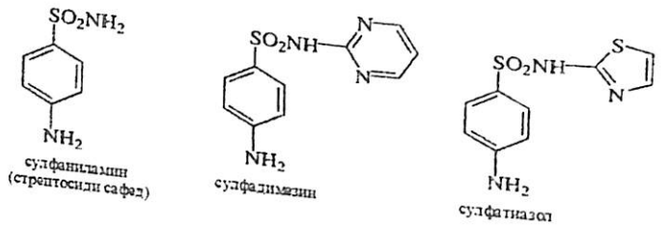
Сулфамидҳо. Амиди сулфокислотаҳо, ки онҳоро ***сулфонамид***, ё ***сулфамид*** меноманд, NH-кислотаҳои қавӣ мебошанд ва дар маҳлули обии ишқорҳо бо осонӣ ҳал мешаван.

$$Ar{-}SO_2NH_2 + NaOH \rightleftharpoons ArSO_2NH^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O$$

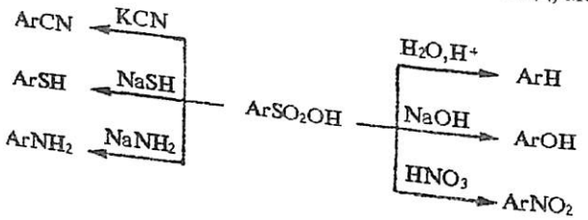
Амиди сулфокислотаҳо пайвастаҳои нейтралӣ мебошанд. Ҳангоми хлоронидан амиди сулфокислотаҳо як ё ҳарду атоми ҳидрогени аминогуруҳро бо хлор иваз мекунанд. Моддаҳои дар ин реаксияҳо ҳосилшударо *хлораминҳо* меноманд, ки онҳо хидролиз шуда HOCl ва сулфамиди авваларо ҳосил мекунанд. Онҳо дорои хосияти баланди дезинфексионӣ мебошанд.



Амидҳои сулфокислотаҳо ($4\text{-}NH_2C_6H_4SO_2OH$) дар тиб аҳамияти калон доранд. Дар таҷриба гурӯҳи калони доруворихо бо номи *маодҳои сулфамидӣ* маълум мебошанд, асоси онҳоо бензолсулфамид ташкил медиҳад. Баъзе аз он маводҳо дар поён оварда шудаанд.



Барои сулфокислотаҳои ароматӣ реаксияҳои ҷойивазкунии сулфогурӯҳ бо дигар гурӯҳҳои функсионалӣ хос мбошанд, мсалан:



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

Истилоҳоти асосӣ

Брозилатҳо- эфирҳои *п*-бромбензолсулфокислота, ки формулаи умумиашон $n\text{-}BrC_6H_4SO_2OR$ мебошад.

Мезилатҳо- эфирҳои метансулфокислота, ки формулаи умумиашон
CH_3SO_2OR мебошад.

Маводҳои сулфамидӣ- амиди сулфокислотаҳое, ки дар онҳоатоми нитрогени амидӣ бо боқимондаи ҳетеросиклӣ пайваст мебошад.

Трифлатҳо- эфирҳои трифторметансулфокислота, ки формулаи умумиашон CF_3SO_2OR мебошад.

Тозилатҳо- эфирҳои *п*-толилсулфокислота, ки формулаи умумиашон $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2OR$ мебошад.

Машқҳо ва масъалаҳо барои ҳалли мустаъқилона

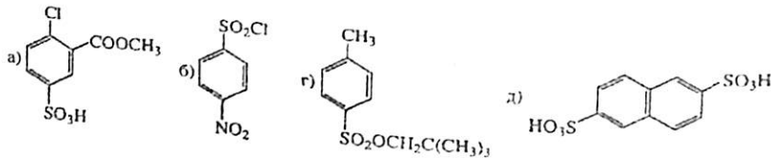
1. Пайвастаҳо зеринро бо тартиби зиёдшавии дараҷаи кислотагиашон ҷо ба ҷо гузоред ва онро шарҳ диҳед.

$(CF_3)_3COH$, $(CH_3)_3COH$, CH_3SO_3H, CF_3SO_3H,

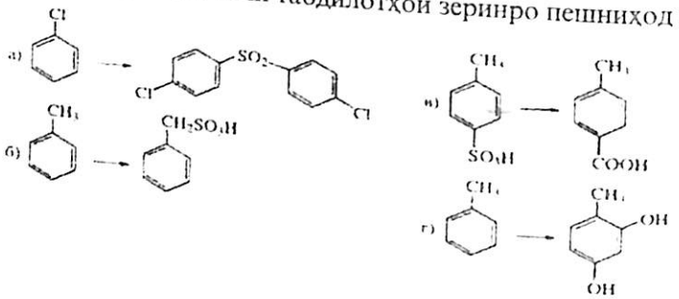
2. Барои синтези ҳосилаҳои бензол баъзан мувақатан сулфогурӯҳро ҷой карда баъд онро ҷудо мекунанд. Бо истифода аз ҳамин усул табдилотҳои зеринро гузаронед.

а) бензол → *о*-бромтолуол;
б) резорсин →2-нитрорезорси
в) фенол → 2-бромфенол

3. Пайвастаҳои зеринро бо номенклатураи ИЮПАК номгузорӣ намоед.



4. Усулҳои препаративии табдилотҳои зеринро пешниҳод намоед.



БОБИ 7.

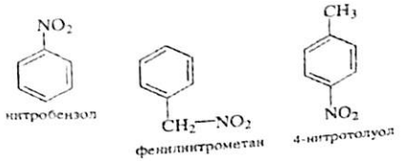
НИТРОПАЙВАСТАҲОИ АРОМАТӢ

Ҳосилаҳои карбоҳидрогенҳои ароматӣ, ки дар молекулаашон як ё якчанд атоми ҳидроген бо нитрогурӯҳ иваз шудаанд, ***нитропайвастаҳои ароматӣ*** номида мешаванд. Нитроҳосилаҳои қатори бензолро ба ду гурӯҳ чудо кардан мумкин мебошад, ки онҳо аз ҳамдигар бо хосиятҳои худ фарқ мекунанд:

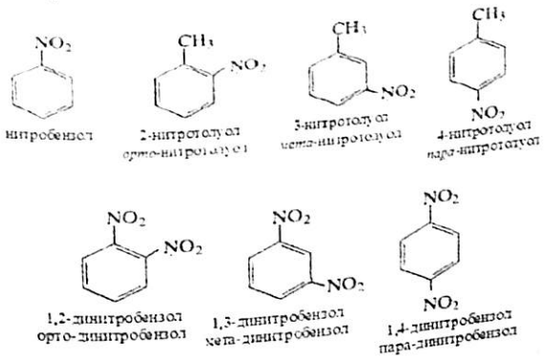
1. Нитроҳосилаҳое, ки нитрогурӯҳашон дар ҳалқаи бензол мебошад;

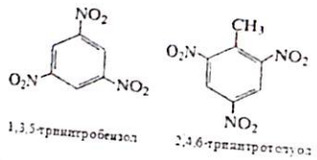
2. нитроҳосилаҳое, ки нитрогурӯҳашон дар занҷири паҳлӯӣ ҷойгирмебошад.

Номенклатура. Номи нитропайвастаҳои ароматӣ аз номи карбоҳидроген ва пешванди ***нитро-*** хосил мешаванд.



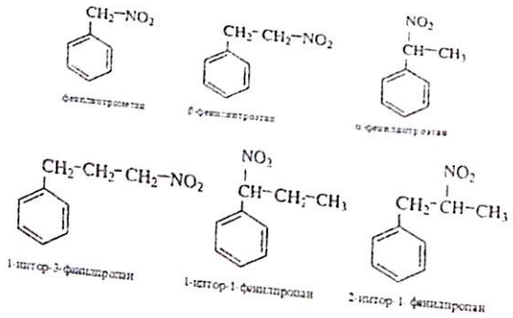
Муҳимтарин нитроҳосилаҳои ароматие, ки нитрогурӯҳашон дар ҳалқаи бензол ҷойгир мебошад:





1,3,5-тринитробензол 2,3,6-тринитротолуол

Нитроҳосилаҳое, ки нитрогурӯҳашон дар занҷири паҳлӯгӣ ҷойгир мебошад:



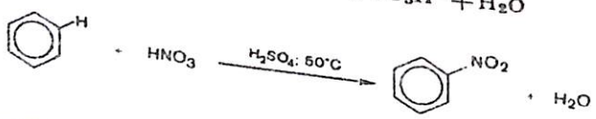
фенилнитрометан β-фенилнитроэтан α-фенилнитроэтан

1-нитро-3-фенилпропан 1-нитро-1-фенилпропан 2-нитро-1-фенилпропан

7.1. Усулҳои ҳосил кардан.

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

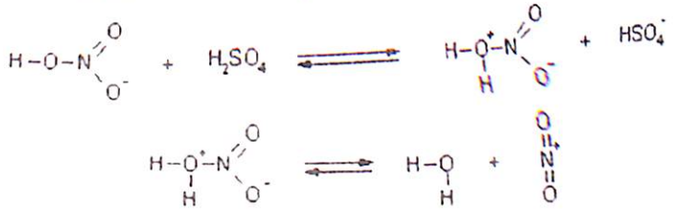




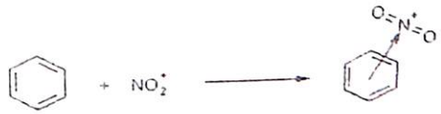
Механизми реаксия чор зинаро дарбар мегирад: зинаи аввал ин ҳосилшавии катиони нитроний; зинаи дуюм ҳосилшавии π-комплекс, зинаи сеюм ҳосилшавии σ-комплекс, зинаи чорум ҷудошавии протон ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксия мебошад.

Зинаҳои асосии механизми реаксияи нитрононидан:

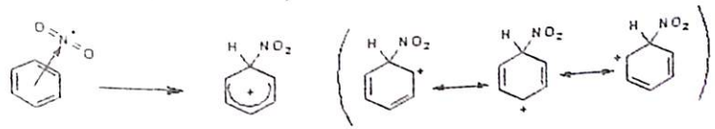
-ҳосилшавии электрофил- катиони нитроний;



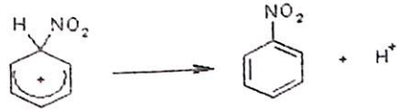
-ҳосилшавии π-комплекс;



-ҳосилшавии σ-комплекс;

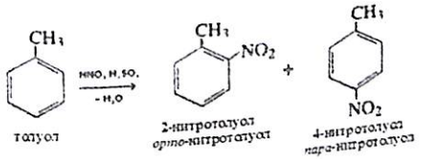


-ҷудошавии протон.



Дар ин ҷо агенти электрофилии нитронанда катиони нитроний мебошад. Бо худи кислотаи консентронидаи нитрат, реаксия ниҳоят суст мегузарад, аз ҷониби дигар кислотаи консентронидаи нитрат оксидкунандаи кавӣ буда, равандҳои оксидшавиро низ ба вуҷуд меорад.

Ҳосилаҳои бензоле, ки ҷонишинҳои электронодонорӣ доранд, бо агентҳои нитрононандаи нисбатан суст (омехтаи HNO_3 + CH_3COOH, атсетилнитрат CH_3COONO_2, HNO_3 обнок) нитронида мешаванд.



толуол 2-нитротолуол *орто*-нитротолуол 4-нитротолуол *пара*-нитротолуол

Агар ба толуол бо кислотаи нитрати обнок, дар ҳарорати баланд (100-150 ^{0}C) таъсир намоем, реаксияи электрофилӣ қатъ мегардад ва гурӯҳи метилии ҳалқаи бензол ба таври ҳомолитикӣ (реаксияи Коновалов)

$$C_6H_5CH_3 + {}^{\bullet}NO_2 \rightarrow C_6H_5CH_2^{\bullet} + HNO_2$$

$$C_6H_5CH_2^{\bullet} + HONO_2 \rightarrow C_6H_5CH_2NO_2 + HO^{\bullet}$$

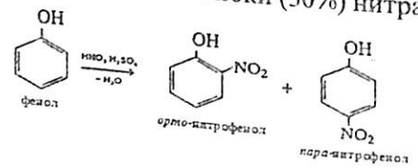
$$C_6H_5CH_3 + HO^{\bullet} \rightarrow C_6H_5CH_2^{\bullet} + H_2O$$

Дар чунин шароит ҳомологҳои бензоле, ки радикали дарозтар доранд, мисли толуол α-нитропайвата ҳосил мекунанд.

α-Нитротолуолро аз хлориди бензил бо таъсири нитрити натрий низ ҳосил мекунанд.

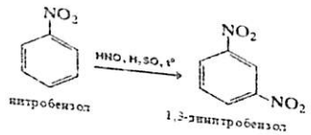
$$C_6H_5CH_2Cl + NaNO_2 \rightarrow C_6H_5CH_2NO_2 + NaCl$$

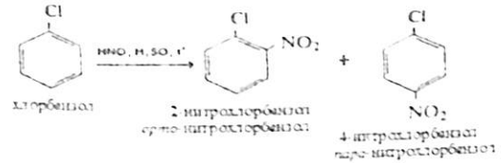
Барои ҳосил кардани мононитрофенолҳо реаксияи нитронидани фенолро бе гармкунӣ, бо кислотаи обноки (30%) нитрат мегузаронанд.



Ҳосилаҳои бензоле, ки ҷонишинҳои электроноаксепторӣ доранд, дар ҳолати душвортар, бо омехтаи нитрононанда (омехтаи HNO_3 + H_2SO_4) нитронида мешаванд.

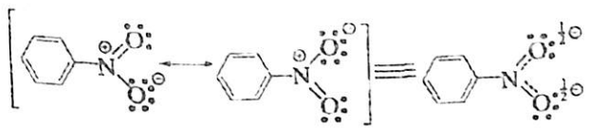
Дар поён реаксияҳои нитрононидани нитробензол ва хлорбензол оварда шудаанд:



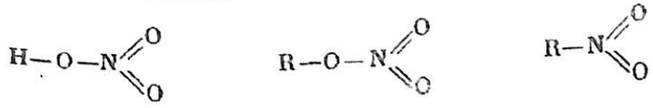


Сохти нитробензол. Нитрогурӯҳ яке аз электроноаксепторҳои қавӣ мебошад. Чунин таъсиррасонӣ аз ҳисоби эффекти индуксионии манфӣ (-I-эффект) ва эффекти мезомерии манфӣ (-M-эффект – π,π-алоқамандӣ) ба вуҷуд меояд. Зичии электронҳо аз ҳалқаи бензол ба тарафи нитрогурӯҳ кашида шудаанд. Ҳарду атоми оксигенҳои нитрогурӯҳ аз атоми нитроген дар якхел масофа (0,122 нм) ҷойгир мебошанд, кунҷи C-N-O ба 120^0 баробар аст. Дар мавриде, ки дарозии банди якчандаи 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:

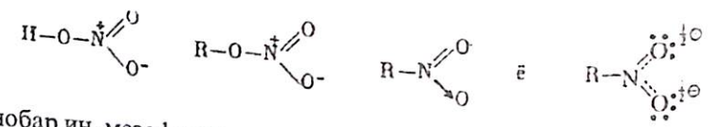


Мудати дароз олимон барои кислотаи нитрат, нитратҳо ва нитропайвастаҳо аз формулаҳое истифода мебурданд, ки дар онҳо атоми нитроген панҷковалента мебошад:

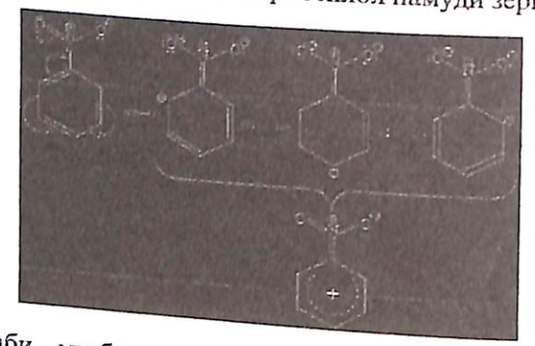


Чунин ифода кардан нодуруст мебошад, чун ки нитроген ҳамчун элементи даври дуюм метавонад, дар атрофии худ фақат ҳашт электронҳои беруна дошта бошад. Ҳол он ки ба панҷ банди ковалентӣ

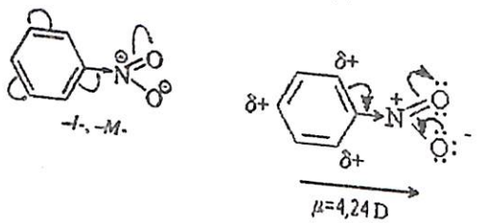
даҳ электрон мувофиқат мекунад. Бинобар ин тасвири дурусти формулаи ин пайвастаҳо чунин мебошад:



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-***ҳолатҳои ҳалқаи бензол ниҳоят кам мешавад. Аз ин сабаб нитрогурӯҳ ба қатори ҷонишинҳои гурӯҳи дуюм шомил буда ***электроноаксептор*** ва ***орто-*** ва ***пара-*** тамоюлдиҳанда ***орто-*** ва ***пара-*** мебошад.



7.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Нитробензол моеъи зардчатоби равганин мебошад, бӯи бодоми талхро дорад, дар об ҳалнашаванда буда, дар ҳалкунандаои органикӣ

нагз ҳал мешавад. Ин пайвастаҳо бӯи хоси бодоми талхро доранд, заҳрнок мебошан.

Ҷадвали 5

Хосиятҳои физикии нитропайвастаҳои ароматӣ

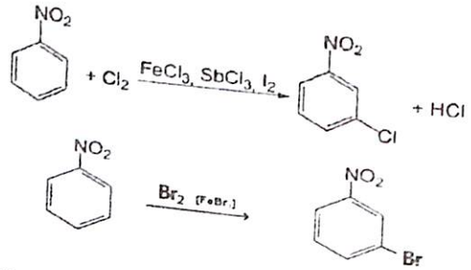
Формула	Ном	Хар. гул.	Хар. ҷӯш. °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Мом. эполӣ D
$C_6H_5NO_2$:	Нитробензол	5,7	210,9	1,2030	1,5529	3,9
$C_6H_4(NO_2)_2$:	Динитробензол					
	о-, е 1,2-	118	319	1,565 (17 °С)	-	5,98
	м-, е 1,3-	89,5	302,8	1,571 (0 °С)	-	3,78
	п-, е 1,4-	173,5	299	1,625	-	0,00
$C_6H_3(NO_2)_3$:	Тринитробензол					
	1,3,5-	61,0	-	1,688	-	-
	1,2,3-	127,5	-	-	-	0,8
	1,2,4	61,0	-	1,733 (16 °С)	-	-
$CH_3C_6H_4NO_2$:	Нитротолуол					
	о-, е 1,2-	-41 (β-форма) -10,6 (α-форма)	222,3	1,1630	1,5474	3,69; 4,22
	м-, е 1,3-	+15,5	231,0	1,1571	1,5475	4,17
	п-, е 1,4-	51,3	238,0	1,1286	1,5346	4,44
$CH_3C_6H_3(NO_2)_2$:	2,4-динитротолуол	70,5	300	1,521 (15 °С)	1,662	4,33 (26 °С)
$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$:	2,4,6-тринитротолуол	80,7	240	1,654	-	1,15 (25 °С)
$ClC_6H_4NO_2$:	Нитрохлорбензол		(тарзиш)			
	о-, е 1,2-	32,5	245,7	1,368 (22 °С)	-	4,33
	м-, е 1,3-	44,4	235,5	1,534	-	3,40
	п-, е 1,4-	83,5	242	1,520 (15 °С)	-	2,57
$BrC_6H_4NO_2$:	Нитробромбензол					
	о-, е 1,2-	42,0	261	1,6245 (80 °С)	-	4,20
	м-, е 1,3-	56,0	256,5	1,7036	1,5979	3,41
	п-, е 1,4-	127,0	256,0	1,9534 (22 °С)	-	2,65
$IC_6H_4NO_2$:	Нитройодбензол					
	о-, е 1,2-	49,4	290,0	1,810 (16 °С)	-	3,92 (22 °С)
	м-, е 1,3-	36,0	280,0	1,804 (16 °С)	-	3,43 (22 °С)
	п-, е 1,4-	171,5	288,1	1,809 (15 °С)	-	3,04 (22 °С)

7.3. Хосиятҳои химиявӣ.

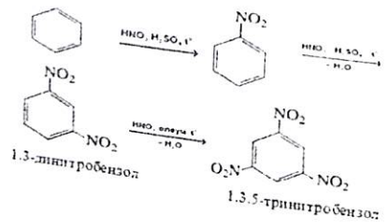
Барии нитропайвастаҳои бензол, асосан ду навъи реаксияҳо хос мебошанд, реаксияҳое ки бо ҳалқаи бензол мегузаранд ва реаксияҳое ки бо нитрогурӯҳ мегузаранд. Барои ҳалқаи бензол асосан, реаксияҳои ҷойивазкунӣ хос мебошанд ва муҳимтарини онҳо реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ мебошанд.

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

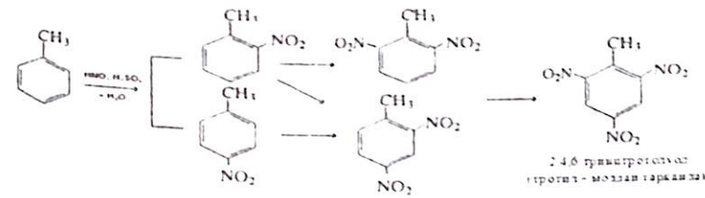
Ҳалогенонидани нитробензол бо душворӣ мегузарад, дар саноат хлоронидани нитробензолро бо усули каталитикӣ дар ҳарорати баланд мегузаронанд. Ба сифати катализатор аз $FeCl_3$ ё $SbCl_3$ истифода мебаранд.



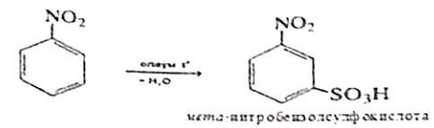
Нитронидани нитробензол. Нитропайвастаҳоеро, ки дар онҳо нитрогурӯҳ бо радикали ароматӣ пайваст мебошад, онҳоро ҳангоми нитрононидан бо маҳлули кислотаи консентронидаи нитрат ва кислотаи консентронидаи сулфат, ки «омехтаи нитрононда» меноманд, ҳосил мекунанд. Реаксия бо механизми ҷойивазкунии электрофилӣ (S_E), мегузарад. Барои ҳосил кардани 1,3-динитробензол ҳарорати реаксияро то100^0 С зиёд кардан лозиммеояд. 1, 3, 5 -Тринитробензолро бошад, ҳангоми ҷӯшонидани омехтаи реаксионӣ ва ба ҷои кислотаи сулфат истифода бурдани олеум ҳосил мекунанд:



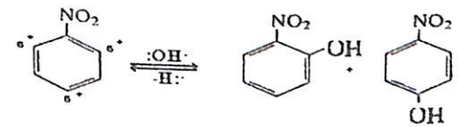
Реаксия нитронидани ҳомологҳои бензол бошанд, бо осонӣ дар шароити муқарарӣ мегузаранд. Масалан, толуол нисбат ба бензол 24 маротиба тезтар нитронида мешавад:



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 - 110^0 С мегузаронанд. Дар ин ҳолат маҳсулоти асосии реаксия *мета*-нитробензолсулфокислота (98%) мебошад.

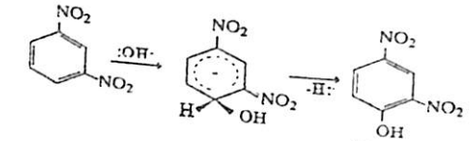


Реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилӣ. Дар реаксияҳои ҷойивазкунии нуклеофилӣ (S_N2 аром) нитрогурӯҳ нуклеофилро ба ***орто-*** а ***пара-*** ҳолатҳо мефиристонад. Масалан, ҳангоми гудохтани нитробензол бо ишкори калий (КОН) дар ҳрорати 100^0 С ***орто-*** ва ***пара***-нитрофенолҳо ҳосил мешаванд:

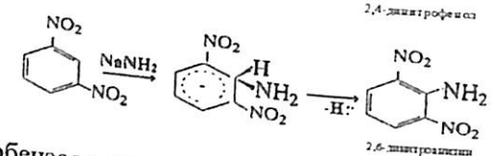


Мавҷуд будани ду ё се нитрогурӯҳ дар ҳалқаи бензол ҷойивазкунии нуклеофилиро осонтар мегардонанд, махсусан ҳангоми

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_2 ба амал меояд:

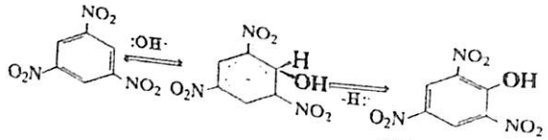


2,4-динитрофенол



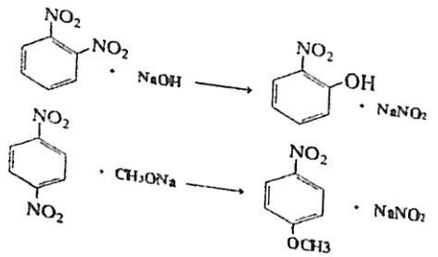
2,6-динитроанилин

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



2,4,6-тринитрофенол

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 нуклеофилӣ ҷойивазкунии яке аз нитрогукрӯҳҳо бо ҷудошавии нитрит-ион ба миён меояд:

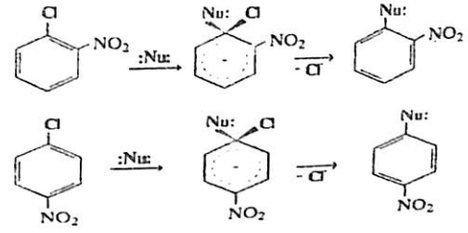


Ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген ва дигар гурӯҳҳо дар нитропайвастаҳои ароматӣ буда. Нитрогурӯҳи дар ҳалқаи бензол буда,

қобилияти ҷойивазкунии нуклеофилии атоми ҳалоген ва дигар гурӯҳҳое (-OH, -OR, $-NR_2$ ва ғайра)- ро, ки нисбат ба он дар ***орто-*** ва ***пара-*** ҳолатҳо ҷойгир мебошанд, зиёд мекунад.

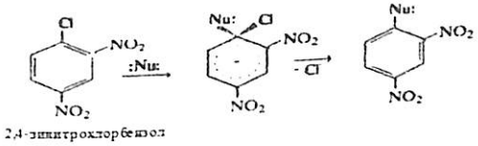
Дар ин реаксия нақши нитрогурӯҳ на танҳо дар ба вуҷуд овардани заряди мусбат дар атоми карбони бо гурӯҳи ивазшаванда пайваст буда, мебошад. Балки нитрогурӯҳ қобилияти делокализатсия кардани заряди манфиро низ дорад, ки бо ин васила **σ**-комплекси манфи зарядноки ҳосилшударо устувор мегардонад.

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



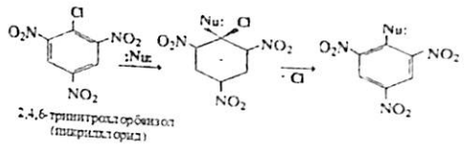
$:Nu:^- = OH^-, NH_2^-, I^-, {}^-OCH_3$

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:

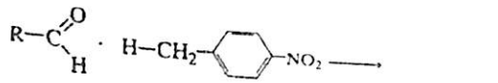


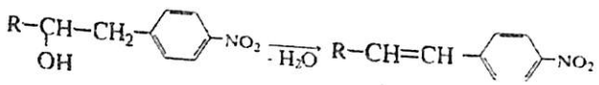
2,4-динитрохлорбензол

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



Реаксияи радикалҳои алкилии 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 α-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 алдегидҳо ба реаксияи конденсатсия дохил мешавад:

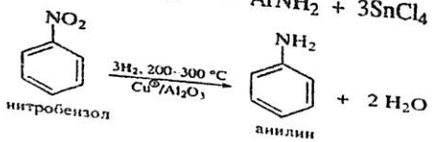


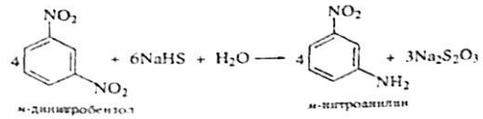


Реаксияи барқароркунии нитропайвастаҳо. Барқароркунии нитроаренҳо яке аз реаксияҳои маъмултарин мебошад. Ин реаксияро, аз он ҷумла, дар истеҳсолот ҳам, бо таъсири барқароркунандаҳои гуногун мегузаронанд: бо металлҳо ва намакҳои металлҳо дар иштироки кислотаҳо, бо ҳидроген дар шароити катализи ҳетерогенӣ,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

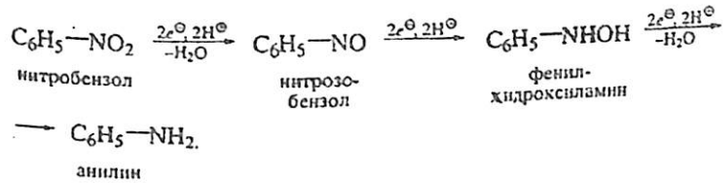
$$4ArNO_2 + 9Fe + 4H_2O \longrightarrow 4ArNH_2 + 3Fe_3O_4,$$

$$ArNO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl \longrightarrow ArNH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O,$$

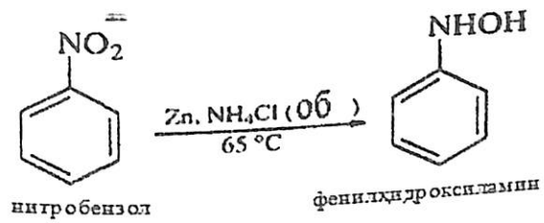




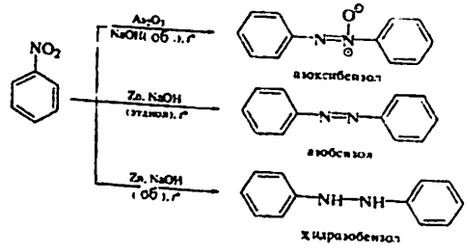
Дар ҳамаи реаксияҳо рааванди барқароркунии нитропайвастаҳо бо додани электрон аз барқароркунанда ба молекулаи нитропайвастагӣ сар мешаввад. Дар поён маҳсулотҳое, ки ҳангоми барқарор кардани нитробензол бо тарошаҳои металли руҳ дар муҳити нейтралӣ ва ё ишқорӣ ҳосил мешаванд, пайдарҳам оварда шудаанд.



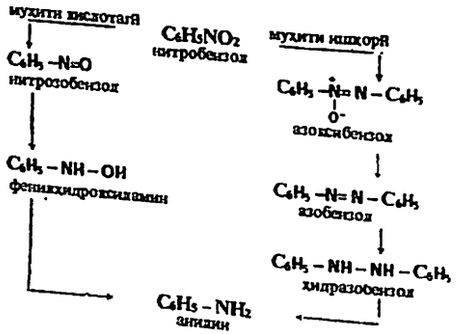
Бори аввал нитробензолро то анилин бо таъсири сулфиди аммоний соли 1842 олими рус Н.Н. Зинин барқарор карда буд. Ин реаксияи барқароркунии нитробензол бо номи ***реаксияи Зинин*** маълум аст. Дар муҳити нейтралӣ реаксияро дар зинаи ҳосилшавии фенилҳидроксиламин нигоҳ доштан мумкин мебошад.



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



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



Намояндаҳои муҳимтарини нитропайвастаҳои ароматӣ.

Нитробензол. Дар натиҷаи нитронидани бензол бо омехтаи нитронанда ҳосил мекунанд. Рангаш сабзи зардчатоб, ҳар. ҷӯш. 210,8⁰ С, дар об камҳалшаванда, дар ҳалкунандаҳои органикӣ ҳал мешавад. Дар истеҳсоли анилин, хинолин ва ҳамчун ҳалкунанда истифода мебаранд.

2,4,6-Тринитротолуол *(тротил)*. Ҳангоми нитронидани толуол ҳосил мекунанд.Моддаи кристаллии зардчатоб, ҳар. гуд. 80,8⁰ С, дар об ҳал намешавад, дар бензол ва атсетон ҳал мешавад. Ҳамчлун моддаи тарканда истифода мебаранд.

2,4,6-Тринитрофенол (кислотаи пикрат). Ҳангоми нитронидани фенол ҳосил мекунанд. Моддаи кристаллии зардчатоб, ҳар. гуд. 122⁰С, дар об ва ҳалкунандаҳои органикӣ, ҳал мешавад. Ҳамчлун моддаи

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

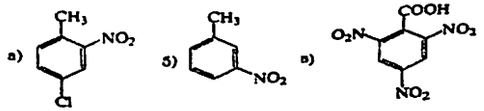
Мафҳумҳои асосӣ

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

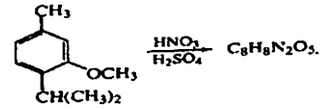
Нитропайвастаҳо- ҳосилаҳои карбоҳидрогенҳо, ки дар онҳо як ё якчанд атоми ҳидроген бо нитрогурӯҳ иаз шудаанд.

Машқҳо барои ҳалли мустақилона

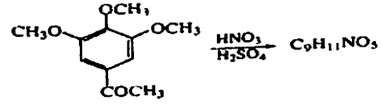
1. Пайвастаҳои зеринро бо номенклатураи ИЮПАК номгузори намоед.



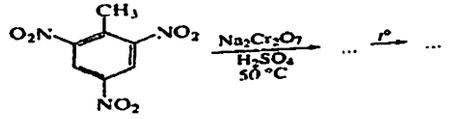
2. Сохти маҳсулоти реаксияро муайян намоед.



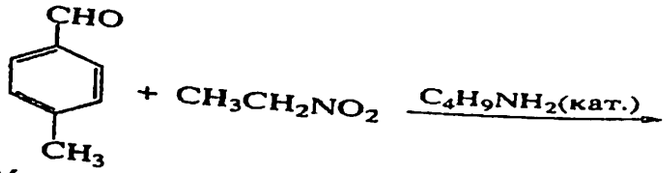
3. Сохти маҳсулоти реаксияро муайян намоед.



4. Табаддулоти зеринро ба охир расонед.



5. Табаддулоти зеринро ба охир расонед.



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

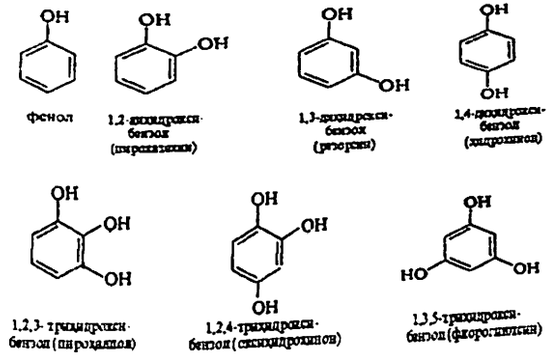
а) Zn, NaOH–EtOH;
б) Fe, NH_4Cl (об);
в) Zn, NaOH (об);
г) H_2/Pt;
д) $SnCl_2$, HCl;
е) As_2O_3, NaOH (об).

БОБИ 8.
ФЕНОЛҲО ВА СПИРТҲОИ АРОМАТӢ

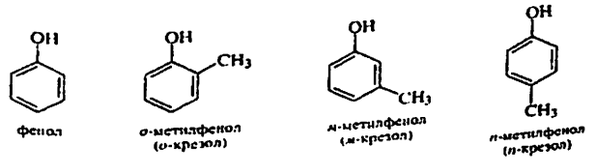
Карбоҳидрогенҳои ароматӣ монанди карбоҳидрогенҳои силсилаашон кушод пайвастаҳои ҳидроксилӣ ҳосил карда метавонанд.

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

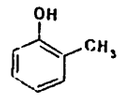
Класификатсия ва номенклатура. Номи таърихӣ «фенол» дар номенклатураи ИЮПАК низ қабул шудааст. Вобаста ба миқдори гурӯҳҳои ҳидроксил фенолҳо ***якатома, дуатома, сеатома ва бисёратома*** мешаванд. Дар поён мисоли онҳо оварда шудааст:



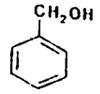
Дар толуол (метилбензол), агар гурӯҳи ҳидроксилро дар ҳалқаи бензол ҷойгир намоем фенолҳое ҳосил мешаванд, ки бо номи ***крезолҳо*** машҳуранд.



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



о-метилфенол
(о-крезол)



спирти бензил
(спирти ароматӣ)

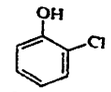


эфири содаи
метилфенил (анизол)

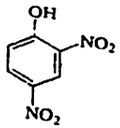
Карбоҳидрогенҳои ароматие, ки дар занҷири паҳлӯиашон гурӯҳи ҳидроксил доранд, спиртҳои ароматӣ номида мешаванд.

Спиртҳои ароматӣ бо бисёр хосиятҳои химиявии худ ба спиртҳои якатомаи сер монанд мебошанд.

Фенолҳое, ки сохти мураккаб доранд, ҳамчун ҳосилаҳои фенол хонда мешаванд.



2-хлорфенол
(о-хлорфенол)



2,4-динитрофенол

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:

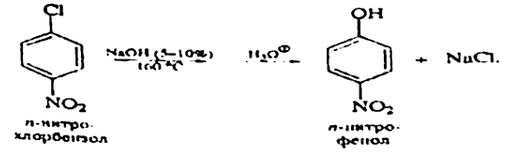
$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5OH$$

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

бензоли ҳалогенаренҳо ҷонишини электроакцепторӣ мавҷуд бошад, реаксия дар ҳарорати пасттар мегузарад

$$C_6H_5Cl \xrightarrow[350\ ^\circ C,\ p]{NaOH\ (5\text{-}10\%)} \xrightarrow{H_3O^\oplus} C_6H_5OH + NaCl.$$

хлорбензол — фенол

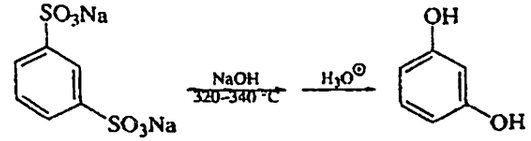


п-нитрохлорбензол — п-нитрофенол

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.

$$C_6H_5SO_3Na \xrightarrow[300\ ^\circ C]{2NaOH} C_6H_5O^\ominus Na^\oplus \xrightarrow{H_3O^\oplus} C_6H_5OH.$$

Реаксия бо мханизми ҷойивакунии нуклеофилии ароматӣ, яъне бо механизми пайвастшаию-ҷудошавӣ мегузарад. Бо ин усул фенолҳои бисёратомаро низ ҳосил мекунанд.



намаки ди –Na
м-бензолдисулфокислота — резорсин

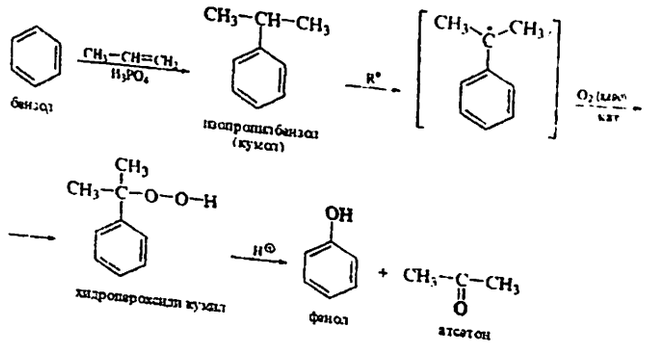
Оксидкунии изопропилбензол (методи кумолӣ). Ин усули арзонтарини аз бензол ҳосил кардани фенол мебошад. Бароибо ин усул ҳосил кардани фенол моддаҳои нисбатан арзонбаҳо - бензол ва пропилен истифода мешаванд. Аз тарафи дигар дар ин раванд моддаи муҳимми дигар - атсетон низ ҳосил мешавад. Дар замони ҳозира,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

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

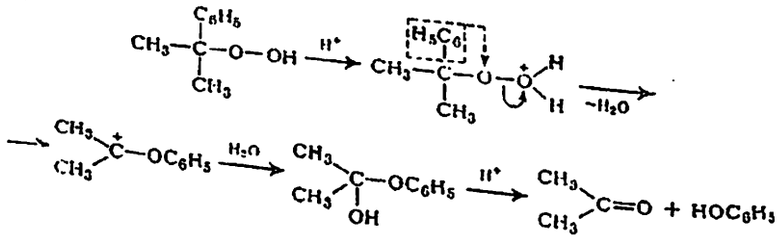
Усули кумолӣ яке аз усулҳои асосии истеҳсоли саноатии фенол ба ҳисоб меравад. Моддаи аввала дар ин раванд кумол мебошад, ки дар натиҷаи алкилонидани бензол бо пропилен ҳосил мекунанд. Оксидкунии кумолро бо оксигени ҳаво дар иштироки намакҳои кобалт мегузаронанд. Механизми реаксия радикалӣ мебошад. Реаксия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

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

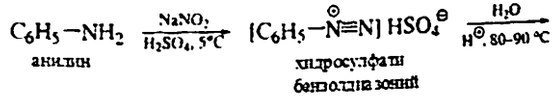
Ин равандро чунин тасвир кардан мумкин аст:

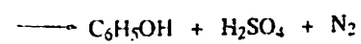


Механизми мубадалшавии ҳидропероксид ба фенол ва атсетон зинаҳои зеринро дарбар мегирад:



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





8.2.Хосиятҳои физикӣ.

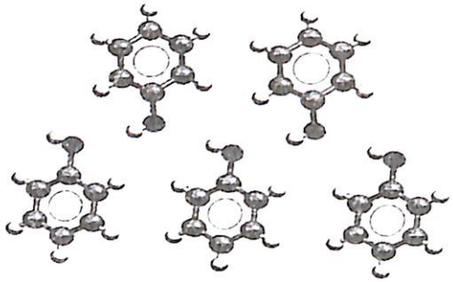
Фенол моддаи беранги булӯрӣ буда, бӯи махсус дорад. Аз сабаби дар ҳаво қисман оксид шуданаш рангаш гулобӣ мебошад. Дар оби хунук суст ва дар оби гарм (70^0 C) хуб ҳалшаванда мебошад. Хосиятҳои физики баъзе ҳосилаҳои фенол дар ҷадваи 31оварда шудааст.

Ҷадвали 6.

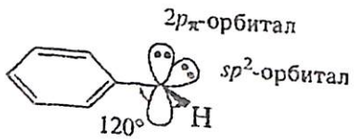
Хосиятҳои физики баъзе ҳосилаҳои фенол

Пайвастаҳо	Формула	Ҳар.гуд., °C	Ҳар.ҷӯш., °C	Ҳалшавандагӣ бар об, г/100мл H_2O
Фенол	C_6H_5OH	43	182	9,3
2-Метилфенол	o-$CH_3C_6H_4OH$	30	191	2,5
3-Метилфенол	$м$-$CH_3C_6H_4OH$	11	201	2,6
4-Метилфенол	$п$-$CH_3C_6H_4OH$	35,5	201	2,3
2-Хлорфенол	o-ClC_6H_4OH	8	176	2,8
3-Хлорфенол	$м$-ClC_6H_4OH	33	214	2,6
4-Хлорфенол	$п$-ClC_6H_4OH	43	220	2,7
2-Нитрофенол	o-$O_2NC_6H_4OH$	45	217	0,2
3-Нитрофенол	$м$-$O_2NC_6H_4OH$	96	–	1,4
4-Нитрофенол	$п$-$O_2NC_6H_4OH$	114	–	1,7
2,4,6-Тринитрофенол	$(O_2N)_3C_6H_2OH$	122	–	1,4

Дар фенолҳо атомҳои ҳидрогени гуруҳи ҳидроксил бо атомҳои оксигени гуруҳи ҳидроксили молекулаи дигар бандиши ҳидрогенӣ ҳосил мекунанд.

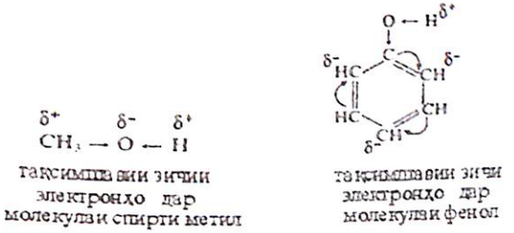


Сохти электронии фенол. Сохти молекулаи фенол. Молекулаи фенол сохти моил дорад. Атоми оксиген, ки гӯё дар ҳолати sp^3-ҳибридизатсия бошад, барои гузаштан ба ҳолати sp^2-ҳибридизатсия реҳибридизатсияи орбиталҳои атомиро аз сар мегузаронад. Аз ҳамин сабаб кунҷи C-O-H дар молекулаи фенол ба 120^0 баробар буда, як ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи атоми оксиген ($2p_\pi$) нисбат ба сатҳи ҳалқаи бензол перпендикуляр қарор гирифта бо π-орбиталҳои он самаранок пӯшида шудаанд. Ҷуфти дуюми электронҳои тақсимнашудаи атоми оксиген ба сатҳи ҳалқаи бензол равона шуда, орбитали sp^2-ҳибридиро ишғол кардааст.



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

Агар фикран аз молекулаи фенол гурӯҳи гидроксилро ҷудо кунем, он гоҳ гурӯҳи атомҳое 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 қутбнок шавад ва дар натиҷа қобилияти реаксионии атоми ҳидрогени гурӯҳи ҳидроксил нисбат ба спиртҳо зиёд гардад.



Аз тарафи дигар, электронҳои атоми оксиген, ки ба тарафи ҳалқаибензол кашида шудаанд, зичии абрҳои электрониро дар ҳалқаи бензол хусусан дар мавқеъҳои ***орто***- ва ***пара***- зиёд мекунанд.

Хулоса, таъсири байниҳамдигарии ҳалқаи бензол вагурӯҳи ҳидроксил ба зиёдшавии дараҷаи заряди мусбат дар атоми ҳидрогени гурӯҳи ҳидроксил ва зиёдшавии зичии абрҳои электронӣ дар ҳалқаи бензол оварда мерасонад. Дар натиҷа қобилияти реаксионии ҳалқаи фенол аз бензол ва гурӯҳи ҳидроксилии фенол аз ҳидроксили спиртҳо фарқ мекунанд.

8.3. Хосиятҳои химиявӣ.

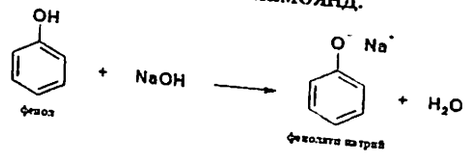
Барои фенол ***ду гурӯҳ*** реаксияҳои химиявӣ хос мебошанд. Ба қатори якум реаксияҳое дохил мешаванд, ки дар онҳо гурӯҳи ҳидроксили молекулаи фенол иштирок мекунад. Ба қатори ***дуюм*** бошад реаксияҳое мансубанд, ки дар онҳо ҳалқаи бензоли молекулаи фенол иштирок дорад. Чуноне, ки аз сохти молекулаи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

ҳидроксил қобилияти реаксионии онҳо нисбат ба гурӯҳи ҳидроксили спиртҳо ва худи бензол фарқ мекунад.

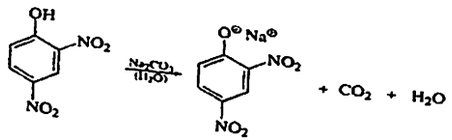
Хосияти кислотагӣ. Хосиятҳои химиявии гурӯҳи ҳидроксили молекулаи фенол ба спиртҳои якатома як андоза монандӣ дорад. Масалан, фенолҳо метавонанд бо металлҳои фаъол ба реаксия дохил шуда, мисли спиртҳо ҷойи атоми ҳидрогени гурӯҳи гидроксилро иваз намоянд:

$$\underset{\text{фенол}}{2C_6H_5OH} + 2Na \rightarrow \underset{\text{феноляти натрий}}{2C_6H_5\text{-}ONa} + H_2$$

Вале фенолҳо бар хилофи спиртҳои якатома бо ишқорҳо 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 мекунанд.

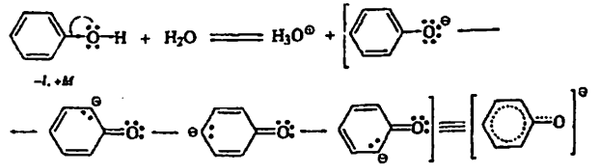


Ин реаксияҳо аз он шаҳодат медиҳанд, ки дараҷаи кислотагии фенол нисбат ба спиртҳо ва об зиёдтар аст, бинобар ин фенолро кислотаи карболат ҳам меноманд.

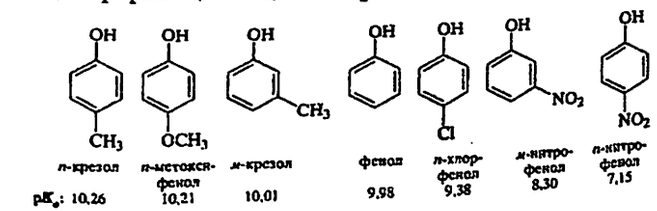
	C_2H_5OH	H_2O	C_6H_5OH	H_2CO_3	CH_3COOH	HCl
pK_a	15,9	15,70	9,98	7,0	4,76	−7,0

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

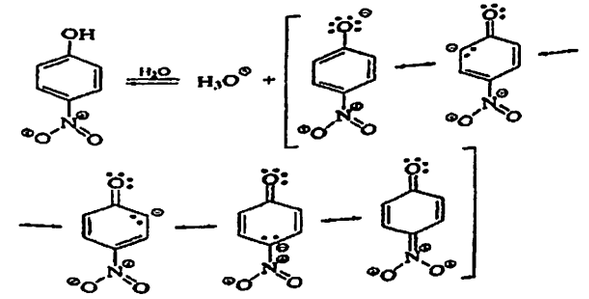
Дарача кислотагии фенол ба табиати ҷонишинҳои дар ҳалқаи бензол буда, зич алоқаманд мебошад. Ҷонишинҳои электродонорӣ



дараҷаи кислотагии фенолро суст мекунанд, ҷонишинҳои электроаксепторӣ бошанд, дараҷаикислотагии фенолро зиёд мекунанд. Дар поён як қатор фнолҳо бо қимати pK_a оарда шудаанд:



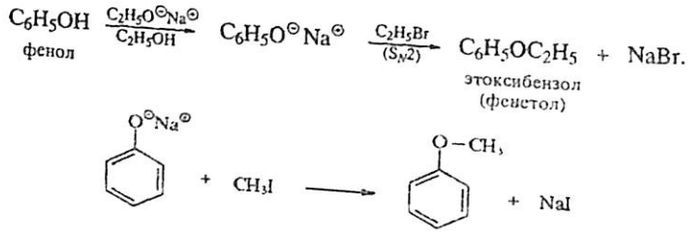
Дар ***п***-ҳолати ҳалқаи фенол ҷой додани нитрогурӯҳ қобилияти кислотагии фенолро бештар зиёд мекунад.



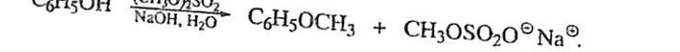
Дар *орто-* ва *пара-*ҳолатҳои ҳалқаи фенол ҷой додани ду ва ё се нитрогурӯҳ қобилияти кислотагии фенолро бозҳам зиёдтар мекунад:

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

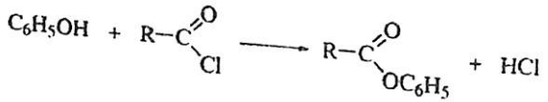
О-Алкилонидани фенолҳо. Дар натиҷаи алоқамандии ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи атоми оксигени фенол бо π-орбиталҳои ҳалқаи бензол дараҷаи асосноки ва нуклеофилии фенол нисбат ба спиртҳо паст мешавад. Фенолҳо ҳамчун нуклеофил наметавонанд бо ҳалогеналканҳо ба реаксия раванд. Эфирҳои соддаи фенолро, асосан 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.

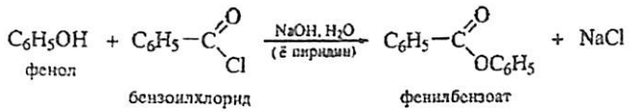


О-Атсилонидани фенол. Фенол, ки қобилияти сусти нуклеофилӣ дорад, фақат бо реагентҳои фаъоли атсилонанда – хлоранҳидридҳо ва анҳидриди кислотаҳо ба реаксия меравад. Махсусан бо хлоранҳидридҳои кислотаҳои алифатӣ.

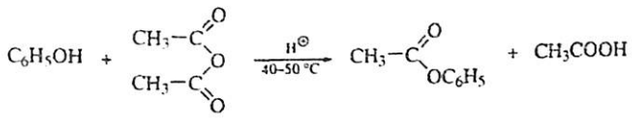


Қобилияти реаксионии хлоранҳидриди кислотаҳои ароматӣ нисбат бакислотаҳои алифатӣ сусттар мебошад. Реаксияи фенолҳоро бо

хлоранҳидриди кислотаҳои ароматӣ бо усули Шоттен-Бауман (1884) мегузаронанд: ба маҳлулифенол дар ишқор ё пиридин хлоранҳидрид илова мекнанд.



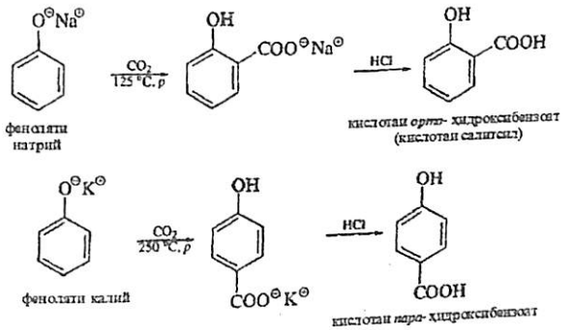
Эфирҳои мураккаби кислотаи атсетатро бештар аз фенол ва анҳидриди кислотаиатсетат дар иштирокикислртаи сулфат ҳосил мекунанд.



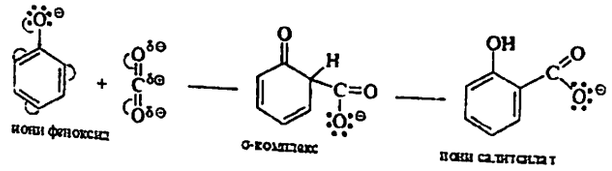
Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ дар феноксид-ион.

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

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



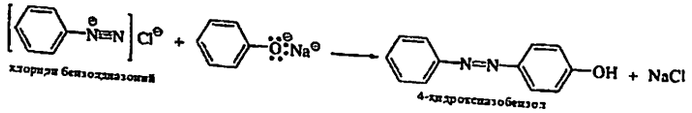
Сабаби чунин региоселективии ин реаксия пурра фаҳмо нест. Дар ин реаксия ба сифати субстрат феноксил-ион ва агенти электрофилӣ дуоксиди карбон иштирок мекунанд. Реаксия бо механизми S_EAr мегузарад. Сабаби дар реаксияи дуюм зиёд будани *пара*-ҳидроксибензоат ба аз ҷиҳати териодинамикӣ устувор будани он вобаста мебошад.



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



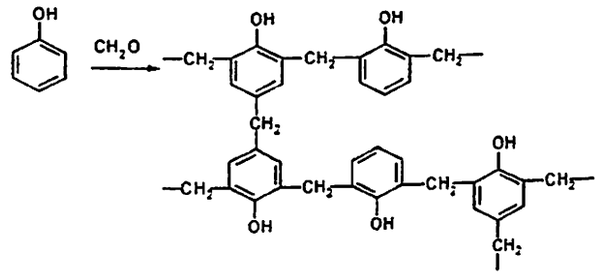
Реаксияи азовобаста (азосочетания). Ҳосилшавии азопайвастаҳо. Ин реаксия байни намакҳои диазоний ва компоненти дуюм – фенол ҷараён мегирад. Намаки диазоний дар он ҳамчун реагенти электрофилӣ иштирок мекунад.



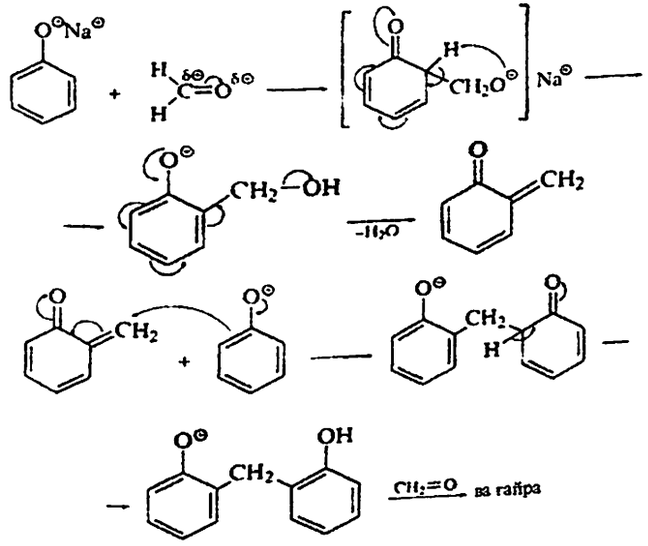
Ин реаксия бо ионии феноксид асосан дар *пара*-ҳолат мегузарад.

Реаксияи азовобаста дар истеҳсоли азорангҳо 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.

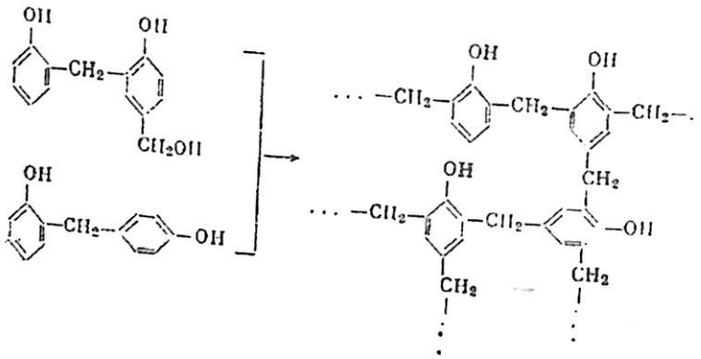


Механизми ин реаксия зинаҳои зеринро дар бар мегирад.

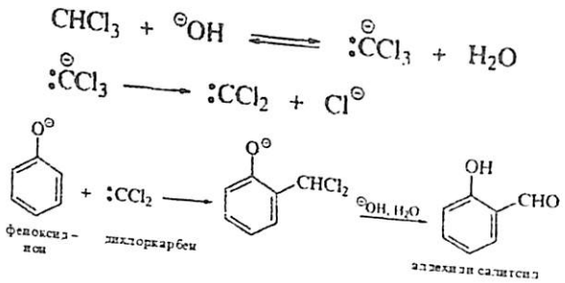


Реаксияи фенол бо ва ғайра алдеҳиди формиат ҳам дар муҳити кислотагӣ ваҳам дар муҳити ишқорӣ мегузарад. Ҳангоми фенолро бо формалдеҳид ва кислотаи сулфат гарм кардан, реаксияи бошиддат гузашта, полимерии сохти хаттӣ дошта – ***«новолак»*** ҳосил мешавад. Новолак дар спиртҳо, атсетон ва эфирҳои мураккаб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

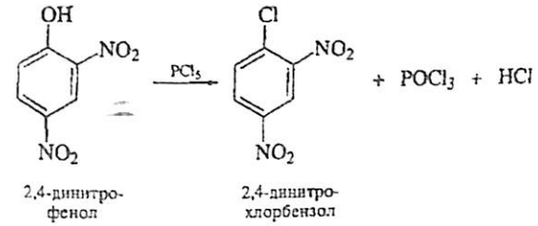
натиҷаи бо таъсири гармӣ давом додани конденсатсияи резол, полимерии севоҳидаи фазогии панҷарамонанд – *«резит»* ҳосил мешавад.



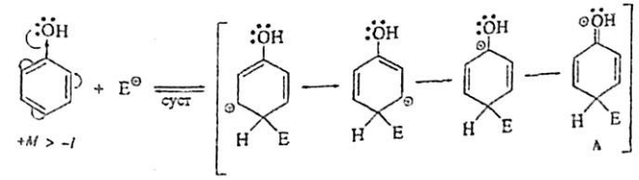
Реаксияи Раймер – Тиман. Ҳосил кардани алдеҳидҳои ароматиро аз фенол бо таъсир хлороформ дар маҳлули ишқорӣ, ***реаксияи Раймер – Тиман*** меноманд. Дар ин реаксия нақши электрофилро дихлоркарбен мебозад ва реаксия дар орто-ҳолат мегузарад.



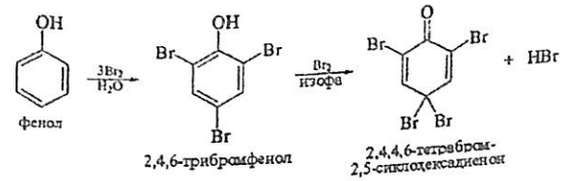
Ҷойивазкунии гурӯҳи ҳидроксил дар нитрофенолҳо. Чунон ки медонем, ҷуфти электронҳои тақсимнашудаи атоми оксигени фенол бо π-орбиталҳои ҳалқаи бензол алоқаманд мебошанд. Аз ҳамин сабаб, гурӯҳи ҳидроксили фенол бо ҳалогенҳо ба реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилӣ дохил шуда наметавонанд. Фақат фенолҳое, ки дар *орто-* ва *пара-* ҳолатҳояшон нитрогурӯҳ доранд бо PCl_5 ба реаксия рафта метавонанд.



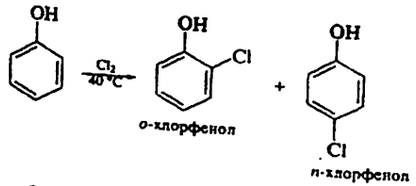
Ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ дар фенолҳо. Гурӯҳи ҳидроксили ионизатсия нашуда *орто-* ва *пара-* тамоюлдиҳанда буда, суръати реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилиро дар ҳалқаи ароматӣ ниҳоят зиёд мекунад. Дар поён шакли резонансии сохти σ-комплекси фенол бо электрофил оварда шудааст, ки дар он эффекти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

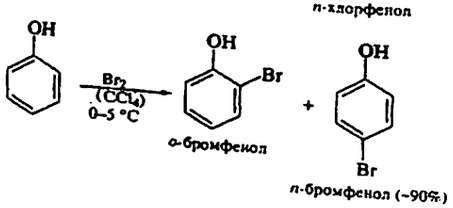


Ҳалогенонидани фенол. Реаксияи фенолҳо бо ҳалогенҳо бе иштироки катализатор мегузарад, Масалан, дар маҳлули обии бром фенолҳо бо бром хело зуд ба реаксия мераванд. Ин реаксия бо хосилшавии таҳшинии сафеди 2, 4, 6-трибромфенол ва сипас тетрабромпайвастагӣ, мегузарад.

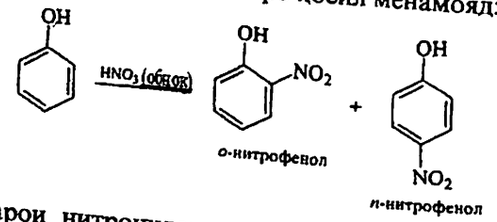


Дар натиҷаи таъсири фенол бо бром ё хлор бе ҳалкунанда ё дар ҳалкунандаҳои камқутбнок ва ҳарорати паст, монохалогенфенолҳо ҳосил мешаванд.

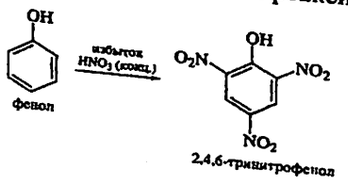




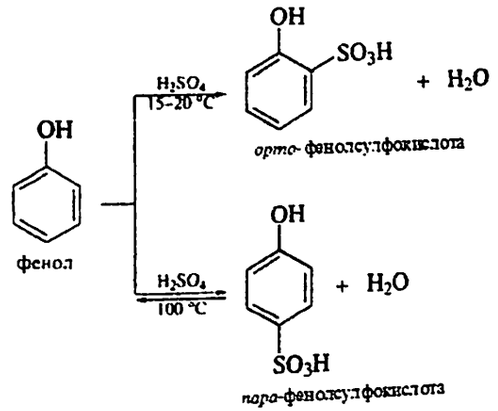
Нитрононидан. Аз таъсири кислотаи сероби нитрат бошад фенол омех- таи *орто*– ва *пара*– нитрофенолро ҳосил менамояд:



Агар барои нитронидан аз кислотаи консентронидаи нитрат истифода намоем якбора 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.

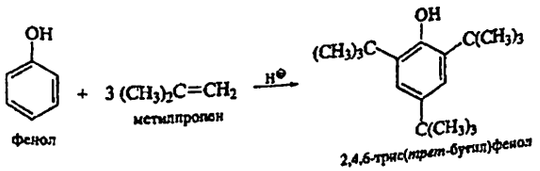


Сулфуронидан. Фенол бо кислотаи сулфат хело осон сулфуронида шуда, вобаста ба ҳарорат бештар *орто*- ё *пара*-изомер ҳосил мешавад.

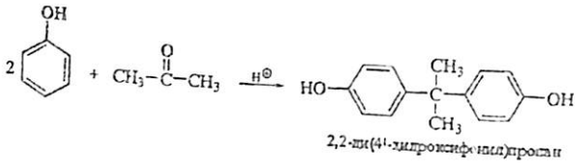


Дар ҳарорати паст (15 - 20⁰ С) реаксияи сулфуронидан барнагарданда (назорати кинетикӣ) буда, маҳсулоти асосӣ *орто*-изомер мебошад. Ба чунин натиҷа омили статистикӣ (дар молекула ду ҳолати *орто*- ва як ҳолати *пара*-мавҷуд мебошанд) ҳам мусоидат мекунад. Дар ҳарорати баланд бошад, реаксия баргарданда 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.

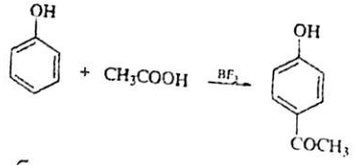


Алкилонидани фенолҳоро бо алдеҳиду кетонҳо ҳам гузаронидан мумкин мебошад. Масалан, фенол бо атсетон дар муҳити кислотагӣ алкилонида шуда, пайвастагии бисфенолӣ ҳосил мекунад.

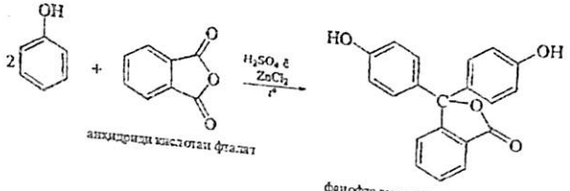


2,2-ди(4'-гидроксифенил)пропан

Атсилонидан. Атсилонидани фенолро бо реаксияи Фридел-Крафтс дар иштироки хлориди алюминий гузаронида намешавад. Чунки хлориди алюминий бо гурӯҳи ҳидроксили фенол комплекс ҳосил карда, қобилияти каталитикиашро гум мекунад. Вале, агар реаксияро дар кислотаи атсетат бо иштироки BF_3 гузаронем, *п*-ҳидроксиатсетофенон ҳосил мешавад.



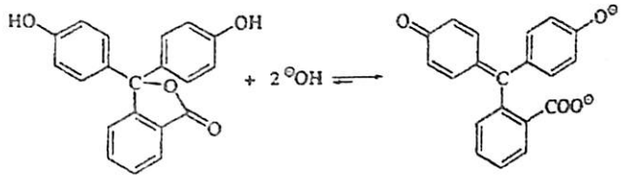
Агар фенолро бо анҳидриди кислотаи фтлат дар иштироки кислотаи сулфат гарм кунем, рангуборҳои қатори *трифенилметанӣ* ҳосил мешаванд, ки онҳоро *фталеинҳо* меноманд.



анҳидриди кислотаи фталат

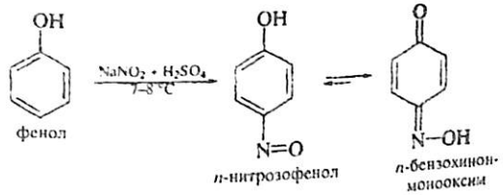
фенофталеини шакли лактонӣ, беранг

Фенолфталеин дар маҳлулҳое, ки pH < 8,5, беранг мебошад, чунки дар шакли лактонӣ вуҷуд 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.

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



фенол

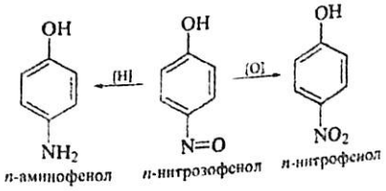
п-нитрозофенол

п-бензохинон-монооксим

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

$$HNO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_3{-}O{-}\overset{\delta\oplus}{N}{=}\overset{\delta\ominus}{O} + H_2O$$

п-Нитрозофенол аҳмияти калони синтетикӣ дорад. Ҳангоми барқарор кардан, аз он анилин ва ҳангоми оксид кардан, нитробензол ҳосил мекунанд.

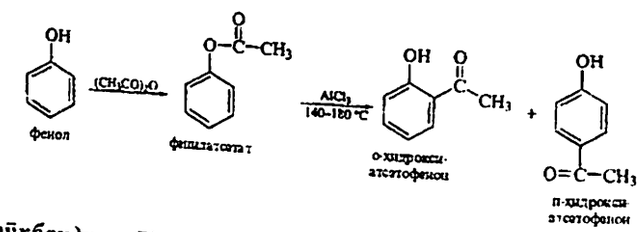


п-аминофенол

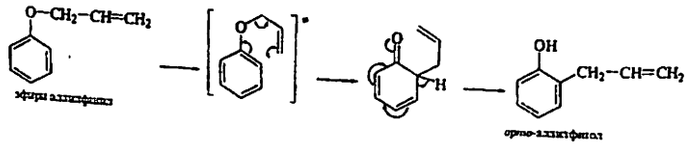
п-нитрозофенол

п-нитрофенол

Гурӯҳбандии Фрис ва ҳосил кардани атсилфенолҳо. Яке аз усулҳои муҳими ҳосил кардани *о-* ва *п-*оксикетонҳои ароматӣ ин гарм кардани фенилатсетат дар иштироки хлориди алюминий (гурӯҳбандии Фрис) мебошад.



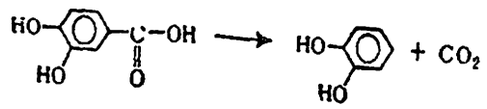
Гурӯҳбандии Кляйзен. Ҳангоми дар муҳити ҳалкунандаҳои ҳарорати баланди ҷӯшиш дошта (эфири дифенил, тетралин ё N, N-диалкиланилинҳо), то 190-200° С гарм кардани эфирҳои аллилфенилӣ онҳо ба ***орто***-аллилфенолҳо табдил меёбанд. Реаксия ба таври синхронӣ бо механизми ҷойивазкунии электрофилии дохилимолекулавӣ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



8.4. Фенолҳои бисёратома

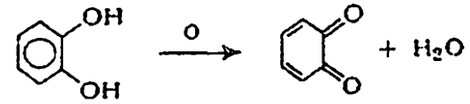
Диоксибензолҳо. Ба диоксибензолҳо (фенолҳои дуатома) *пирокатехин, резорсин ва ҳидрохинон* дохил мешаванд.

Пирокатехин. Яке аз роҳҳои истеҳсоли он декарбоксилонидани кислотан протокатехин мебошад:

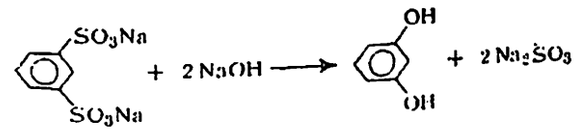


Онро ҳангоми бо буғи тасфон ҳидролиз кардани *о*-дихлорбензол ҳам ҳосил мекунанд.

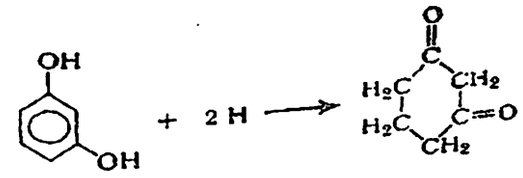
Ҳангоми оксид кардан ба о-бензохинон мубадал мешавад:



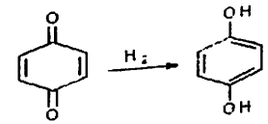
Резорсин (м-диоксибензол)-ро дар истеҳсолот аз *м*-бензолдисулфонати натрий ҳангоми бо ишқор гудохта кардан, ҳосил мекунанд.



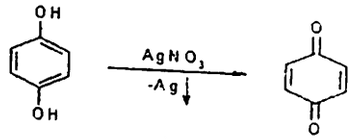
Резорсин нисбат ба изомерҳои худаш (*о-* ва *п*-диоксибензолҳо) душвортар оксид мешавад. Хосияти кислотагии резорсин нисбат ба фенол зиёдтар мебошад. Резорсин нисбатан осонтар бо ҳидроген баркарор шуда, циклоҳександион-1, 3 ҳосил мекунад.



Ҳидрохинон. Ҳангоми баркароркунии *п-бензохинон* ҳосил мешавад:



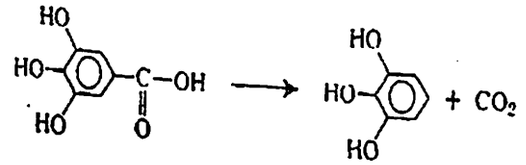
*М*исли пирокатехин, ҳидрохинон баркароркунандаи қавӣ мебошад, ҳангоми оксид кардан *п-бензохинон* ҳосил мекунад.



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

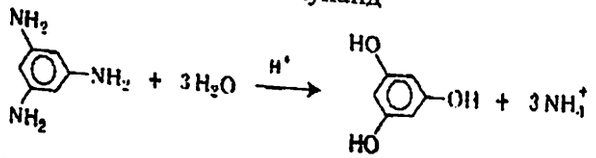
Триоксибензолҳо. Ба триоксибензолҳо (фенолҳои сеатома) *пирогаллол, флюроглитсин ва оксиҳидрохинон* дохил мешаванд.

Пирогаллол (1, 2, 3- триоксибензол) ҳангоми пиролизи (декарбоксилонидани) кислотаи ***галлат*** ҳосил мекунанд, аз ҳамин сабаб он номи номи пирогаллолро гирифтааст.



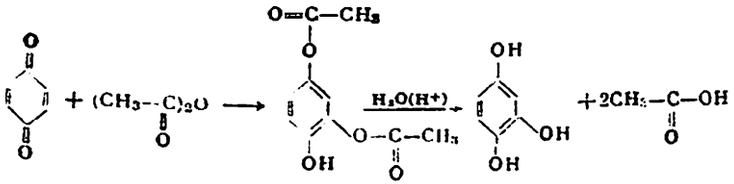
Пирогаллол дар маҳлули ишқорӣ, бо осонӣ, ҳато бо оксигени ҳаво оксид мешавад.

Флороглюцин (1, 3, 5-триоксибензол) -ро бо роҳи ҳидролизи триаминобензоли симметрӣ ҳосил мекунанд



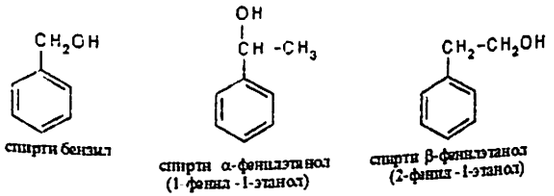
Бо хосиятҳои худаш флороглюцин ба резортсин монанд мебошад.

***Оксиҳирохинон (1,2,4-триоксибензол)*-ро** бо роҳи ба *n*-бензохинон пайваст кардани анҳидриди кислотаи атсетат ва ҳидролиз кардани атсетати ҳосилшуда, синтез мекунанд.

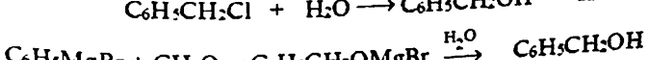


8.5. Спиртҳои ароматӣ

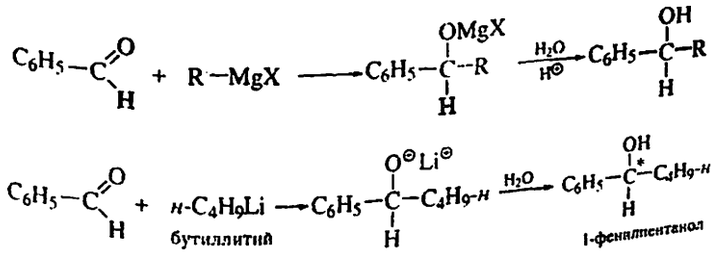
Оддитарин спиртҳои ароматӣ спирти бензил, спирти α-фенилэтанол (1-фенил -1-этанол) ва β-фенилэтанол (2-фенил -1-этанол) мебошанд.



Спирти бензилро дар натичаи ҳидролизи хлориди бензил ва бо реагенти Гриняр ҳосил мекунанд.



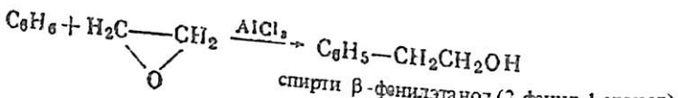
Спиртҳои дуюма ва сеюми ароматиро бо реагенти Гриняр ва аз пайвастаҳои литийорганикӣ ҳосил мекунанд.



Хосиятҳои функсионалии 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.

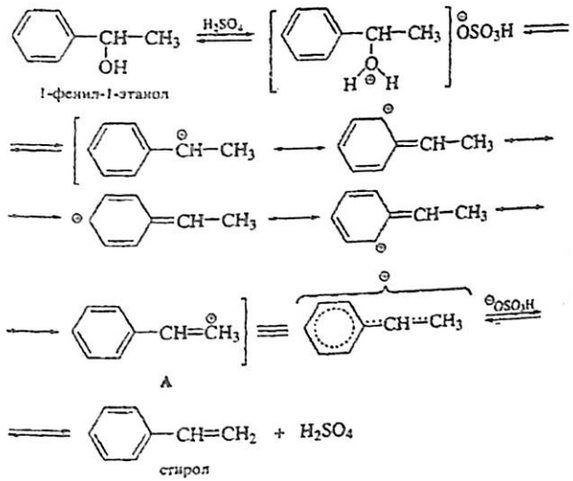
Спирти бензил мисли спиртҳои алифатӣ бо кислотаҳои органикӣ эфирҳои мураккаб ҳосил мекунад, ки онҳоро дар саноати парфюмерӣ васеъ истифода мебаранд. Масалан, бензилатсетат бӯи гулро дорад. Вай дар таркиби равғани эфири жасмин дохил мешавад.

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 мекунанд.



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

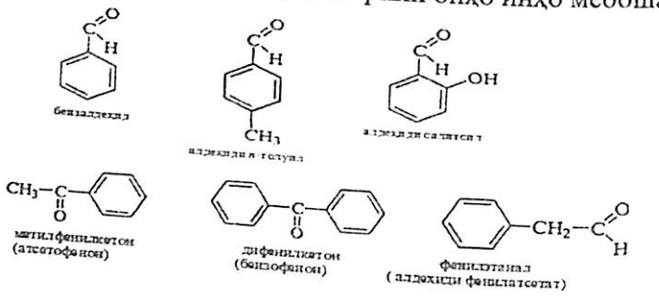
Спирти α-фенилэтанол (1-фенил-1-этанол) яке аз пайвастаҳои аввала дар синтези стирол ба ҳисоб меравад. Механизми ин раван чуни наст:



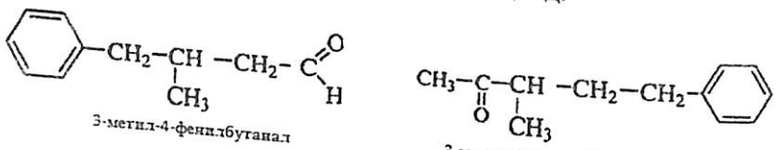
БОБИ 9.

АЛДЕҲИД ВА КЕТОНҲОИ АРОМАТӢ

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



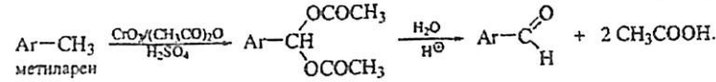
Номенклатураи алдеҳиду кетонҳо. Мутобиқи номенклатураи ИЮПАК ҳангоми ба алдеҳиду кетонҳо номгузорӣ кардан, занҷири дарозтари карбонӣ, ки гурӯҳи карбонил дар он аст, ба асос гирифта мешавад. Рақамгузориро аз тарафи ба гурӯҳи карбонил наздик буда, сар мекунанд. Сипас радикалҳои дар занҷир бударо номбар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



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

9.1. Усулҳои ҳосил кардан.

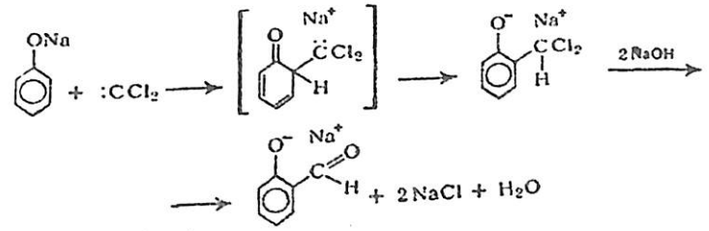
Оксид кардани метиларенҳо бо сеоксиди хром. Яке аз усулҳои дар лаборатория ҳосил кардани алдеҳидҳои ароматӣ ин оксид кардани метиларенҳо бо сеоксиди хром мебошад.



Ҳидролизи диҳалогенметиларенҳо. Реаксия ҳидролизи диҳалогенметиларенҳо муътадил мегузарад, вале аз сабаби кам дастрас будани худи диҳалогенметиларенҳо он қадар аҳамияти препаративӣ надорад.

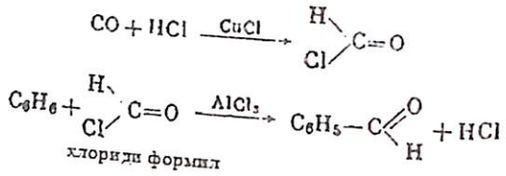


Реаксияи Реймер-Тиман. Дар ин ҷо ба маҳлули ишқории консентронидашудаи фенол хлороформ таъсир мекунанд. Дар ин раванд аз хлороформ дихлоркарбен ҳосил мешаад, ки минбаъд бо фенол ба реаксия меравад.

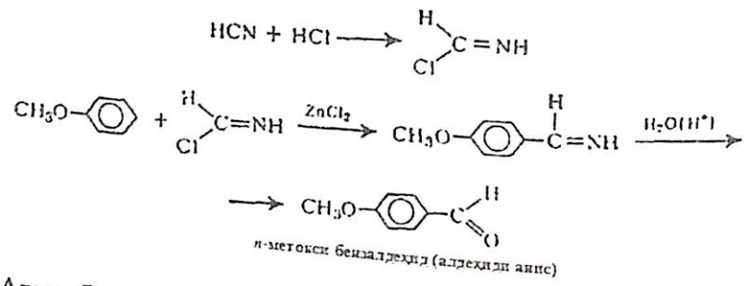


Усули Ҳеттерман-Кох. Мувофиқи ин усул ба пайвастаи ароматӣ бо оксиди карбон (II) ва хлориди ҳидроген дар иштироки $AlCl_3$ ва $CuCl$ таъсири таъсир мерасонанд. Дар ин реаксия оксиди карбон (II) ва хлориди ҳидрогенбо ҳам таъсир карда хлориди формили ноустуворро

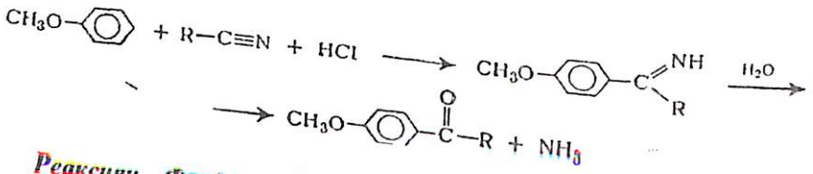
ҳосил мекунанд, ки баробари ҳосил шуданаш бо пайвастаи ароматӣ, бо тарзи реаксияи Фридел-Крафтс ба реаксия меравад:



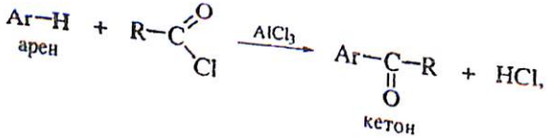
Тарзи дигари ин реаксия низ вуҷуд дорад, ки дар он ба ҷои оксиди карбон (II) кислотаи сианидро истифода мебаранд:



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

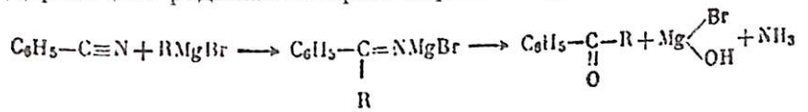


Реаксияи Фридел –Крафтс. Барои ҳосил кардани кетонҳои алифатию ароматӣ бештар аз реаксияи Фридел-Крафтс истифода мебаранд:

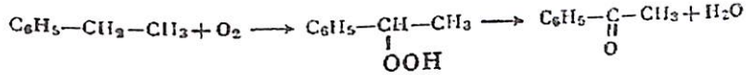




Аз нитрилҳо бо реагенти Гриняр. Кетонҳои ароматиро аз нитрилҳои ароматӣ бо таъсири реагенти Гриняр ҳосил кардан мумкин аст. Дар ин ҷо R-радикали алифатӣ ё ароматӣ шуда метавонад:



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



9.2. Хосиятҳои физикӣ

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

Ҷадвали 7.

Хосиятҳои физикавии алдеҳиду кетонҳои ароматӣ

Формула	Ном	Ҳар. гуд, °С	Ҳар. ҷӯш. 0С
$C_6H_5-C(=O)H$	Бензалдегид	-26	179,5
$CH_3C_6H_4-C(=O)H$	Алдегиди толуил *орто-* *мета-* *пара-*	. . .	195,5 199 205
$C_6H_5CH_2-C(=O)H$	Алдегиди фенилатсетат	<-10	194

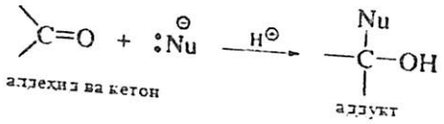
Ҷадвали 7.

Хосиятҳои физикавии алдеҳиду кетонҳои ароматӣ

$C_6H_5CH_2CH_2-C(=O)-H$	Алдегиди β-фенилпропионат (алдегиди ҳидрокаҳвагӣ)	+47	280
$C_6H_5-CH=CH-C(=O)-H$	Алдегиди коҳвагӣ	-7,5	251(вайрон)
$NO_2C_6H_4-CH(=O)$	Нитробензалдегид *орто-* *мета-* *пара-*	 40 58 106,5	 156(15мм) 164(23мм) сублиматсия
$C_6H_5-C(=O)-CH_3$	Атсетофенон (метилфенилкетон)	20	202,3
$C_6H_5-C(=O)-C_2H_5$	Пропиофенон (фенилэтилкетон)	21	218
$C_6H_5-C(=O)-C_6H_5$	Бензофенон (дифенилкетон)	49	306

9.3. Хосиятҳои химиявӣ.

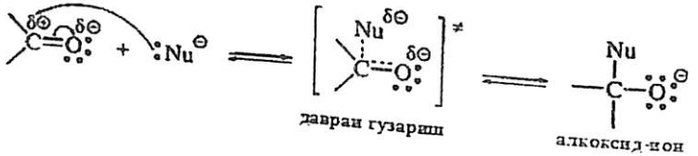
Реаксияҳои пайвастшавии нуклеофилӣ (реаксияҳои навъи Ad_N) бо гурӯҳи карбонил. Барои алдеҳид ва кетонҳо бештар реаксияҳои пайвастшавии нуклеофилӣ (реаксияҳои навъи Ad_N) хос мебошанд.



алдегид ва кетон — аддукт

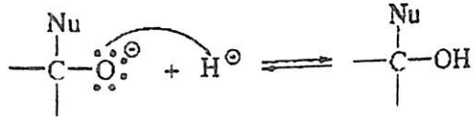
Ин реаксияҳо дар ду зина мегузаранд.

Зинаи 1- бо сурати паст пайвастшавии реагенти нуклеофилӣ ба атоми карбони гурӯҳи карбонил:

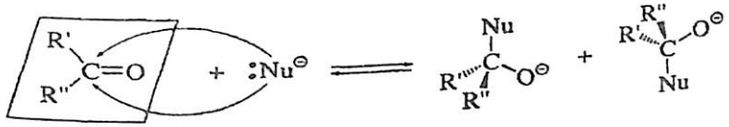


давраи гузариш — алкоксид-ион

Зинаи 2- Бо суръати тез пайвастшавии электрофил (пртон ё катион) ба алкоксид-ион:

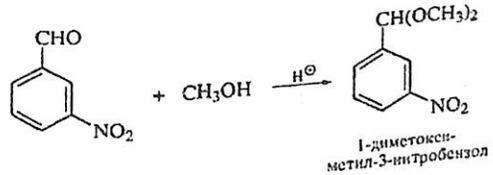


Реаксияҳои пайвастшавии нуклеофилии алдеҳидҳо ва кетонҳои гайрисимметрӣ ба хосилшавии пайастаҳои фаъоли оптикӣ оварда мерасонанд, Гурӯҳи карбонил, ки сохти моил дорад, имконияти пайвастшавӣ аз боло ва поёни сатҳи гурӯҳи карбонил имконпазир мебошад.



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

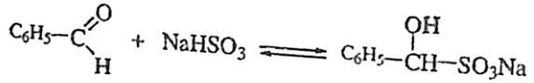
Пайвастшавии спиртҳо. Ниматсетал ва нимкеталҳо. Атсеталитатсия ва кеталитатсияи алдеҳиду кетонҳои ароматӣ шароити махсусро талаб мекунанд. Аз ҷумла ба сифати ҳалкунанда истифода бурдани спиртҳои дахлдор. Таъсири спиртхо якума (CH_3OH, C_2H_5OH) ба алдеҳиду кетонҳо дар ду зина мегузарад: ҳосилшавии *ниматсетал* – маҳсулоти пайвастшавии як мол спирт ва ҳосилшавии *атсетал*— маҳсулоти пайвастшавии ду мол спирт (алкилонидани гурӯҳи ҳидроксилии ниматсетал).



1-диметокси-метил-3-нитробензол

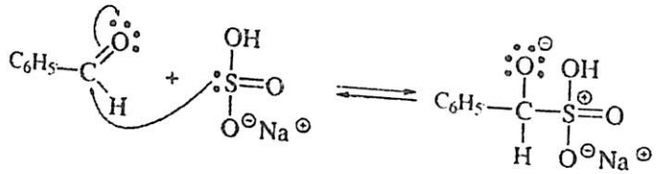
Атсеталҳо (ва кеталҳо) диэфирҳои спиртҳои дуатома (*гем*-диолҳо) мебошанд. Хосиятҳои химиявии онҳо аз ниматсеталҳо (ва нимкеталҳо) моҳиятан фарқ мекунанд. Атсеталҳо мисли эфирҳои содда, оксид намешаванд, бо барқароркунандаҳо ба реаксия намераванд. Ба таъсири асосҳо устувор мебошанд.

Пайвастшавии ҳидросулфиди натрий. Маъмултарини навъи ин реаксия пайвастшавии ҳидросулфиди натрий мебошад. Дар натичаи ин реаксия ҳосилаҳои ҳидросулфитии α-ҳидроксиалкансулфонатҳо ҳосил мешаанд.

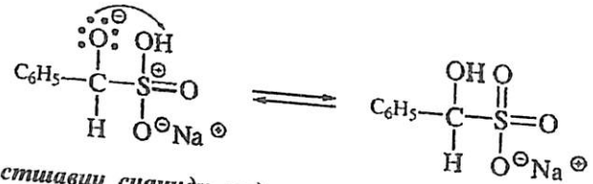


Механизми реаксия аз ду зина иборат мебошад.

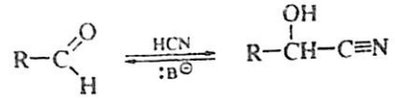
Зинаи 1- пайастшавии S-нуклеофил гурӯҳи карбонил:



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



Пайвастшавии сианиди ҳидроген. Сианиди ҳидроген ба алдеҳиду кетонҳо дар иштироки асосҳо пайваст шуда, *сианҳидринҳо* (α-*ҳидроксинитрилҳо*) -ро ҳосил мекунанд.

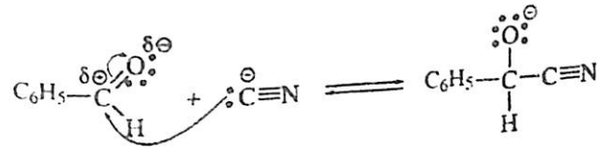


Механизми реаксия зинаҳои зеринро дар бар мегирад.

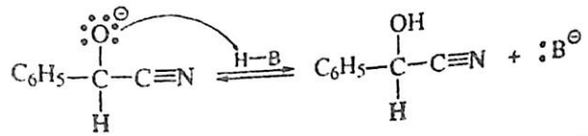
Зинаи 1- ҳосилшавии сианид –ион:



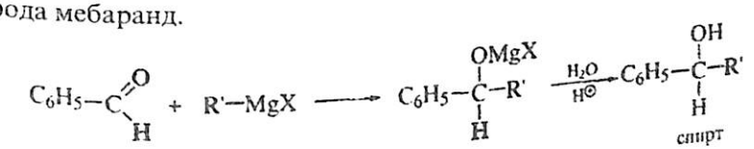
Зинаи 2- пайвастшавии сианид- ион бо гурӯҳи карбонил ва ҳосилшавии алкоксид-ион:

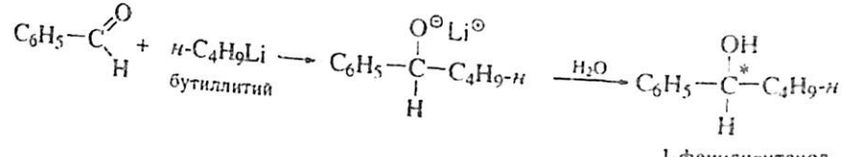


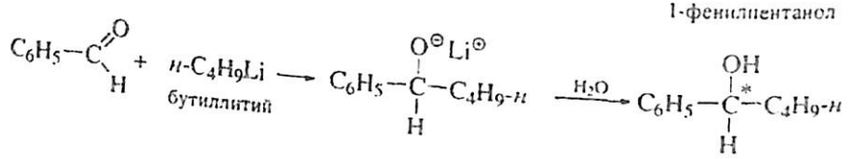
Зинаи 3- протонизатсияи алкоксид-ион:



Пайвасҳоитшавии реагенти Гриняр ва пайвастаҳои литийорганикӣ. Ин реаксияҳоро барои ҳосил кардани спиртҳои дуюма ва сеюма истифода мебаранд.

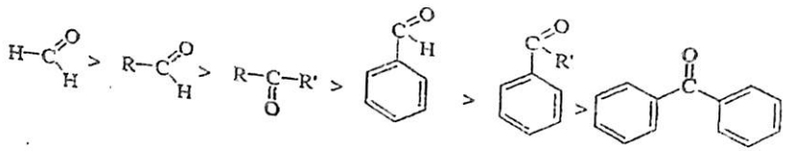


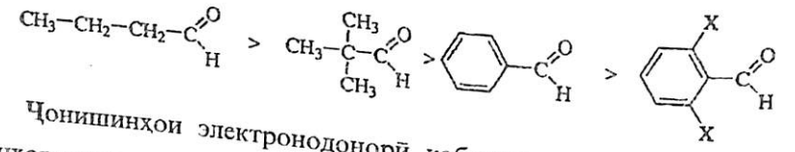




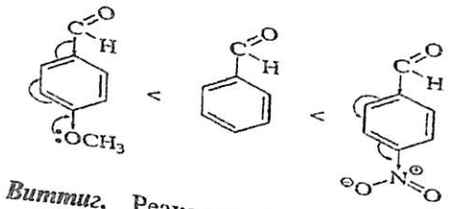
Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳо дар реаксияҳои пайвастшавии нуклеофилӣ. Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳо дар реаксияҳои буда ва омилҳои фазогӣ вобаста мебошад. Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳои алифатӣ бештар мебошад.

Қобилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳо дар қатори зерин паст мешавад:



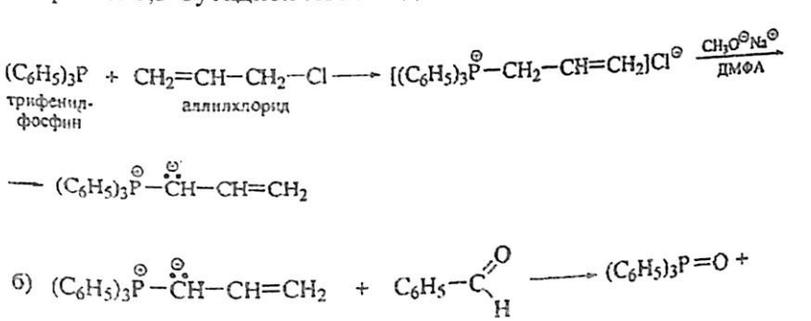


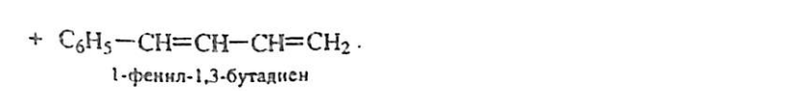
Ҷонишинҳои электронодонорӣ қабилияти реаксионии алдеҳиду кетонҳоро суст мекунанд, ҷонишинҳои электроаксепторӣ зиёд мекунанд.

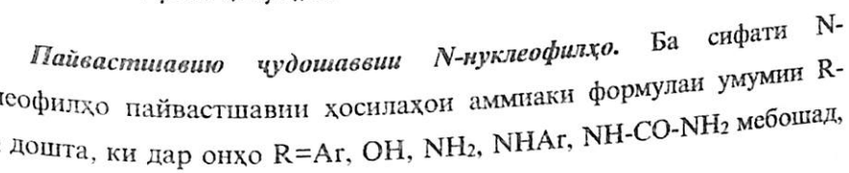


Реаксияи Виттиг. Реаксияи Виттиг усули бехтаринисинтези алкенҳо мебошад. Олими немис ***Г. Виттиг*** соли 1979 барои ин реаксия

сазоори мукофоти Нобелӣ гардида буд. Масалан, яке аз чунин реаксияҳо синтези 1-фенил-1,3-бутадиен мебошад:





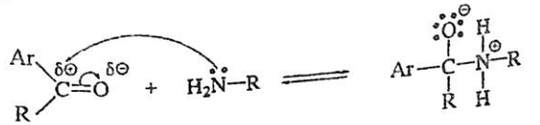


Пайвастшавию чудошавии N-нуклеофилҳо. Ба сифати N-нуклеофилҳо пайвастшавии ҳосилаҳои аммиаки формулаи умумии R-NH_2 дошта, ки дар онҳо R=Ar, OH, NH_2, NHAr, NH-CO-NH_2 мебошад, дида баромада мешаванд.

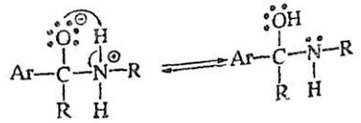
Реаксияи пайвастшавии N-нуклеофилҳо дар якчанд зина мегузаранд, ки дар байни онҳо ду зинаи асосиро ҷудо кардан мумкин аст:

1. Пайастшавии нуклеофилӣ (Ad_N)
2. Ҷудошавӣ (E).

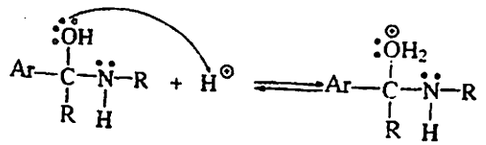
Зинаи 1-пайвастшаии нуклеофил бо атоми карбони гурӯҳи карбонил (Ad_N):



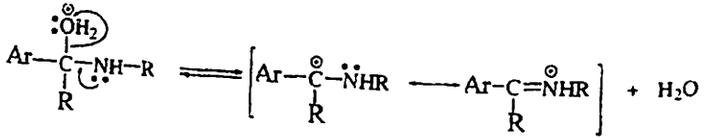
Зинаи 2- гузариши атомиҳидроген аз атоми нитроген ба оксиген:



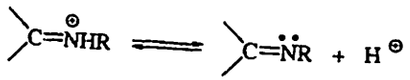
Зинаи 3- протонидани оксигени гурӯҳи гидроксил:



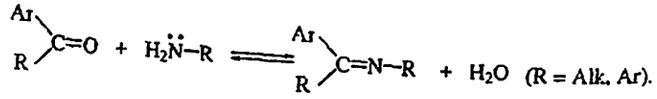
Зинаи 4- ҷудошавии молекулаи об (Е).



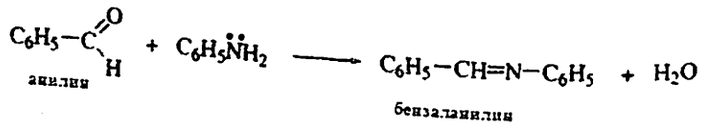
Зинаи 5-депротонизатсияи аддукт ва ҳосилшавии маҳсулоти реаксия:



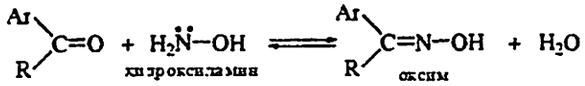
Реаксия бо аминҳои якума. Реаксияи алдеҳиду кетонҳо бо аминҳои якума ба ҳосилшавии N-ҳосилаҳои **иминҳо** оварда мерасонад, ки пайастаҳои нисбатан устувор мебошанд.



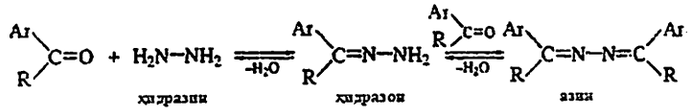
Кетонҳо нисбат ба алдеҳидҳо сусттар ба реаксия мераванд. Маҳсулоти реаксия байни алдеҳидҳои ароматӣ ва аминҳои ароматиро ***асосҳои Шифф*** меноманд.



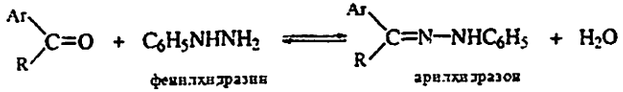
Реаксия бо ҳидроксиламин. Алдеҳид ва кетонҳо бо ҳидроксиламин ба реаксия рафта оксим ҳосил мекунанд. Ҳосилшавии оксимҳо дар муҳити pH~4 хубтар мегузарад.



Реаксия бо ҳидразин. Реаксияи 1 мол алдеҳид ё кетон бо ҳидразин ба ҳосилшавии ***ҳидразон*** оварда мерасонад, агр 2 мол пайастагии карбонилӣ гирем ***азин*** ҳосил мешавад. Ҳидразонҳоро бо алдеҳиду кетонҳои ароматӣ ҷудо карда гирифтан мумкин аст, аз алдеҳиду кетонҳои алифатӣ асосан азинҳо ҳосил мешаванд.

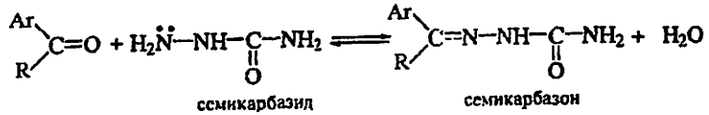


Реаксия бо арилҳидразин. Алдеҳид ва кетонҳо бо арилҳидразинҳо ба реаксия рафта ***арилҳидразон*** ҳосил мекунанд, ки онҳоро барои идентификатсияи алдеҳиду кетонҳо истифода мебаранд.



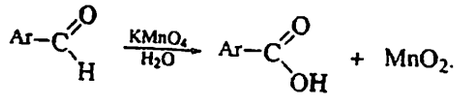
Реаксия босемикарбозид. Алдеҳид ва кетонҳо бо семикарбазидҳо ба реаксия рафта ***семикарбазонҳо*** ҳосил мекунанд, ки онҳоро барои идентификатсияи алдеҳиду кетонҳо истифода мебаранд.

Ин реаксия ҳангоми дар муҳити спирт гарм кардан мегузарад. Семикарбазонҳои баъзе пайвастаҳои карбонилӣ ҳамчун моддаҳои доруворӣ маълум мебошанд.

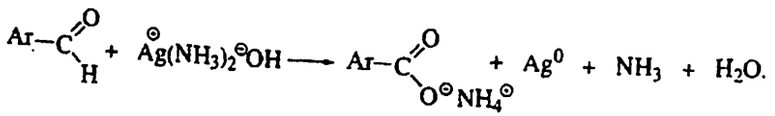


Оксикунӣ. Алдеҳидҳо бо осонӣ оксид мешаванд. Оксидкунии онҳоро бе гармкунӣ дар маҳлули обии $KMnO_4$, маҳлули CrO_3 дар H_2SO_4,

H_2O_2, Ag_2O ва бо пероксиди кислотаҳои карбон гузаронидан мумкин мебошад.



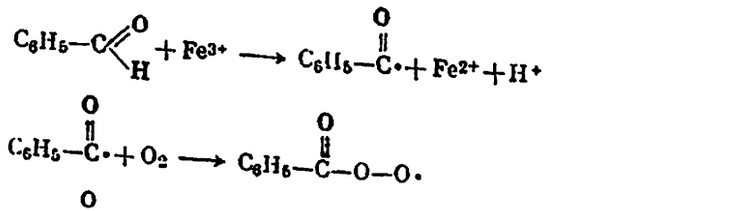
Алдеҳидҳо бо ***реагенти Толленс*** – маҳлули аммиакати нукра ҳам оксид мешаванд. Ин реаксияро реаксияи ***«оинаи нукрагин»*** меноманд ва барои идентификатсияи алдеҳидҳо истифода мебаранд.



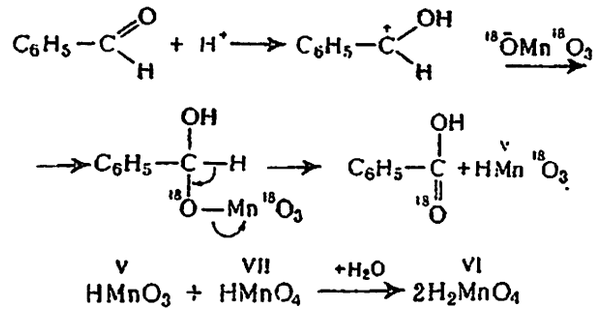
Оксидкунии кетонҳо дар шароити нисбатан душор мегузарад, чунки дар ин раванд кандашавии банди C - C ба вуҷуд меояд. Бинобар ин, реаксияи оксидкунии кетонҳоро бо иштироки оксидкунандаҳои қавӣ дар муҳити кислотагӣ ё ишқорӣ мегузаронанд.

Барои алдеҳидҳои ароматӣ мисли алдеҳидҳои алифатӣ ду навъи оксидкунӣ – *ҳомолитӣ ва ҳетеролитӣ* хос мебошанд.

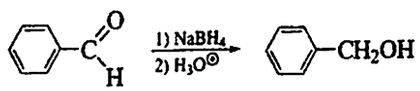
Оксидкунии *ҳомолитӣ* аз таъсири оксигени ҳаво ба таври занҷирӣ мегузарад. Барои тезонидани ин раванд ба сифати инисиатор аз намакҳои металҳо (оҳан, манган ва ғайра) истифода мебаранд.



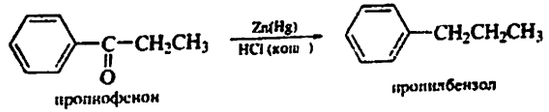
Оксидкунии алдеҳидҳо бо перманганати калий дар муҳити кислотагӣ, мисоли оксидкунии ҳетеролитӣ мебошад. Аз сабаби он, ки кислотаи бензоати ҳосилшуда оксигени нишонакардашуда дорад (^{18}O), механизми ин равандро чунин ифода кардан мумкин мебошад:



Барқароркунии алдеҳиду кетонҳо. Алдеҳидҳо ҳангоми брқароршавӣ спирти якум ва кетонҳо бошанд, спирти дуюма ҳосил мекунанд. Ба сифати барқароркунанда бештар аз ҳидроген дар катализаторҳои ҳетерогенӣ (Ni, Pd , Pt) ё ҳидриди металлҳо ($LiAlH_4$ ва NaBH4) истифода мебаранд.

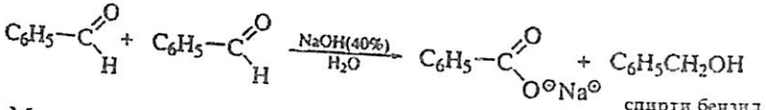


Барқароркунӣ бо усули Клемменсен. Дар ин усул аз амалгамаи руҳ ва кислотаи ҳидрогенхлорид истифода мебаранд. Ин усулро барои алдеҳиду кетонҳое, ки ба таъсири кислотаҳо устувор мебошанд, истифода мебаранд.



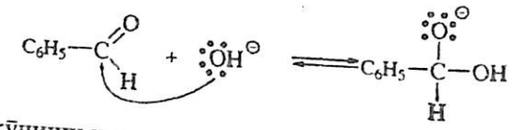
Реаксияи Коннисаро. Алдеҳид ва кетонҳое, ки дар назди α-карбонҳояшон атоми ҳидроген надоранд ба реаксия конденсатсияи

алдолию кротонӣ дохил шуда наметавонанд. Вале бо маҳлули обии консентронидаи ишқорҳо ба реаксияи диспропорсионалишавӣ дохил мешаванд, к ибо номи ***реаксияи Коннисаро*** маълум мебошад. Ба реаксия ду молекула алдеҳид дохил мешаванд, ки якеаш оксид мешавад ва дигараш бошад барқарор мегардад.

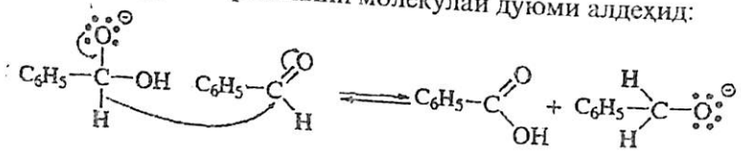


Механизми реаксия се зинаро дарбар мегирад.

Зинаи 1- пайвастшавии иони ҳидроксид ба атоми карбони гурӯҳи карбонил:



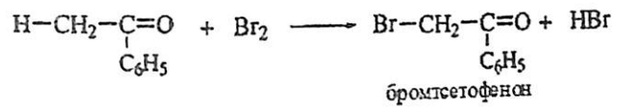
Зинаи 2- кӯчиши ҳидрид-ион ва ҳосилшавии алкоксид-ион дар атоми карбони гурӯҳи карбонилии молекулаи дуюми алдеҳид:



Зинаи 3- кӯчиши ҳидрид ион аз молекулаи кислотап ба алкоксид-ион:



Реаксияи α - ҳалогенонидани алдеҳиду кетонҳо. Аз сабаби хосияти СН-кислотагӣ доштани атоми ҳидрогенҳои дар α-ҳолатҳои алдеҳиду кетонҳо буда, онҳо қобилияти бо ҳалогенҳо ҷой иваз карданро доранд.

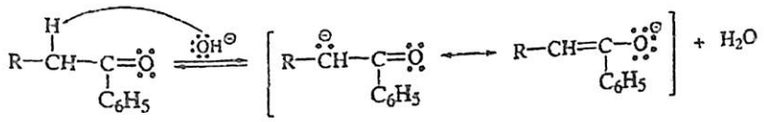


Реаксия ҳам дар муҳити ишқорӣ ва ҳам дар муҳити кислотагӣ тезонида мешавад.

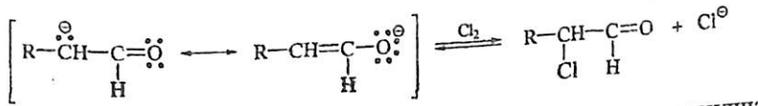
Дар α-ҳалогенкетонҳо атоми ҳалоген ниҳоят серҳаракат мебошад. Бинобар ин, дар гузашта буғҳои хлоратсетофенонро дар соҳаи артиш ҳамчун моддаи ашковар истифода мебурданд.

Механизми реаксия дар муҳити ишқорӣ чунин аст

Зинаи 1- ҳосилшавии иони енолят:



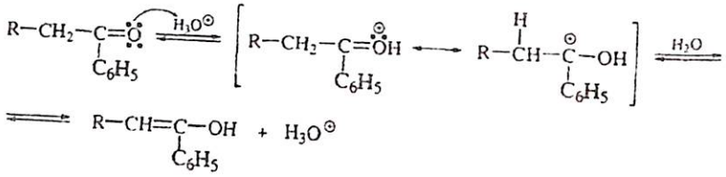
Зинаи 2- таъсири ҳалоген бо иониии енолят:



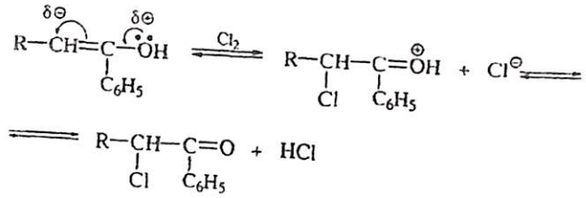
Дар муҳити ишқорӣ реаксияро дар зинаи ҳосилшавии моноҳалогенҳосила нигоҳ доштан хело душвор мебошад. Чунки маҳсулоти ҳосилшуда тез енолизатсия шуда, боз бо ҳалоген ба реаксия меравад. Дар натиҷа зина ба зина ҳаман атомҳои атомҳои ҳидрогени дар α-ҳолат буда бо ҳалоген ҷой иваз мекунанд. Барои ҳосил кардани моноҳалогенҳосилаҳо реаксияро дар муҳити кислотагӣ мегузаронанд.

Механизми катализи кислотаӣ зинаҳои зеринро аз сар мегузаронад.

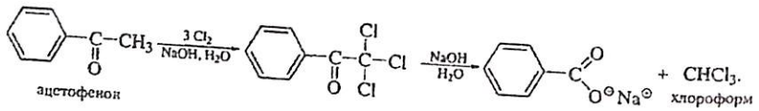
Зинаи 1- ҳосилшавии иони енолят:

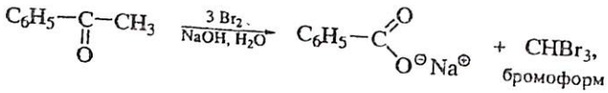


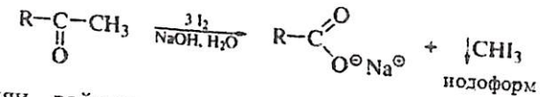
Зинаи 2- таъсири ҳалоген бо иониии енолят:



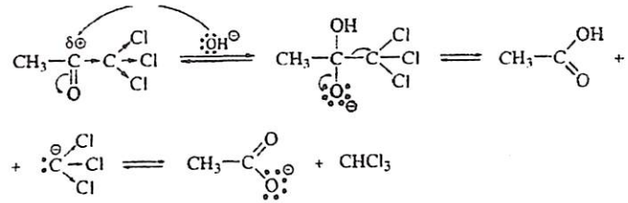
Реаксияи ҳалоформи. Метилкетонҳо бо ҳалогенҳо (Cl_2, Br_2, I_2) дар маҳлули консентронидаи ишқорҳо триҳалогенметилкетон ҳосил мекунанд, ки онҳо гашта бо ишқорҳо ба реаксия рафта ҳалоформ ва намаки кислота ҳосил мекунанд.



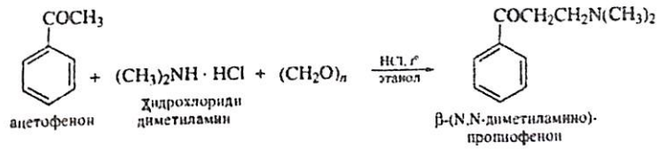




Реаксияи вайроншавии триҳалогенметилкетон бо механизми пайвастшавии нуклеофилӣ бо гурӯҳи карбонил мегузарад:

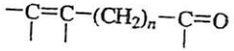


Реаксияи Манних. Реаксияи аминометилонидани (***реаксияи Манних***) пайвастаҳое, ки атоми ҳидрогени серҳаракат доранд (алдеҳид ва кетонҳо), бо таъсири формалдеҳид ва аммиак (аминҳо) гузаронида мешаванд. Масалан, ҳангоми гарм кардани атсетофенон бо диметиламин ва параформ дар иштироки HCl бо баромади хуб β-(N,N-диметиламино)пропиофенон ҳосил мешавад.



Алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳад. Алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳад паивастаҳое мебошанд, ки дар молекулаашон бандҳо дучанда ё сечандаи карбон-карбон ва гурӯҳи карбонил доранд. Вобаста ба ҷойгиршавии C=C ва C=O дар молекула алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳад ду навъ мешаванд: алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳаде, ки дар онҳо C=C ва C=O бо ҳамдигар алоқаманд мебошанд ва алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳаде, ки дар онҳо C=C ва C=O аз ҳамдигар ҷудо мебошанд (алоқаманд нестанд).

Сохти алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳаде, ки дар онҳо C = C ва C = O алоқаманд нестандар поён оварда шудаанд. Чи тавре ки мебинем, дар онҳо банди дучанда ва гурӯҳи карбонил аз ҳамдигар бо як ё зиёда



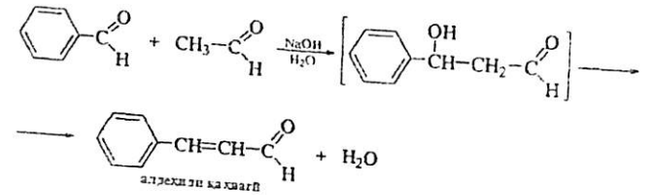
где $n \geq 1$.

атомҳои карбони ҳаднок ҷудо карда шудаанд. Ин пайвастаҳо ба реаксияҳое дохил мешаванд, ки ба алкенҳо ва пайвастаҳои карбонилӣ хос мебошанд.

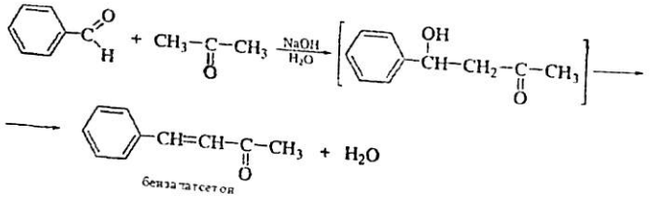
Ба алдеҳиду кетонҳои ароматии беҳаде, ки дар онҳо C = C ва C = O бо ҳамдигар алоқаманд мебошанд, алдеҳиду кетонҳои α, β-беҳад дохил мешаванд, ки барои онҳо на танҳо хосиятҳои гурӯҳҳои функсионалии алоҳида (C=C ва C=O) балки баъзе хосиятҳои дигар низ хос мебошанд.

Мисоли оддитарини чунин алдеҳиду кетонҳо *алдеҳиди қаҳвагӣ ва бензалатсетон* мебошанд, ки бо усулҳои ҳосил кардан ва баъзе хосиятҳои онҳо шинос мешавеим.

Реаксияи Конденсатсияи Кляйзен-Шмид. Конденсатсияи алдеҳидҳои ароматӣ бо адеҳиду кетонҳои алифатӣ дар муҳити ишқорӣ ба ҳосилшавии пайвастаҳои ҳидроксикарбонилие, ки дар онҳо гурӯҳи ҳидроксил дар назди ҳалқаи бензол ҷойгир мебошад, оварда мерасонад. Чунин пайвастаҳои ҳидроксикарбонилӣ др шароити муқарарӣ чунон тез деҳидрататсия мешаванд, ки онҳоро ҷудо кардан намешавад. Онҳо зуд ба алдеҳиду кетонҳои α, β-беҳад табдил меёбанд.

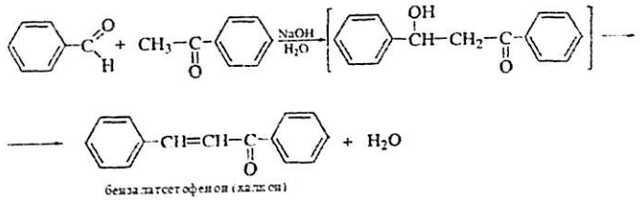


алдеҳиди қаҳвагӣ



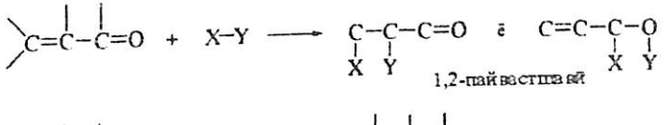
бензалатсетон

Конденсатсияи алдеҳиду кетонҳои ароматӣ. Дар ин реаксия алдеҳидҳо ҳамчун компоненти карбонилӣ ва кетонҳо бошанд ҳамчун компоненти метиленӣ иштирок мекунанд. Дар натиҷаи ин рексия кетонҳои α, β-беҳади ароматӣ ҳосил мешаванд, к ибо номи ***халконҳо*** маълум мебошанд.

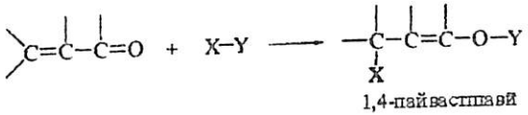


бензалатсетофенон (халкон)

Хосиятҳои химиявӣ. Реаксияҳои ё пайвастшаӣ бо алдеҳиду кетонҳои α,β-беҳад бо ду роҳ мегузаранд, яке пайастшавӣ бо гурӯҳи C=C ё гурӯҳи C=O, ки ***1,2 -пайвастшавӣ меноманд*** ва дуюм ***1,4 - пайвастшавӣ*** , яъне ба аввалу охири системаи алоқаманд (***пайвастшавии алоқаманд***) пайваст мешаванд.

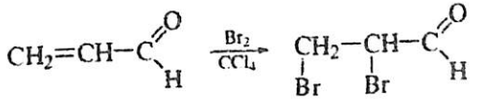


1,2-пайвастшавӣ



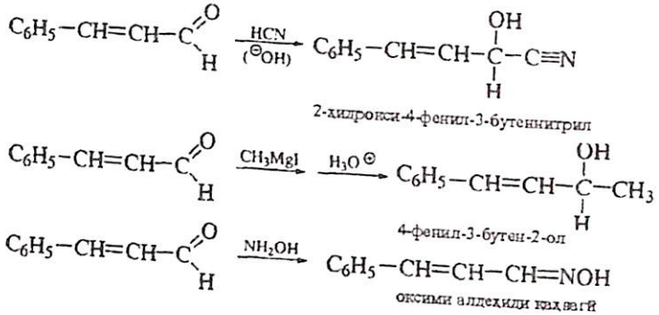
1,4-пайвастшавӣ

Пайвастшавии халогенҳо бо роҳи ***1,2-пайвастшавӣ*** мегузарад.

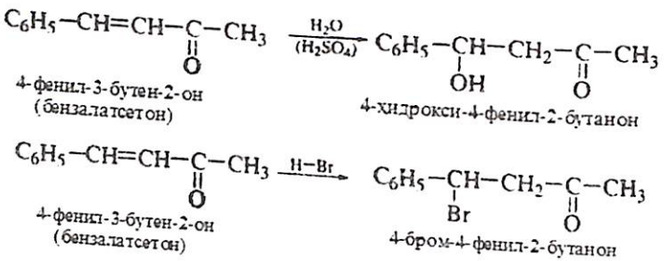


акролеин — 2,3-дибромпропанал

Беъзе реагентҳои нуклеофилӣ бо гурӯҳи C=O алдеҳиду кетонҳои α,β-беҳад бо роҳи ***1,2-пайвастшавӣ*** ба реаксия мераванд.



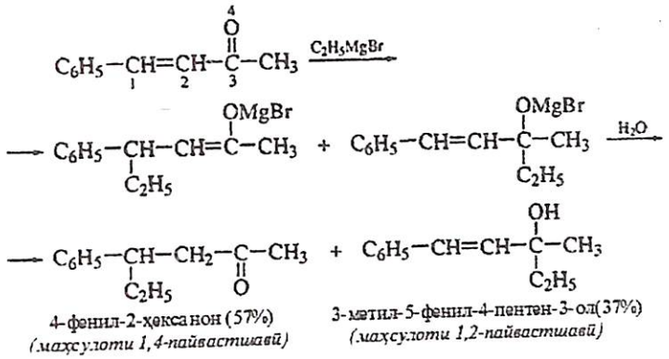
1,4-Пайвастшавии реагентҳои электрофилӣ. 1,4-Пайвастшавӣ бо иштироки реагентҳои электрофилӣ HCl, HBr, H_2O/H^+, CH_3OH/H^+ акси қоидаи Марковников мегузарад.



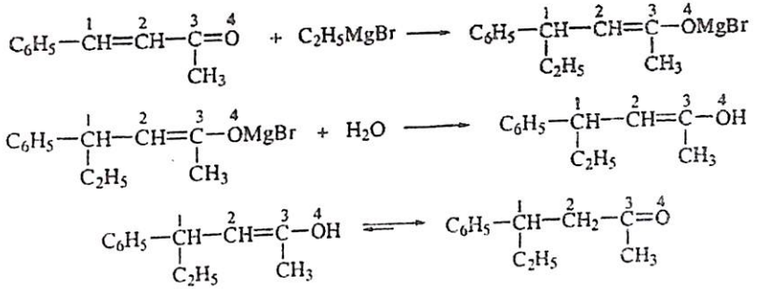
Пайвастшавии аксари С-нуклеофилҳо бо алдеҳиду кетонҳои α,β-беҳад ба таври ***1,4-пайвастшавӣ*** мегузаранд. Аз ҷумла пайвастшавии ионии сианид боҳамин роҳ мегузарад.



Реагенти Гриняр бо кетонҳои α, β-беҳад омехтаи маҳсулоти ***1,4-пайвастшавӣ*** ва ***1,2-пайвастшавӣ*** ҳосил мекунад.

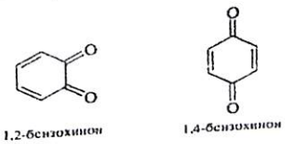


1,4-Ппайвастшавӣ зинаҳои зеринро дарбар мегирад.

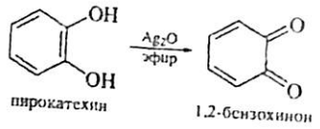


9.4. Хинонҳо.

Дикетонҳои α, β-беҳади сохти ҳалқагӣ доштаро хинонҳо меноманд. Муҳимтарини онҳо 1,2- ва1,4-хинонҳо мебошнд.

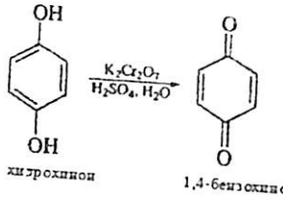


1,2-Бензохинонро аз пирокатехин дар натиҷаи оксид кардани он бо оксиди нукра, ҳосил мекунанд. 1,2-Бензохинон кристалҳо сурхча ҳосил мекунад, дар ҳаво тез оксид ва полимеризатсия мешавад.



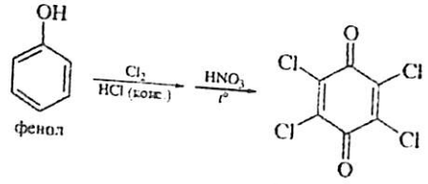
пирокатехин 1,2-бензохинон

1,4 -Бензохинонро аз ҳидрохинон дар натиҷаи оксид кардани он бо дихромати калий дар кислотаи сулфат, ҳосил мекунанд.



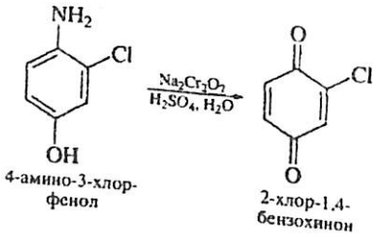
хингрохинон 1,4-бензохинон

Дар натиҷаи оксид крдани фенолҳо, анилинҳо, п-аминофенолҳо ҳосилаҳои бензохинонҳо ҳосил мешаванд.



фенол 2.3.5.6-тетрахлор-бензохинон (хлоранил)

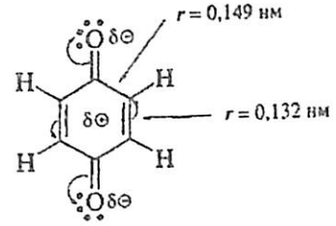
Хосиятҳои физикӣ ва сохти 1,4-бензохинон. 1,4-Бензохинон (конс.) моддаи кристаллии зардча буда, ҳарорати гудозишаш 115,7 ^{0}C мебошад. Дар об



4-амино-3-хлор-фенол 2-хлор-1,4-бензохинон

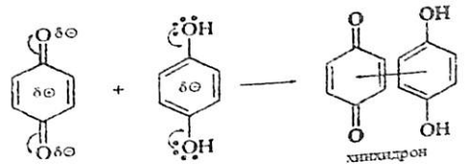
бадҳалшаванда буда, дар ҳалкунандаҳои органикӣ (этанол, эфири диэтил) ва ишқорҳо нагз хал мешавад.

Молекулат1,-бензохинон сохти моил дошт, дар он ҳамаи атомҳои карбон ва оксиген дар ҳолати sp^2 ҳибридизатсия қарор доранд.



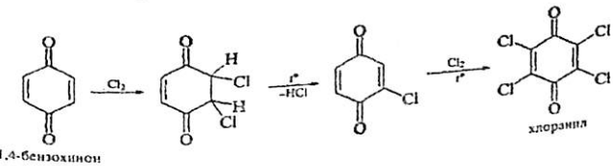
Аз сабаби он, ки бензохинон аз моносикли моили шаш π-электрон дошта иборат мебошад, онро ба синфи пайвастаҳои ароматӣ дохил кардан мумкин мебошад. Вале дарози бардҳои C_1-C_2 ва C_2-C_3 то андозае фарқ мекунанд, ки онҳоро ба синфи дикетонҳои α,β-беҳад дохил кардан дурусттар мебошад.

Хосиятҳои химиявӣ. *Хосиятҳои π-аксептории хинон.* Омехтаи эквимолекулявии 1,4-бензохинон ва ҳидрохинонро ***хинҳидрон*** меноманд. Хинҳидрон -π-комплексе мебошад, ки дар он ҳидрохинон π-донор (ё π-асос) буда, 1,4-бензохинон π-аксептор(ё π-кислота) мебошанд.



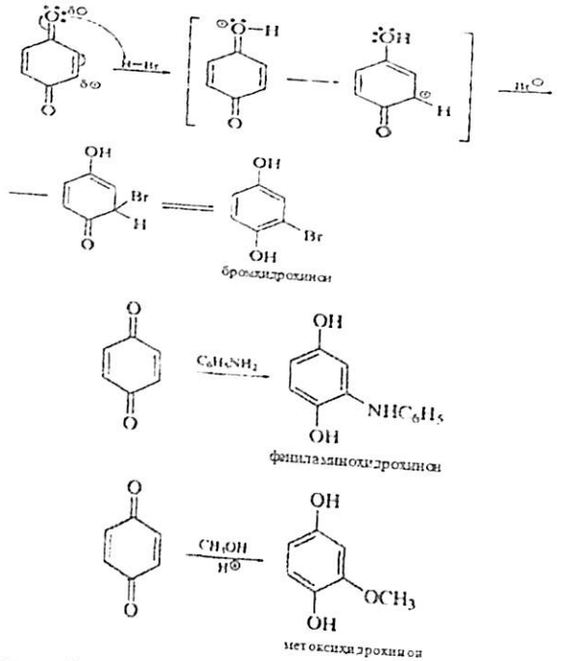
хинҳидрон

1,2 ва 1,4-Пайвастшавӣ. Барои хинонҳо мисли дигар пайвастаҳои карбонилии α,β-беҳад реаксияҳои 1,2- ва 1, 4-пайвастшавӣ хос мебошанд.

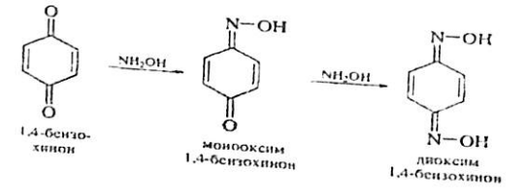


1,4-бензохинон хлоранил

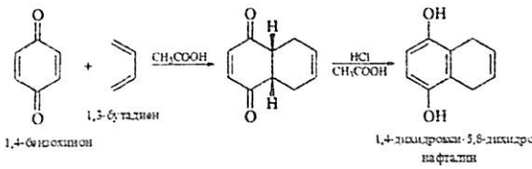
Кислотаҳои ҳидрогенҳалогенӣ (HCl, HBr), спиртҳо (дар иштироки кислотаҳо) ва аминҳо бо роҳи 1,4-пайвастшавӣ ба реаксия рафта, маҳсулотҳои ҳосилшуда минбаъд ароматизатсия мешаванд.



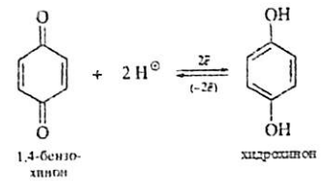
Дар реаксияи бензохинон бо нуклеофилҳои қавӣ C=O иштирок мекунад.



Реаксияи Дилс-Алдер. 1,4-Бензохинон диенофили фаъол мебошад. Вай бо 1,3-бутадиен дар маҳлули кислотаи атсетат ба реаксияи синтези диенӣ дохил мешавад. Аддукти ҳосилшуда бо таъсири HCl ароматизатсия шуда, ба ҳосилаҳои гидрохинон мубадал мешавад.



Барқароркунии хинонҳо. Хинонҳо оксидкунандаҳои пурқувват мебошанд. Бинобар ин, онҳо бо осонӣ барқарор шуда, ҳидроксибензолҳоро ҳосил мекунанд. Ба сифати барқароркунанда $Na_2S_2O_4$, Na_2SO_3, 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 ҳидроксиди мис(II) чӣ тавр муайян кардан мумкин аст?

3. Дар табаддулоти оварда шуда пайвастҳои A, B, C, Д-ро муаян кунед. Муодилаи реаксияҳоро нависед.

$$C_2H_2 + 2HBr \rightarrow A + 2NaOH \rightarrow B + H_2 \xrightarrow{Ni,t} C + Na \rightarrow Д$$

4. Дар табаддулоти зерин муодилаи реаксияҳоро нависед ва шароити гузаштани онҳоро нишон диҳед:

$$CH_4 \rightarrow X \rightarrow CH_3{-}CHO \rightarrow C \rightarrow C_2H_5Br \rightarrow Z \rightarrow CH_3{-}CHO$$

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 хидрогенонии атсетонро нависед ва моддаи хосилшударо номбар намоед.

8. Ба воситаи кадом реаксия атсетонро аз алдехиде, ки бо вай изомер аст, фарқ кардан мумкин аст?

9. Баробарии реаксияи атсеталдехидро бо маҳлули аммиакии оксиди нуқра нависед.

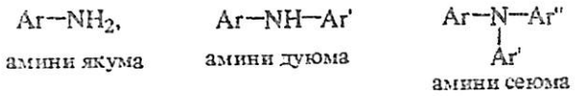
10. Муодилаи реаксияҳои аз атсеталдехид ҳосил кардани моддаҳои зеринро пешниҳод намоед: а) метан; б) бутан; в) атсетилен.

БОБИ 10
АМИНҲОИ АРОМАТӢ

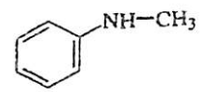
Аминҳои ароматӣ ҳосилаҳои карбоҳидрогенҳои ароматиеро меноманд, ки дар онҳо як ё якчанд атомҳои ҳидрогени ҳалқаи бензол бо аминогуруҳ (NH_2) иваз шудааст.

Аз тарафи дигар аминҳои ароматиро ҳамчун ҳосилаи аммиак, ки дар он як ё якчанд атоми ҳидроген бо радикали ароматӣ иваз шудааст, хисобидан мумкин аст.

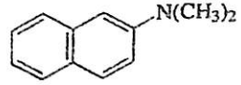
Ба монанди аминҳои алифатӣ аминҳои ароматӣ ҳосилаҳои аммиак буда, онҳо низ якума, дуюма ва сеюма мешаванд.



Аминҳо вобаста ба намуди радикалҳои бо атоми нитроген пайвастбуда ба аминҳои ароматӣ ва алкилароматӣ ҷудо мешаванд. Ба аминҳои алкилароматӣ пайвастагиҳои зерин дохил мешаванд.

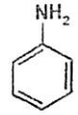


N-метиланилин



N,N-диметил-β-нафтиламин

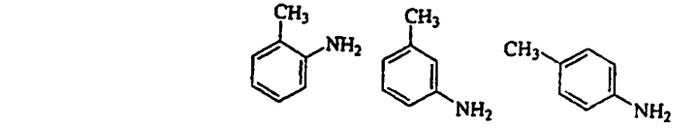
Намояндаи аввали аминҳои ароматӣ анилин мебошад.



анилин (фениламин, аминобензол)

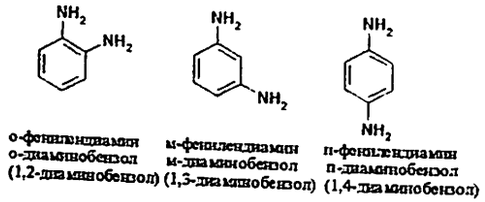
Номгузории аминҳои ароматӣ. Барои аминҳои ароматӣ асосан номгузории тривиалӣ хос мебошад.

Мувофиқи номгузории систематикӣ ҳангоми номгузории аминҳо аз номи радикалҳо бо илова кардани пасванди **-амин** ё пешванди **амино-** истифода бурда мешавад.



	орто-толуидин	мета-толуидин	пара-толуидин
Номгузорӣ тривиалӣ:	орто-толилламин	мета-толилламин	пара-толилламин
Номгузорӣ систематикӣ:	орто-аминотолуол (2-аминотоуол)	мета-аминотолуол (3-аминотолуол)	пара-аминотоуол (4-аминотолуол)

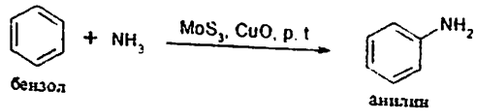
Дар ҳалқаи ароматӣ метавонад ду ва зиёда гуруҳҳои аминӣ мавҷуд бошанд. Номи пайвастагиҳои ду гуруҳи аминӣ дошта (диаминҳо) аз номи боқимондаи ҳалқаи ароматии дувалента, пасванди **–диамин** ё пешванди **диамино-** ва карбоҳидрогени дахлдор ҳосил мешаванд.



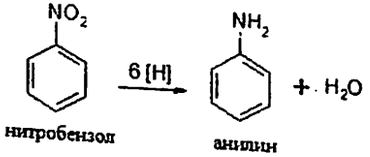
о-фенилендиамин	м-фенилендиамин	п-фенилендиамин
о-диаминобензол	м-диаминобензол	п-диаминобензол
(1,2-диаминобензол)	(1,3-диаминобензол)	(1,4-диаминобензол)

10.1. Усулҳои ҳосил кардан.

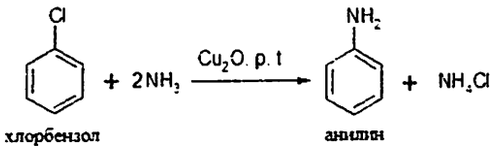
Аминонидани бензол. Бевосита аминонидани бензол бо аммиак дар шароити душвор бо иштироки катализаторҳо (намакҳои молибден, волфрам, хром ва оксиди никел ё мис) дар ҳарорати 400^{0}C мегузарад.



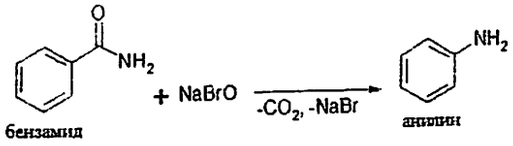
Барқарор намудани нитробензол. Бо ин усул аввалин бор Зинин Н.Н. (с.1842) анилинро тавассути таъсир намудани сулфиди аммоний ба нитробензол ҳосил намуд.



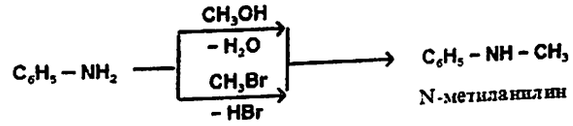
Аммонолизи арилҳалогенидҳо. Дар солҳои охир аминҳои ароматиро аз ҳалогенҳосилаҳои ароматӣ ҳосил мекунанд. Аз сабаби он, ки атоми ҳалогени бо ҳалқаи ароматӣ пайвастабуда камҳаракат мебошад, ин реаксия дар шароити душвор бо истифодаи катализаторҳо гузаронида мешавад. Аз тарафи дигар ворид намудани ҷойнишинҳои электроноакцепторӣ ба ҳалқаи бензол равиши ин реаксияро осонтар мекунад. Ин реаксия бо механизми ҷудошавӣ-пайвастшавӣ мегузарад.



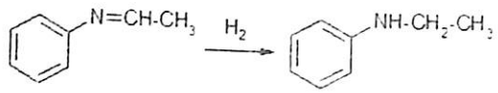
Реаксияи Гофман. Дар натиҷаи ҷудошавии CO_2 аз амиди кислотаҳои карбонӣ аминҳои якумин ҳосил мешаванд. Ин реаксия дар иштироки гипоҳалогенитҳои металлҳои ишқорӣ ҳангоми 40-80^{0}C будани ҳарорат мегузарад.



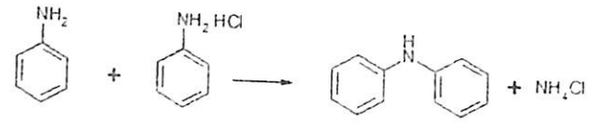
Алкилонидани аминҳои якумини ароматӣ. Аминҳои дуюма алкилароматӣ тавассути реаксияи алкилонидани аминҳои якума ароматӣ бо спиртҳо ё алкилҳалогенидҳо ҳосил карда мешаванд.



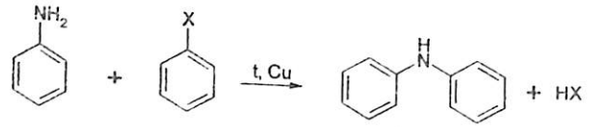
Ҳидрогенонидани асосҳои Шифф. Ҳангоми ҳирогенонидани асосҳои Шифф низ аминҳои дуюма ҳосил мешаванд.



Гарм намудани аминҳои якума ароматӣ бо намакҳоишон ва таъсири аминҳои якума ароматӣ бо арилҳалогенидҳо. Дар натиҷаи ин реаксияҳо аминҳои дуюмини ароматӣ ҳосил мешаванд.



дифениламин



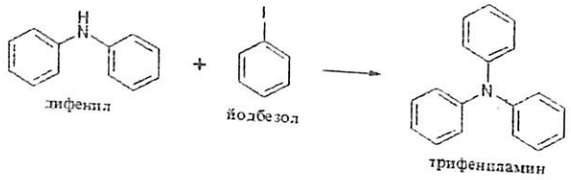
дифениламин

Ҳосил намудани аминҳои ароматии сеюмин. Ҳангоми алкилонидани аминҳои ароматӣ метавонад аминҳои алкилароматии сеюма ҳосил шаванд.



N,N-диметиланилинобензол

Аминҳои ароматии сеюмаро ҳангоми арилонидани аминҳои ароматии дуюма ҳосил кардан мумкин аст.



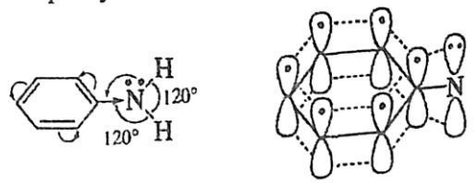
дифенил йодбензол трифениламин

10.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Аминҳои ароматӣ моддаҳои моеъи ҳарорати баланди ҷушиш дошта ё моддаҳои кристаллӣ буда, дорои бӯи нофорам мебошанд. Онҳо моддаҳои заҳрнок ҳастанд. Бо зиёд шудани радикалҳои алкилӣ ва фенилӣ дар об ҳалшавандагиашон кам шуда, бо зиёд шудани миқдори аминогуруҳ дар молекула ҳалшавандагиашон дар об зиёд мешавад. Аминҳои ароматӣ дар спиртҳо ва эфирҳо нагз ҳал мешаванд. Онҳо дар оксигени ҳаво бо осонӣ оксид мешаванд.

Сохти электронии аминҳои ароматӣ. Дар молекулаи анилин аз ҳисоби нисбатан баланд будани қобилияти электроноаксептории атоми нитроген зиччии электрон тавассути системаи σ-банд ба тарафи ҳетероатом лағжида шудааст, яъне атоми нитроген –I –эффект зоҳир менамояд. Вале электроманфигии атоми нитоген (3,0) нисбат ба электроманфигии атоми карбоне, ки дар ҳолати sp^2-ҳибридшавӣ қарор дорад (2,8) на он қадар зиёд мебошад. Аз ҳамин сабаб –I –эффекти атоми нитроген кам мебошад.

Ҷуфти электронҳо озоди атоми нитроген дар молекулаи анилин бо π-электронҳои ҳалқаи бензол алоқаманд мебошанд, яъне дар ин ҳолат +M –эффект дида мешавад. Эффекти мезомерии мусбии ҳосилшаванда бисёр назарас мебошад. Аз ҳамин сабаб таъсири +M –эффект нисбат ба –I –эффект зиёд мебошад: + M > -I. Шакли резонансии сохти электрони молекулаи анилилинро чунин тасвир кардан мумкин аст.



10.3. Хосиятҳои химиявӣ

Дар реаксияҳои химиявӣ метавонанд гуруҳи аминӣ ё ҳалқаи 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.

$$C_6H_5-NH_2 + HCl \rightleftharpoons [C_6H_5-NH_3]^+Cl^-$$

хлорид фениламмоний

Хосияти асосии аминҳои ароматӣ нисбат ба аминҳои алифатӣ камтар аст. Камшавии хосияти асосии анилин нисбат ба аминҳои алифатӣ дар боҳамтаъсиркунии ҷуфти электронҳои таҳсимнашудаи нитроген бо электронҳои ҳалқаи бензол (алоқамандӣ) мебошад. Алоқамандии мазкур қобилияти пайвасткунии протонро ба ҷуфти таҳсимнашудаи электронӣ камтар мекунад.

Дар қатори зерин хосияти асосии аминҳо кам мешаванд.

$$Alk\text{-}NH_2 > NH_3 > C_6H_5N(Alk)_2 > C_6H_5NHAlk > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH > (C_6H_5)_3N$$

Ҳамин тавр дар алкиламинҳои ароматӣ хосияти асосӣ зиёд буда, ҳангоми пайваст намудани ҳалқаи ароматии дуюм ва сеюм бо нитрогени анилин хосияти асосии он кам мешавад (трифениламин таҳрибан хосияти асосӣ зоҳир намекунад).

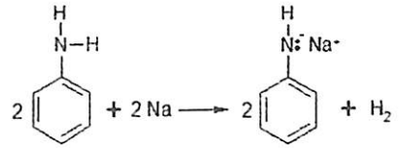
Дар вақти ворид намудани ҷойнишинҳои гуногун ба ҳалқаи бензол низ хосияти асосии аминогуруҳ таҳйир меёбад.

Ҷойнишинҳои электроноаксепторӣ алоқамандии атоми нитрогенро бо ҳалқаи бензол зиёд намуда, хосиятҳои асосии аминҳоро кам мекунанд.

Ҷойнишинҳои электронодонорӣ бошанд, боиси зиёд шудани зиччии 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 р, π-алоқамандӣ зиччии электронӣ дар атоми нитроген кам шуда, қутбнокии банди байни N-H зиёд мешавад.

Ҳангоми боҳамтаъсиркунии аминҳои ароматӣ бо металлҳои ишқорӣ ва амидҳо ҳидроген хориҷ мешавад.

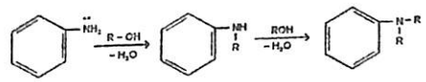


2. Хосиятҳои нуклеофилии аминҳои ароматӣ

Ҳарчанд, ки хосияти нуклеофилии аминҳои ароматӣ нисбати аминҳои алифатӣ кам мебошад, вале барои онҳо реаксияҳои алкилонидан, ацилонидан, боҳамтаъсиркунӣ 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 дуюма ва сеюма истифода мешавад.

Реаксияи мазкур бо механизми ҷойивазкунии нуклеофилӣ (S_N) мегузарад. Вобаста ба сохти ҳалогеналкан ё спирт реаксия метавонад ба таври S_N1 ё S_N2 гузарад.



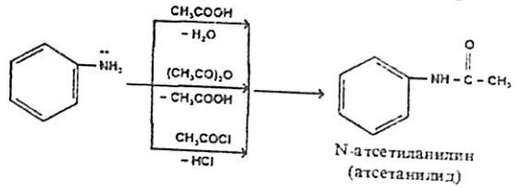
Ди - ва трифениламинҳо хосияти нуклеофилии кам доранд. Аз ҳамин сабаб реаксияҳои алкилонидан бо онҳо суст мегузарад.

б) Атсилонидани аминҳои ароматӣ. Атоми ҳидрогени гуруҳи амини дар аминҳои якумин ва дуюмин метавонад бо радикали атсилӣ (RCO-) иваз шавад.

Атсилонидани аминҳои ароматӣ на танҳо бо ёрии анҳидрид ва хлорангидриди кислотаҳои карбонӣ инчунин бо ёрии кислотаҳои карбонӣ низ сурат мегирад.

Дар натичаи реаксия аминҳои ароматӣ ба амиди кислотаҳои карбонии дахлдор мубаддал мегарданд.

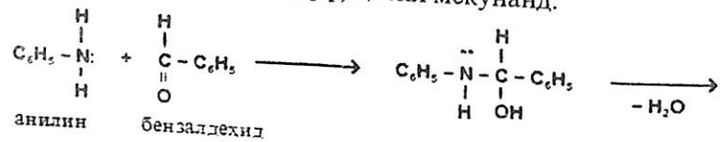
Ҳосилаҳои атсилии анилинро **анилидҳо** меноманд. Ин реаксияҳо бо механизми ҷойивазкунии нуклеофилӣ (S_N) мегузаранд.



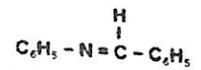
N-атсетиланилин
(атсетанилид)

Реаксияи атсилонидан аҳамияти бисёр калон дорад. Онро барои ҳимоя намудани гуруҳи аминӣ васеъ истифода мебаранд. Амиди кислотаҳои карбонӣ дар муҳити ишқорӣ ва кислотагӣ ба осонӣ ҳидролиз мешаванд. Дар натиҷаи ҳидролизшавӣ гуруҳи аминии ҳимояшуда 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.



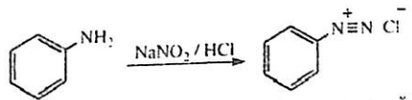
анилин бензальдегид



азометин (асоси Шифф)

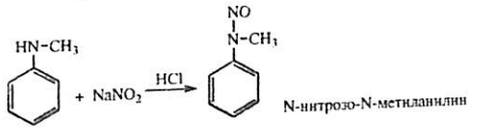
г) Реаксия аминҳои ароматӣ бо кислотаи нитрит. Ҳангоми таъсири байниҳамдигарии аминҳои ароматии якума, дуюма ва сеюма бо кислотаи нитрит маҳсулотҳои гуногун ҳосил мешаванд.

Ҳангоми таъсири мутақобилаи аминҳои якума ароматӣ бо кислотаи нитрит дар ҳарорати 0-5°С диазопайвастаҳо ҳосил мешаванд.



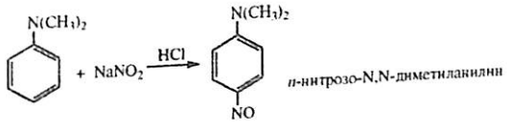
хлорид фенилдиазоний

Ҳангоми таъсири мутақобилаи аминҳои дуюма ароматӣ бо кислотаи нитрит N-нитрозо-N-метиланилинҳо ҳосил мешаванд.



N-нитрозо-N-метиланилин

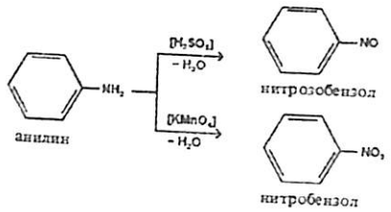
Ҳангоми таъсири мутақобилаи аминҳои сеюма ароматӣ бо кислотаи нитрит реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ ба амал меояд.



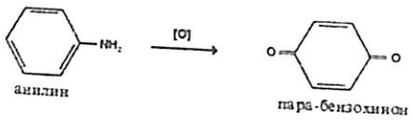
п-нитрозо-N,N-диметиланилин

3. Оксидшавии аминҳои ароматӣ.

Аминҳои ароматӣ дар муқоиса ба аминҳои алифатӣ бо осонӣ оксид мешаванд. Аминҳои якумаи ароматӣ бо пероксиди кислотаи сулфат (H_2SO_5) то нитрозопайвастаҳо оксид шуда, бо ёрии перманганати калий ё пероксиди ҳидроген бошад нитроҳосилаҳои аренҳоро ҳосил менамоянд.



Агар анилинро бо килотаи хромат, дуоксиди манган ва кислотаи сулфат оксид намоем, дар натиҷа бензохинон-1,4 ҳосил мешавад.



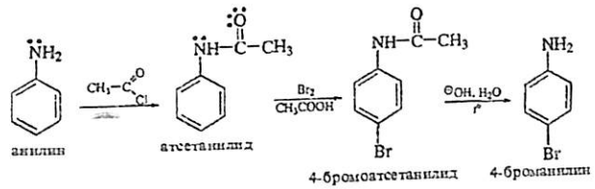
4. Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар ҳалқаи ароматӣ

Таъсири гуруҳи аминӣ дар аминҳои ароматӣ ба он оварда мерасонад, ки реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар орто- ва пара-ҳолати ҳалқаи ароматӣ ба осонӣ гузарад.

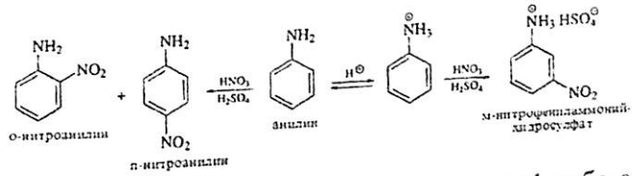
а) Ҳалогенонидани анилин. Реаксияи ҳалогенонидани анилин бе иштироки катализатор гузашта, якбора се атоми ҳидроген бо атомҳои ҳалоген иваз мешаванд.



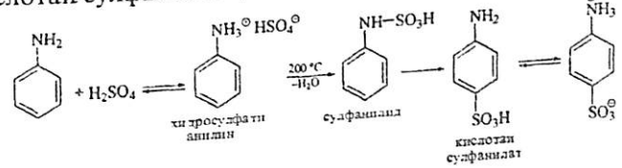
Барои нигоҳ доштани реаксия дар зинаи моноҳалогенҳосила бояд таъсири фаъолнокунандагии аминогуруҳро кам намоем, ки инро тавассути реаксияи атсилонидан фароҳам овардан мумкин аст. Бромонидани атсетанилид дар кислотаи сирко ба ҳосилшавии монобромид оварда мерасонад.



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.



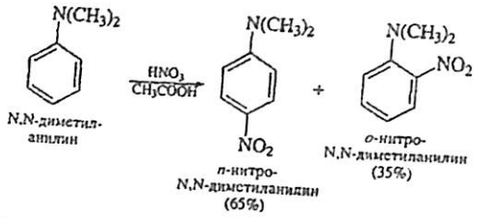
в) Сулфонидани анилин. Таъсири кислотаи сулфат бо анилин дар ҳарорати паст ба ҳосилшавии ҳидросулфати анилин оварда мерасонад. Ҳангоми гарм намудан ҳидросулфати анилин ба сулфанилид мубаддал мегардад. Агар ҳарорати реаксионӣ то 200°C боло бурда шавад, дар натиҷа кислотаи сулфанилат ҳосил мешавад.



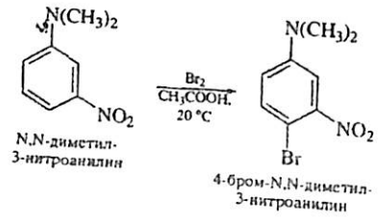
5. Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар ҳалқаи бензоли аминҳои сеюмаи ароматӣ. Диалкиламиногурӯҳҳо (R_2N-) нисбат ба гуруҳи аминӣ қобилияти баланди электрондиҳиро доранд. Аз ҳамин сабаб реаксияи ҷойивазкунии электрофилии аминҳои сеюма ароматӣ дар шароити бисёр нарм гузаронида мешавад. Дар поён мисоли баъзе

реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ бо бо аминҳои сеюмаи ароматӣ оварда шудаанд.

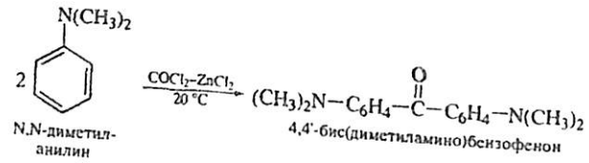
Нитронидан.



Бромонидан.



Атсилонидан.



БОБИ 11

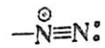
ДИАЗОПАЙВАСТАҲО

Диазопайвазтаҳо пайвастаҳои органикие мебошанд, ки онҳо дорои гуруҳҳои $-N_2X$ ё $=N_2$ буда, онҳо бо радикали карбоҳидрогенӣ мебошанд. Банди байни N-N-ро дар шакли дучанда ё сечанда навиштан мумкин аст. Атомҳои нитроген дар ҳолати **sp**-ҳибридшавӣ қарор дорад. Диазопайвастаҳо дар шакли молекулаҳои нейтралӣ ва катионҳо вомехуранд.

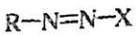
Таснифи ва номгузории диазопайвастаҳо

Диазопайватаҳои ароматӣ аз дизопайвастаҳои алифатӣ бо хосиятҳои химивӣ, устуворӣ ва сохташон ба куллӣ фарқ мекунанд. Вобаста ба сохти гуруҳи N_2 диазопайвастаҳоро ба гуруҳҳои зерин ҷудо мекунанд:

1. Намакҳои диазоний



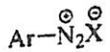
2. Диазоҳосилаҳо



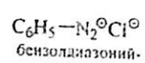
3. Диазоаклканҳо



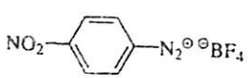
Дар тадбиқи амалия бештар намакҳои ароматии диазоний мавриди истифода қарор гирифтаанд, ки онҳоро ба таври умумӣ чунин навиштан мумкин аст.



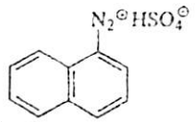
Дар ин ҷо аниони X^- метавонад аниони кислотаҳои қавӣ (Cl^-, Br^-, I^-, HSO_4^-) ё аниони комлексҳо ($FeCl_4^-$, BF_4^-) бошад. Намунаи намакҳои ароматии диазоний дар поён оварда шудааст.



бензолдиазоний-хлорид



п-нитробензолдиазоний-тетрафторборат



1-нафталиндиазоний-хидросулфат

11.1. Усулҳои ҳосил кардан.

Намакҳои арендизоний 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 кутоҳ реаксияи мазкур барои синтези синфҳои гуногуни пайвастаҳои ароматии аҳамияти калон пайдо кард. Дар саноат намакҳои арендиазоний барои ҳосил намудани рангҳои гуногун васеъ истифода бурда мешаванд. Аз ҳамин сабаб реаксияи диазотонӣ дар химияи органикӣ ба таври нисбатан пурра омухта шудааст.

Реаксияи диазотонии аминҳои ароматии якуминро дар шакли умумӣ чунин ифода кардан мумкин аст.

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HCl \longrightarrow \overset{\oplus}{Ar}N{\equiv}N\overset{\ominus}{Cl} + NaCl + 2H_2O$$

Аз рӯи гузариши реаксияи дидан 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.

$$\overset{\oplus}{Ar}N{\equiv}N + H_2N\text{-}Ar \longrightarrow \underset{\text{триазен}}{ArN{=}N\text{-}NH\text{-}Ar}$$

$$\overset{\oplus}{Ar}N{\equiv}N + \text{C}_6\text{H}_4(NH_2) \longrightarrow Ar\text{-}N{=}N\text{-}\text{C}_6\text{H}_4(NH_2)$$

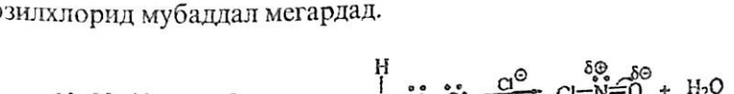
Диазотонӣ – реаксияи экзотермӣ буда, дар натиҷа гармии зиёд хориҷ мешавад. Намакҳои диазони аз ҷиҳати термикӣ ноустувор мебошанд. Аз ҳамин сабаб реаксияи диазотонӣ дар ҳарорати 0-5°C гузаронида мешавад.

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.

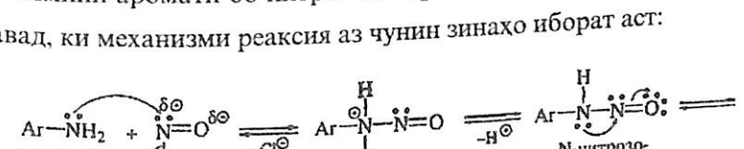
$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$

Кислотаи нитрити ҳосилшуда аз таъсири кислотаи хлорид ба нитрозилхлорид мубаддал мегардад.

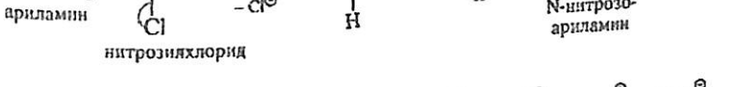


кислотаи нитрит — нитрозилхлорид

Амини ароматӣ бо нитрозилхлориди ҳосилшуда ба реаксия дохил мешавад, ки механизми реаксия аз чунин зинаҳо иборат аст:



ариламин — нитрозияхлорид — N-нитрозо-ариламин



арендиазохидрат — арендиазоний-хлорид

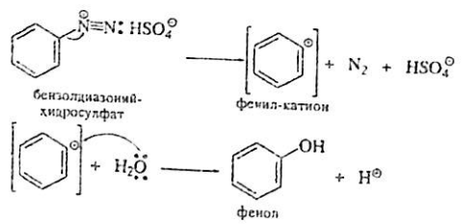
11.2. Хосиятҳои химиявӣ

1. Реаксияҳои намакҳои ароматии диазоний бо хориҷшавии нитроген.

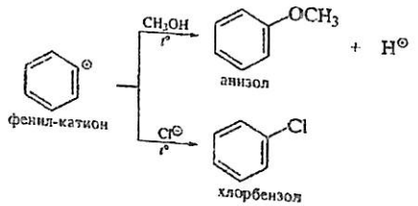
Ҷойивазкунии диазогуруҳ ба гуруҳи ҳидроксил. Реаксияи мазкур ба таври реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилӣ дар назди атоми карбони ҳалқаи бензол мегузарад. Агар маҳлули обии намакҳои бензолдиазониро ба маҳлули обии кислотаи сулфат ҳамроҳ намуда гарм кунем, дар натиҷа диазопайваста таҷзия шуда, нитроген ва фенол ҳосил мешавад.

$$Ar-\overset{\oplus}{N}\equiv N\ HSO_4^{\ominus} + H_2O \xrightarrow{t^\circ} ArOH + N_2 + H_2SO_4$$

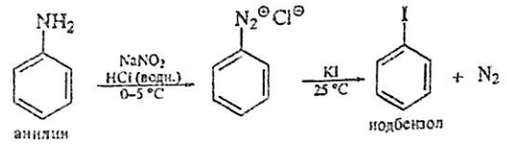
Дар раванди гузариши реаксия ҳамчун моддаи мобайна фенилкатион ҳосил мешавад.



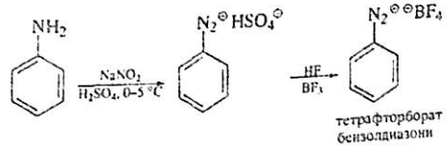
Исботи ҳосилшавии фенилкатионро ҳамчун моддаи мобайна, дар пайвастшавии он ба дилхоҳ реагенти нуклеофилие, ки дар маҳлул мавҷуд мебошад, мушоҳида кардан мумкин аст. Масалан ҳангоми таҷзияи бензолдиазоний дар маҳлули обии спирти метил, ба ғайр аз фенол инчунин анизол низ ҳосил мешавад. Ҳангоми мавҷуд будани хлорид-ион дар баробари маҳсулотҳои дахлдор инчунин ҳосилшавии хлорбензол низ ба мушоҳида мерасад.

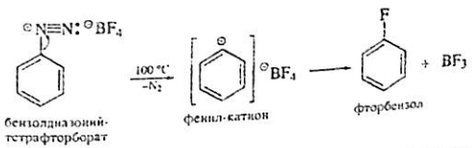


Ҷойивазкунии диазогуруҳ ба иод. Агар дар муҳити реаксионӣ иони иод мавҷуд бошад, диазогуруҳ бо осонӣ ба атоми иод иваз мешавад. Хосияти нуклеофилии иони иод нисбат ба иони хлор зиёдтар мебошад. Аз ҳамин сабаб ҳангоми мавҷуд будани ионҳои иод ва хлор дар маҳлул ҳамчун маҳсулоти иловагӣ хлорпайвастаҳо ҳосил намешаванд.

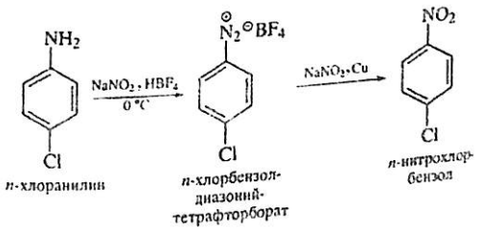


Ҷойивазкунии диазогуруҳ ба фтор ва нитрогуруҳ. Арилкатиони ҳамчун моддаи мобайна ҳосилшаванда метавонад иони фторро низ ба худ пайваст кунад (реаксияи Шиман, 1927). Реаксияи мазкур ҳангоми таҷзияи термикии тетрафторборати арендиазоний мегузарад.

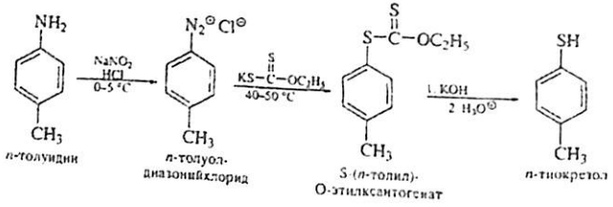




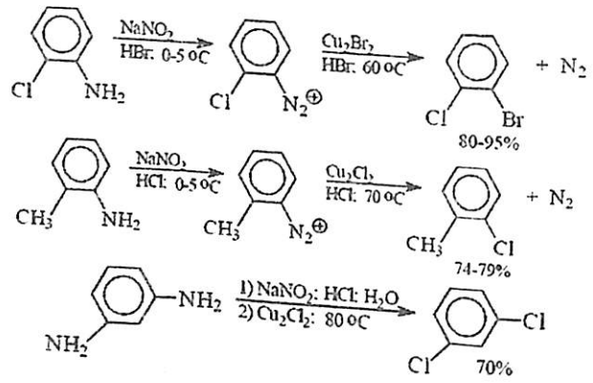
Агар суспензияи тетрафторборати арендиазониро дар иштироки хлориди мис бо маҳлули обии нитрити натрий омехта кунем, дар натиҷа нитроаренҳо ҳосил мешаванд.



Ҷойивазкунии диазогуруҳ ба тиогуруҳ. Ҳангоми таъсири маҳлули обии намакҳои арендиазоний бо этилксантогенат дар натиҷа S-арил-O-этилксантогенат ҳосил мешавад, ки ҳангоми ҳидролизшавӣ тиофенолҳои дахлдор ҳосил мешаванд.

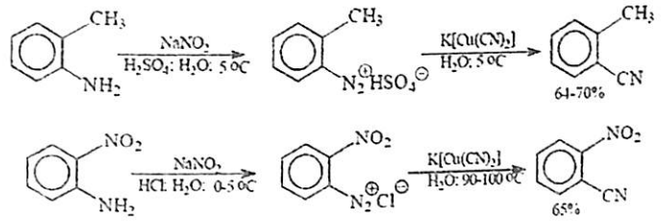


Ҷойивазкунии диазогуруҳ ба хлор бром ва сиангуруҳ. Баромади маҳсулоти арилхлоридҳо, арилбромидҳо ва арилсианидҳо ҳангоми реаксияи байни намакҳои диазоний бо хлорид, бромид ва сианид-ионҳо бе иштироки катализатор тақрибан то 20% мебошад. Ин моддаҳоро тавассути реаксияи Т. Зандмейер (с.1884) бо баромади 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 комплексии $Cu(CN)_2^-$ ба ҳисоб меравад.



Ҷойивазкунии диазогуруҳ ба ҳидроген (реаксияи дезаминонидан). Ҳангоми гарм намудани омехтаи этанол бо намакҳои диазоний диазогуруҳ метавонад бо ҳидроген иваз шавад.

$$C_6H_5N_2^{\oplus}Cl^{\ominus} \xrightarrow[t^\circ]{CH_3CH_2OH} C_6H_6 + N_2 + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + HCl$$

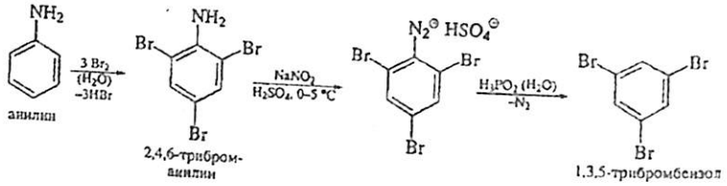
Раванди мазкур бо ҳосилшавии фенил-катион мегузарад, ки инро аз рӯи ҳосилшавии фенетол – ҳамчун маҳсулоти иловагӣ тасдиқ кардан мумкин аст.

$$C_6H_5\overset{\oplus}{N}\equiv N\ Cl^{\ominus} \xrightarrow[t^\circ]{CH_3CH_2OH} \underset{\text{фенетол}}{C_6H_5OC_2H_5} + C_6H_6 + HCl + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

Реаксияи барқароршавии намакҳои диазоний дар маҳлули обии кислотаи ҳипофосфит-H_3PO_2 кулайтар мегузарад. Ҳангоми каме барзиёд гирифтани миқдори H_3PO_2 баромади реаксия дар ҳарорати паст низ бисёр хуб мебошад.

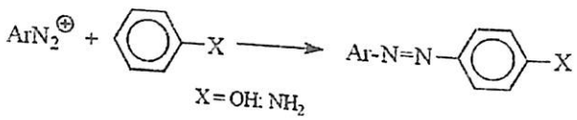
$$Ar-\overset{\oplus}{N}\equiv N\ Cl^{\ominus} \xrightarrow[10-25\ ^\circ C]{H_3PO_2,\ H_2O} ArH + N_2 + HCl + H_3PO_3$$

Ин раванд имконият медиҳад, ки пас аз иҷро намудани масъалаи дахлдори синтетикӣ гуруҳи аминӣ аз молекула дур карда шавад. Ин усул бисёр вақт барои синтези ҳосилаҳои аренҳо истифода бурда мешавад. Масалан аз анилин 1,3,5-трибромбензолро ҳосил мекунанд.

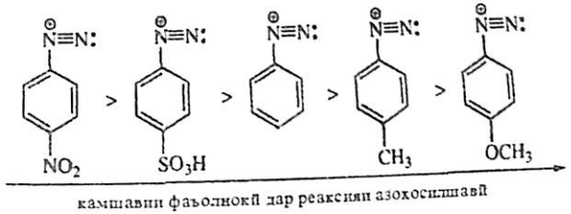


2. Реаксияҳои намакҳои диазопайвастаҳои ароматӣ бе хориҷшавии нитроген.

Реаксияи азоомезиш. Реаксияи ҷойивазкунии электрофилиро бо иштироки намакҳои арендиазоний реаксияҳои азоомезиш меноманд. Субстратҳои ароматӣ (фенолҳо ва аминҳо) дар ин реаксия ба сифати азотартибдиҳандаҳо баромад мекунанд. Ин реаксия аз нуқтаи назари амалӣ бисёр муҳим мебошад. Намакҳои диазоний бо фенолҳо ва аминҳои ароматӣ ба реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дохил шуда, азопайвастаҳои рангаро ҳосил мекунанд, ки дар онҳо ду ҳалқаи ароматӣ бо ҳамдигар тавассути азогуруҳ (N=N) пайваст шудаанд.

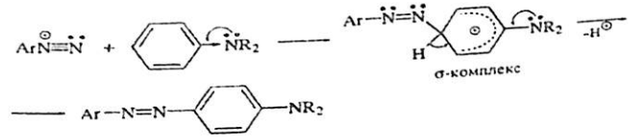


Суръати реаксия аз хосияти электрофилии катиони диазоний ва хосияти электронодонории азотартибдиҳанда вобастагӣ дорад. Катионҳои диазоний электрофилҳои заиф ба ҳисоб мераванд, аз ҳамин сабаб танҳо бо ҳосилаҳои бензол, ки дар онҳо гурӯҳҳои электронодонорӣ мавҷуданд, ба реаксия дохил мешаванд. Ба хосияти электрофилии катионҳои диазоний ҷойнишинҳои дар ҳалқабуда таъсири ҷиддӣ мерасонанд. Агар дар ҳалқаи ароматӣ ҷойнишинҳои электроноаксепторӣ мавҷуд бошанд, хосияти электрофилии катионҳои диазониро баланд мекунанд.

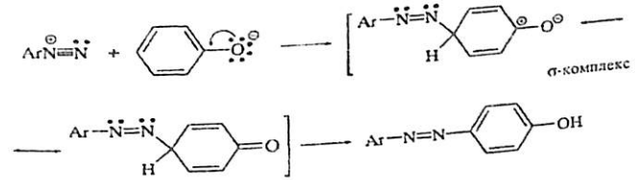


Механизми реаксияи азоомезиш. Чи хеле, ки дар боло қайд намудем реаксияи мазкур ба реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ дохил мешавад. Реаксия аз зинаҳои зерин иборат мебошад:

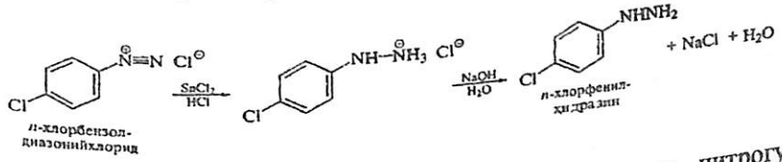
Реаксияи азоҳосилшавӣ бо аминҳо.



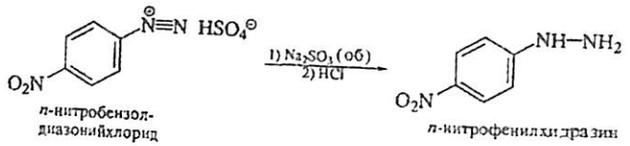
Реаксияи азоомезиши бо феноксид-ион.



Барқароршавии намакҳои арендиазоний то арилҳидразинҳо. Дар шароити лабораторӣ арилҳидразинҳои 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 нитрогуруҳ барқароркунӣ дар иштироки сулфити натрий гузаронида мешавад, чунки хлориди қалъагӣ қобилияти барқароркунии нитрогуруҳро низ дорад.

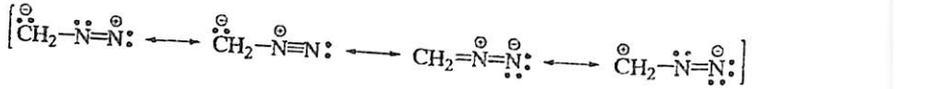


11.3. Диазоалканҳо

Сохти молекулаи диазоалканҳои алифатиро бо формулаи умумии зерин ифода кардан мумкин аст.



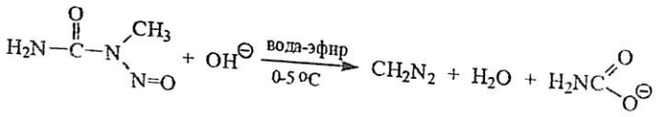
Заряди манфӣ дар диазоалканҳо байни атоми нитрогени канорӣ ва карбон тақсим шудааст. Структураи резонансии диазоалканҳо чунин мебошад.



Диазоалканҳо ҳамчун реагентҳои бифилӣ (дузаряда) қобилияти баланди реаксионӣ дошта, дар ҳарорати хона ноустувор мебошанд. Дар ҳарорати -20°С маҳлули эфирии диазометан метавонад ба муддати дароз нигоҳ дошта шавад.

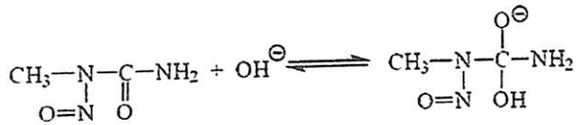
11.3.1. Усулҳои ҳосил намудани диазоалканҳо.

1. Таъсири N-метил-N-нитрозомочевина ба маҳлули консентронидаи ишқорҳо. Ин реаксия яке аз усулҳои беҳтарини ҳосил намудани диазоалканҳо ба ҳисоб меравад, ки соли 1930 аз тарафи олим Ф. Арндт пешниҳод гардидааст.

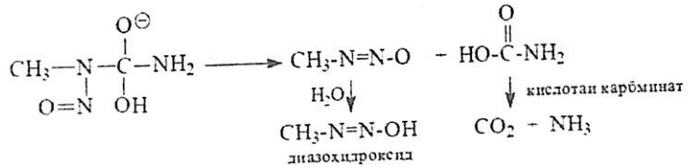


Механизми реаксия. Реаксияи мазкур дар зинаҳои зерин мегузарад.

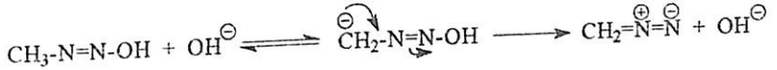
Зинаи 1. Пайвастшавии ҳидроксид-ион ба гуруҳи карбонилии мачевина.



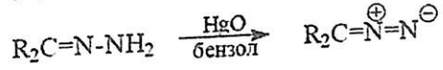
Зинаи 2. Ҷудошавии диазоҳидроксид аз аниони мобайнаи ҳосилшуда.



Зинаи 3. Дар зери таъсири ишқор табдилёбии диазоҳидроксид ба диазометан.

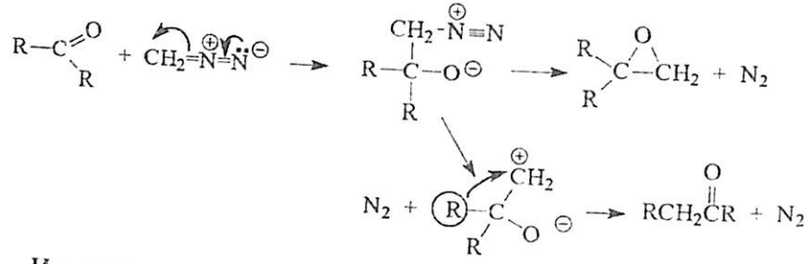


2. Оксидкунии ҳидразонҳои дахлдор бо ёрии оксиди симоб (реаксияи Т. Курсиус).

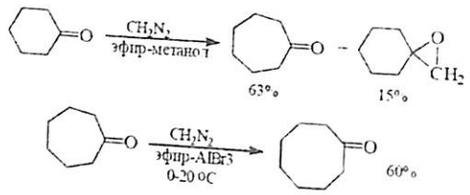


11.3.2. Хосиятҳои химиявии диазоалканҳо

1. Таъсири диазометан ба алдегҳиду кетонҳо. Ҳангоми боҳамтаъсиркунии алдеҳиду кетонҳо ба диазометан ҳомологҳои пайвастаҳои карбонилӣ ва ҳамчун моддаҳои иловагӣ оксиранҳо ҳосил мешаванд.

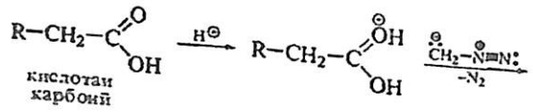


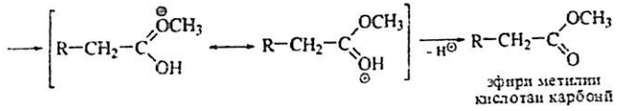
Ин реаксия имконият медиҳад, ки ин усул барои калонтар кардани ҳачми ҳалқаи баъзе кетонҳои ҳалқагӣ ёрӣ мерасонад. Агар дар реаксия кислотаҳои қавии Люис (бромид ва хлориди аллюминий) истифода бурда шаванд, ҳосилшавии моддаҳои иловагӣ (оксиранҳо) ба миқдори ҳадди ақал кам мешаванд.



Реаксияи мазкур асосан барои ҳосил кардани циклоҳептанон ва циклооктанон истифода бурда мешавад. Кетонҳои циклии андозаашон С8-С12 бисёр суст ба реаксия дохил шуда, кетонҳои циклии андозаашон хурд бошад омехтаи мураккаби маҳсулотҳоро ҳосил мекунанд

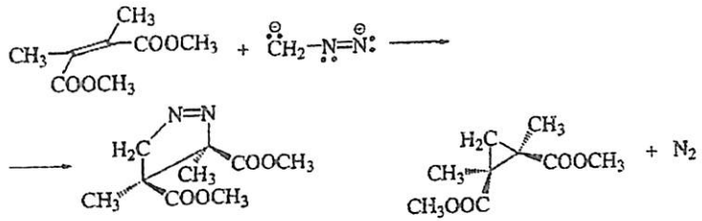
Таъсири диазометан ба кислотаҳои карбонӣ. Диазометан агенти нармии алкилонанда ба ҳисоб мераванд. Бо ёрии он кислотаҳои карбонӣ, кислотаҳои минералӣ ва фенолҳоро ба реаксияи метилонидан дохил намудан мумкин аст. Дар раванди реаксия аз диазометан карбен ҳосил мешавад.



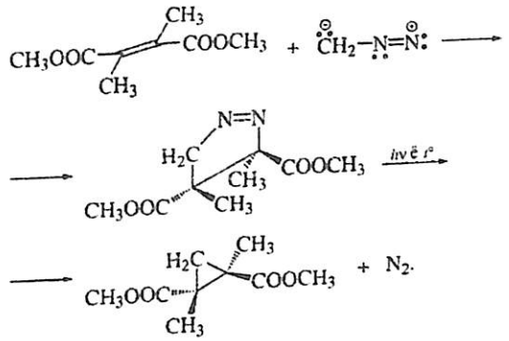


Реаксияи циклҳосилкунӣ. Диазометан ва дигар диазоалканҳо метавонанд бо пайвастаҳои 1,3-диполярӣ ба реаксия дохил шаванд.

Реаксияи диазометан бо диметил-2,3-диметилмалеат.

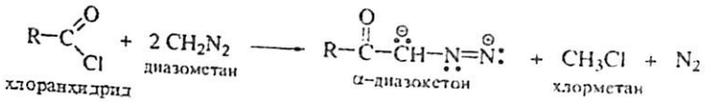


Реаксияи диазометан бо диметил-2,3-диметилфумарат.

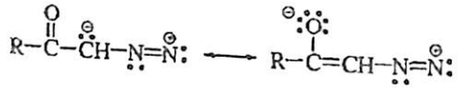


Чи хеле, ки мебинем реаксия ҳамчун син-пайвастшавӣ ба таври стереоспетсификӣ мегузарад.

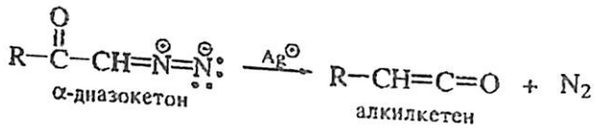
Реаксияи Арндт-Эйстерт. Диазометан бо хлорангидриди кислотаҳои карбонӣ ба реаксия дохил шуда, α-диазокетонҳоро ҳосил мекунанд. Ҳамчун ҳалкунанда спиртҳое, ки дар ҳарорати баланд мечушанд (спирти бензил, 2-октанол ва ғайра) истифода мешаванд.



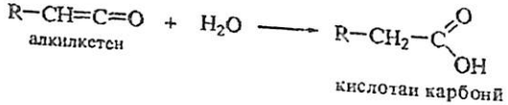
α-диазокетонҳо нисбат ба диазоалканҳо устувортар мебошанд, чунки дар α-диазокетонҳо стабилизатсияи иловагии резонансӣ аз ҳисоби гуруҳи C=O ҷой дорад.



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 Арндт-Эйстерт** (1927) номида мешавад.

БОБИ 12.
КАРБОҲИДРОГЕНҲОИ АРОМАТИИ БИСЁРҲАЛҚАГӢ (ПОЛИСИКЛӢ)

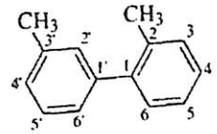
Ду гуруҳи карбоҳидрогенҳои ароматии полиҳалқагӣ мавҷуданд:

1. Карбоҳидрогенҳои ароматии полиҳалқагие, ки ҳалқаҳояшон изолиятсияшуда (аз ҳамдигар ҷудо) мебошад.

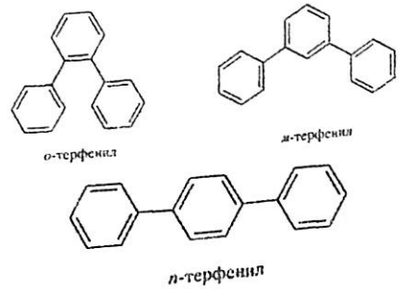
2. Карбоҳидрогенҳои ароматии полиҳалқагие, ки ҳалқаҳояшон конденсатсияшуда мебошад.

Пайвастаҳое, ки дар онҳо ду ҳалқа (ё якчанд) тавасути бандҳои оддӣ пайваст шудаанд, карбоҳидрогенҳои ароматии ҳалқаҳояшон изолиятсияшуда номида мешаванд. Мисолҳои классикии пайвастаҳои ин синф бифенил (дифенил), терфенил, кватерфенил ва ғайра мебошанд.

Қоидаи рақамгузории атомҳои молекулаи бифенилҳо дар мисолҳои поён овардашуда нишон дода шудаанд.

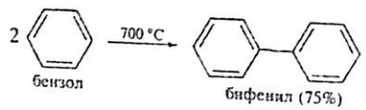


Се ҳалқаи ароматӣ метавонанд дар терфенилҳо бо се шакл пайваст шаванд: **о-, м-** ва **п-**терфенилҳо.

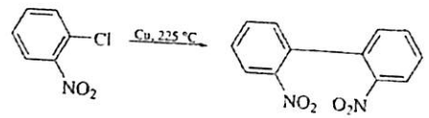


12.1. Усулҳои ҳосил кардан.

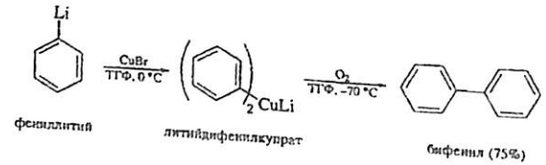
Пиролизи бензол. Дар сатҳи истеҳсолот бифенилро тавассути реаксияи пиролизи бензол ҳосил мекунанд.



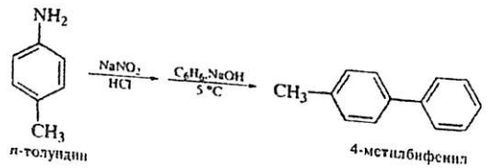
Реаксияи Улман. Барои ҳосил намудани ҳосилаҳои симметрии бифенилҳо арилҳалогенидҳои дахлдорро бо хокаи мис гарм мекунанд. Реаксияи бо иодидҳои ароматӣ нармтар мегузарад ва агар дар ҳалқаи ароматии арилҳалогенидҳо ҷойнишинҳои электроноаксепторӣ мавҷуд бошанд, кандашавии ҳалоген боз ҳам осонтар мешавад (реаксияи Улман, с.1901)



Оксидкунии диарилкупратҳо. Ин реаксия дар шароити нарм гузашта, бо баромади баланд маҳсулоти реаксия ҳосил мешавад.

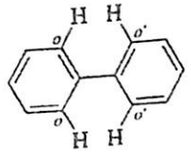


Реаксияи Ҳомберг-Баҳман. Бо ёрии ин реаксия ҳосилаҳои биарилҳои ғайрисимметриро ҳосил мекунанд. Диазопайвастаҳое, ки ба таври стандартӣ ҳосил карда мешаванд, дар муҳити ишқорӣ ва ҳарорати паст бо аренҳои моеъ омехта менамоянд (реаксияи Ҳомберг-Баҳман, с.1924)

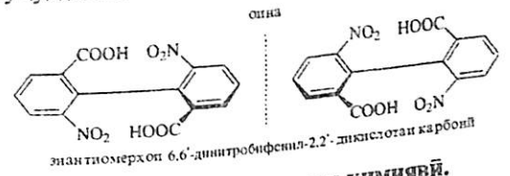


Сохти бифенил ва ҳосилаҳои бифенил

Дар ҳолати кристаллӣ ҳарду ҳалқаҳои бифенил дар як ҳамворӣ хоб мекунанд. Дар маҳлул ва ҳолати газӣ кунҷи байни ҳамвориҳои ҳалқаҳои бензолӣ 45^0 -ро ташкил медиҳад. Сабаби аз ҳолати ҳамворӣ баромадани ҳалқаҳои бензол дар боҳамтаъсиркунии *орто-* ва *орто'*-атомҳои ҳидрогенҳои молекулаи бифенил мебошад.



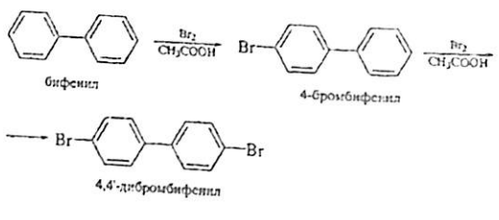
Агар дар орто- ва орто'-ҳолатҳо ҷойнишинҳои калон мавҷуд бошанд, даврзании банди C - C душвортар мегардад. Агар ҷойнишинҳо гуногун бошанд, маҳсулотҳои дахлдори ҳосилшаванда дар шакли энантиомерҳо вуҷуд дошта метавонанд.



энантиомерҳои 6,6'-динитробифенил-2,2'- дикислотаи карбонӣ

12.2. Хосиятҳои химиявӣ.

Бифенил нисбат бензол дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ фаъолтар мебошад. Ҳангоми бромонидани бифенил бо миқдори эквивалентӣ 4-бромбифенил ҳосил мешавад. Дар вақти изофа будани миқдори бром 4,4'-дибромбифенил ҳосил мешавад.



бифенил

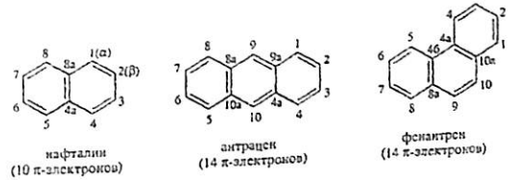
4-бромбифенил

4,4'-дибромбифенил

Айнан ҳамин тавр нитронидан, атсилонидан ва дигар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ бо бифенил мегузаранд.

БОБИ 13.
КАРБОҲИДРОГЕНҲОИ АРОМАТИИ ҲАЛҚАИ БЕНЗОЛАШОН КОНДЕНСАТСИЯШУДА.

Ҳалқаҳои бензолие, 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. Рақамгузории чунин атомҳо дар мисоли нафталин, антрцен ва фенантрен нишон дода шудаанд.

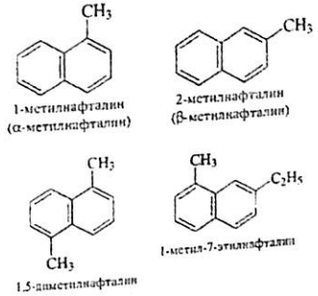


нафталин
(10 π-электронов)

антрацен
(14 π-электронов)

фенантрен
(14 π-электронов)

Дар поён номгузории ҳосилаҳои нафталин оварда шудаанд.



1-метилнафталин
(α-метилнафталин)

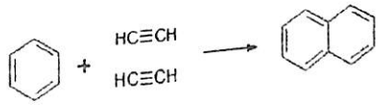
2-метилнафталин
(β-метилнафталин)

1,5-диметилнафталин

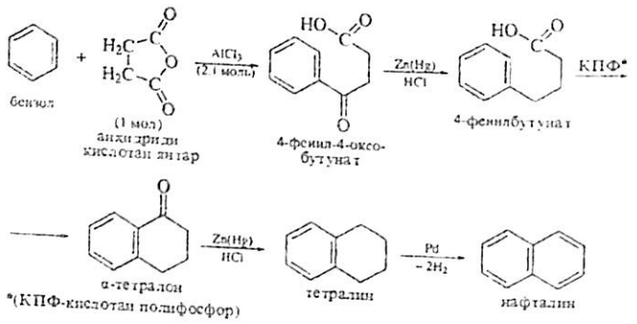
1-метил-7-этилнафталин

13.1. Усулҳои ҳосил кардан.

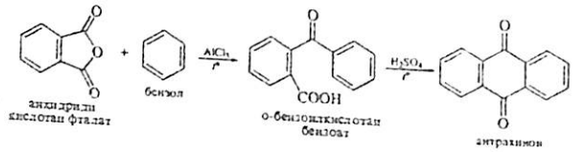
1. Ҳангоми гузаронидани буғҳои бензол ва атсетилен аз қабати ангиштсанги гармкардашуда дар ҳарорати 400°С нафталин ҳосил мешавад.



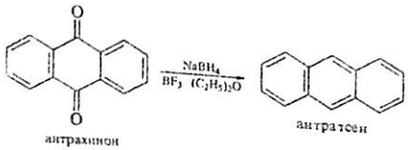
2. Яке аз роҳҳои қулайи дар озмоишгоҳ ҳосил намудани чунин карбоҳидрогенҳо реаксияи атсилонидан бо усули Фридел-Крафтс мебошад. Дар поён ҳосилшавии нафталин бо усули мазкур нишон дода шудааст.



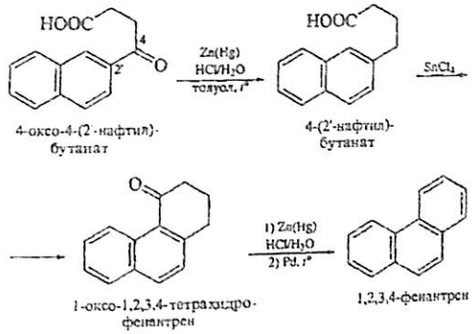
Антрасен ва бисёре аз ҳосилаҳои онро аз бензолҳои дахлдор ва анҳидриди кислотаи фталат ҳосил мекунанд.



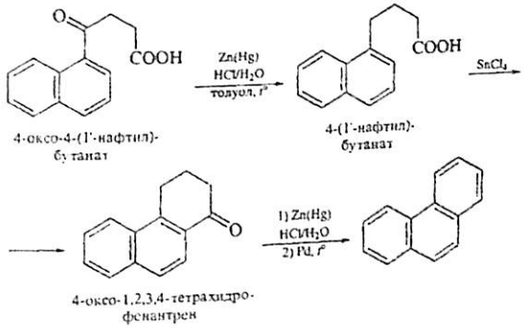
Антрахинон ва ҳосилаҳои он аз таъсири реагентҳои гуногун, аз он чумла бо таъсири борҳидриди натрий метавонанд ба антратсенҳои дахлдор табдил ёбанд.



Аз анҳидриди кислотаи янтар ва маҳсулотҳое, ки дар натичаи атсилонидани нафталин ҳосил мешавад, фенантренҳоро ба осонӣ ҳосил мекунанд.



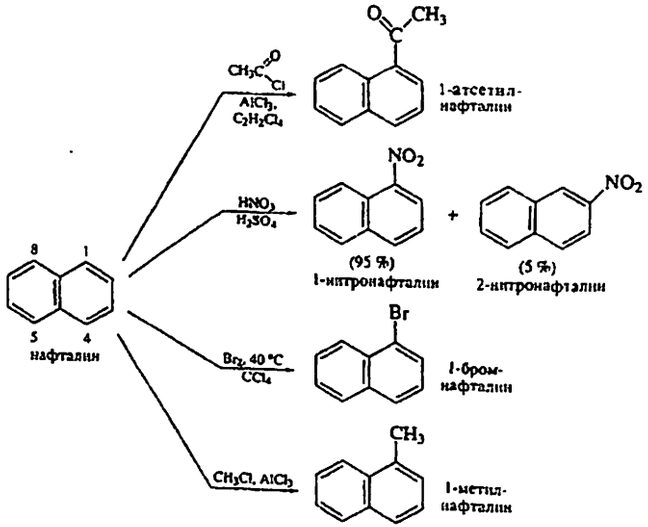
Фенантренро бо ёрии усули дар боло овардашуда аз 4-оксо-4-(1′-нафтил) кислотаи бутанат низ ҳосил кардан мумкин аст.



13.2. Хосиятҳои химиявӣ.

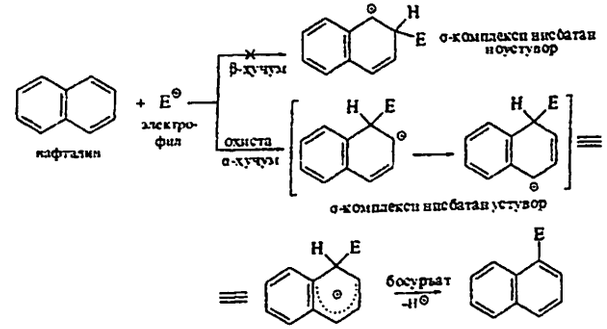
Дар таркиби молекулаҳои карбоҳидрогенҳои ароматии конденсатсияшуда (4n+2) π-электронҳо дида мешавад. Онҳо ба монанди аннуленҳои моноҳалқагӣ қисман ба қоидаи Хюккел итоат мекунанд. Карбоҳидрогенҳои ароматии конденсатсияшуда бисёре аз хосиятҳои карбоҳидрогенҳои ароматиро доро мебошанд. Пеш аз ҳама онҳо ба реаксияҳои ҷойивакунии электрофилии ароматӣ дохил мешаванд. Дар умум ин пайвастаҳо ҳангоми реаксияҳои S_EAr нисбат ба бензол фаъолтар мебошанд.

Реаксияи ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ. Дар поён як қатор реаксияҳои электрофилии нафталин оварда шудаанд.

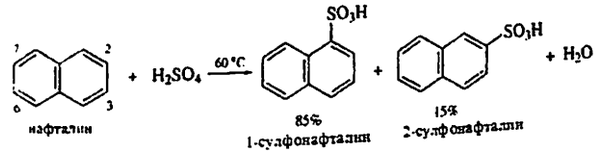


Чи хеле, ки аз реаксияҳои овардашуда дида мешавад, ҷойивазкунӣ дар α-ҳолати молекулаи нафталин (ҳолатҳои 1,4,5,8) мегузарад.

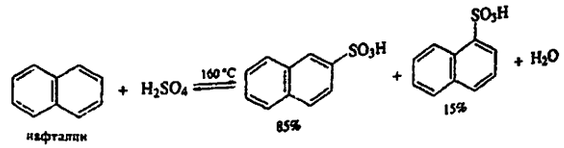
Сабаби дар α-ҳолат гузаштани реаксияҳои электрофилӣ дар он мебошад, ки σ-комплекси дар ин маврид ҳосилшаванда нисбат ба σ-комплекси дар β-ҳолат ҳосилшаванда устувортар мебошад. Ҳангоми таъсири электрофил ба α-ҳолат ду сохти резонансӣ ва ҳангоми таъсир намудани электрофил ба β-ҳолат танҳо як сохти резонансиро навиштан мумкин аст.



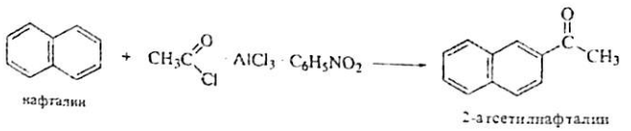
Пайвастшавии электрофил ба β-ҳолат (ҳолатҳои 2,3,6,7) кам вомехурад. Вале шароитҳои махсусе вуҷуд дорад, ки реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар β-ҳолат мегузарад. Агар сулфонидани нафталин дар ҳарорати 60°C гузарад ва ба сифати реагенти сулфонанда моноҳидрати кислотаи сулфат истифода шавад, маҳсулоти асосии реаксия 1-сулфонафталин мебошад. Реаксия барнагарданда мебошад.



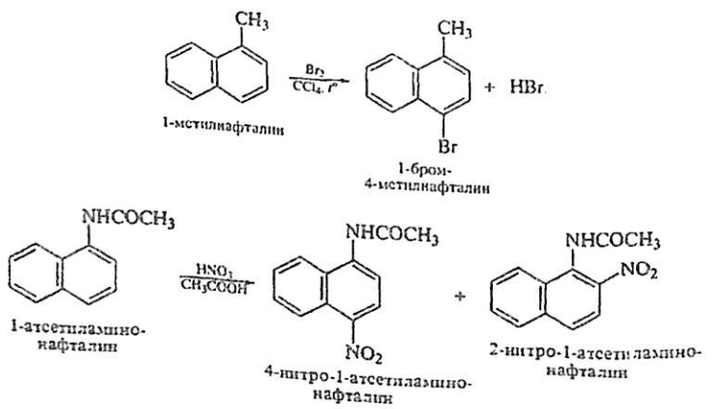
Агар реаксия дар ҳарорати 160°C гузаронида шавад ва ба сифати реагенти сулфонанда кислотаи консентронидаи сулфат истифода шавад, маҳсулоти асосии реаксия 2-сулфонафталин мебошад. Реаксия баргарданда мебошад. Ҳангоми гарм намудани 1-сулфонафталини холис то 160°C дар натиҷа он ба 2-сулфонафталин табдил меёбад. Чунки 2-сулфонафталин аз ҷиҳати термодинамикӣ нисбатан устувортар мебошад.



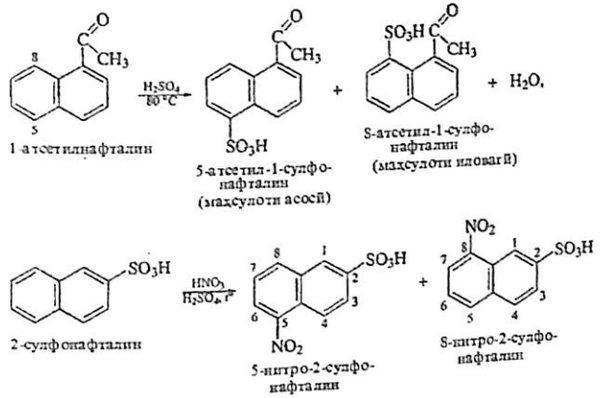
Вобастагии сохти маҳсулоти реаксия аз шароити реаксиро дар мисоли атсетилонидани нафталин бо усули Фридел Крафтс низ мушоҳида кардан мумкин аст. Агар дар реаксияи мазкур ба сифати ҳалкунанда тетрахлорэтан ё сулфиди карбон CS_2 истифода бурда шавад, маҳсулоти асосии реаксия 1-атсетилнафталин мебошад. Агар ба сифати ҳалкунанда нитробензол истифода шавад, реаксия дар β-ҳолат мегузарад. Сабаби дар β-ҳолат ҳолат гузаштани реаксия ҳосилшавии комплекси калонҳаҷми агенти атсилонанда бо нитробензол мебошад, ки аз ҷиҳати фазой ба α-ҳолат наздик шуда наметавонад.



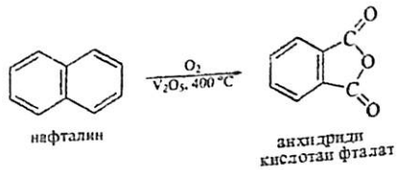
Ҳангоми ворид намудани ҷойнишини дуюм дар молекулаи нафталин ориентатсияро ҷойнишини дар ҳалқабуда муайян мекунад. Ҷойнишинҳои электронодонори дар молекулаи нафталин мавҷудбуда самти ҳуҷуми электрофилро ба ҳамон ҳалқа равон мекунанд. Дар ин вақт σ-комплекси ҳосилшаванда бисёр устувор мебошад.



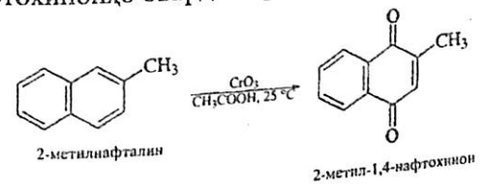
Ҷойнишинҳои электроноаксептории ҳалқаи нафталин самти ҳуҷуми электрофилро ба ҳолатҳои 5-ум ва 8-уми ҳалқаи паҳлуи равона мекунад.



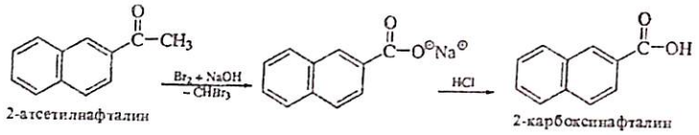
Оксид намудани нафталин ва ҳосилаҳои он. Оксидкунии нафталин дар шароити сахт ба ҳосилшавии анҳидриди кислотаи фталат оварда мерасонад.



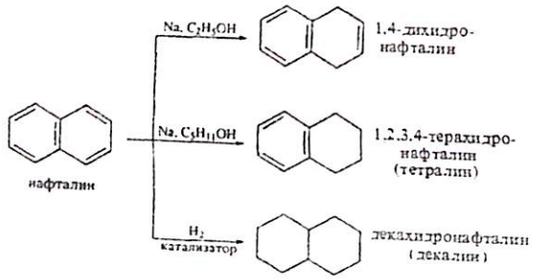
Оксид намудани ҳомологҳои нафталин дар шароити нарм ба ҳосилшавии нафтохинонҳо оварда мерасонад.



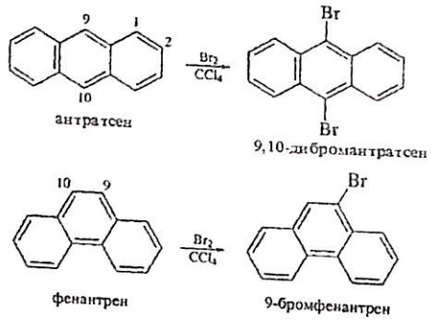
Реаксияи ҳалогенонидан атсетилнафталинҳо (реаксияи ҳалоформӣ) барои ҳосил намудани кислотаҳои карбонии қатори нафталин истифода мешаванд.



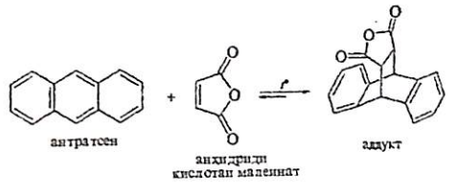
Барқарор намудани нафталин. Нафталин метавонад аз таъсири барқароркунандаҳои гуногун 1,2 ё 5 мол ҳидрогенро ба худ пайваст кунад.



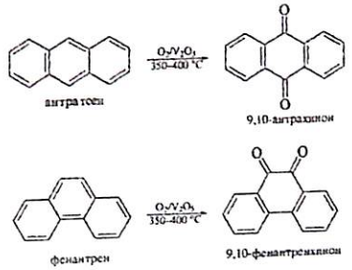
Хосиятҳои химиявии антратсен ва фенантрен Антратсен ва фенантрен ба бисёр реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ бо осонӣ дохил мешаванд. Дар ҳарду пайвастаҳо электрофил дар ҳолатҳои 9 ва 10 ҷой иваз мекунад.



Аз тарафи дигар хосияти ками ароматнокӣ доштани карбоҳидрогенҳои конденсатсияшуда дар қобилияти реаксионии онҳо мушоҳида карда мешавад. Масалан антратсен ҳамчун диен бо анҳидриди кислотаи малеинат ба реаксия дохил шуда, дар натиҷа бо баромади баланд аддукти реаксияи Дилс-Алдер ҳосил мешавад.



Антратсен ва фенантрен бо осонӣ оксид шуда, хинонҳои дахлдорро ҳосил мекунанд.



Намояндаи муҳимтарини карбоҳидрогенҳои ароматии конденсатсияшуда.

Нафталин – $C_{10}H_8$, ҳангоми коркарди зифти ангиштсанг аз фраксияи нафталинӣ ва инчунин аз маҳсулоти пиролизи ашёи хоми нафтӣ ҳосил карда мешавад. Моддаи кристаллии беранг бо бӯи махсус, ҳ. гуд. 80°С. Дар об ҳал намешавад, вале дар этанол, эфири диэтилӣ, бензол ва хлороформ нагз ҳал мешавад. Дар истеҳсолоти анҳидриди кислотаи фталат, тетралин, декалин, нафтолҳо ва синтези моддаҳои рангкунанда истифода мешавад.

Антратсен – $C_{14}H_{12}$ ҳангоми коркарди зифти ангиштсанг аз фраксияи антратсенӣ ҷудо карда мешавад. Кристаллҳои ҳариб беранг, ҳ. гуд. 216° С. Дар об ҳал намешавад, вале дар этанол, эфири диэтилӣ, бензол ва атсетон нагз ҳал мешавад. Дар истеҳсолоти антрахинон ҳамчун маҳсулоти мобайнаи муҳим барои синтези моддаҳои рангкунанда истифода мешавад.

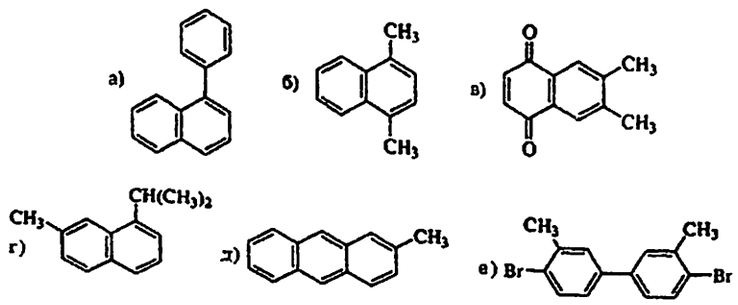
Фенантрен - $C_{14}H_{12}$ ҳангоми коркарди зифти ангиштсанг аз фраксияи антратсенӣ ҷудо карда мешавад. Кристаллҳои беранг, ҳ. гуд. 100^0 С. Дар об ҳал намешавад, вале дар этанол, эфири диэтилӣ ва бензол нагз ҳал мешавад. Дар синтези моддаҳои рангкунанда истифода мешавад. Фрагменти фенантренӣ дар таркиби бисёр пайвастаҳои табиӣ (алкалоидҳо, терпенҳо ва стероидҳо) вомехуранд.

Бифенил - $C_{12}H_{10}$, моддаи кристаллии беранг, ҳ. гуд. 71°С. Дар об бад ҳал мешавад, вале дар метанол, эфири диэтилӣ ва бензол нагз ҳал мешавад.

Машқҳо барои ҳалли мустаъқилона

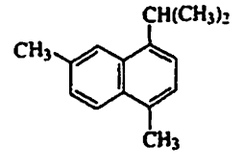
Машқи 1. Бифенилро ҳамчун молекулаи бензоле, ки дар он ба сифати ҷойнишин гуруҳи фенилӣ пайваст шудааст, ҳисобидан мумкин аст. Сохти резонансии **σ**-комплексҳои дахлдори онро навишта, таъсири радикали фенилро ба ***орто-, пара- ё мета-*** ҳолатҳо фаҳмонед.

Машқи 2. Моддаҳои зеринро номгузорӣ намоед. Аз ҳосилаҳои дастраси бензол усулҳои ҳосил намудани онҳоро пешниҳод намоед.

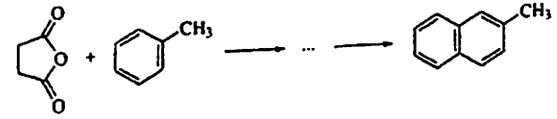


Машқи 3. Реаксияи ҷойивазкунии 2-метилнафталин бо агентҳои электрофилии калонҳаҷм асосан дар ҳолати 6 мегузарад. Сабаби бартарият доштани ҳолати 6 нисбат ба ҳолати 7-ро фоҳмонед.

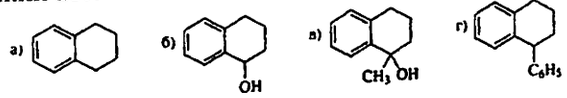
Машқи 4. Усули мувофиқи ҳосил намдани ҳосилаи нафталини зеринро пешниҳод намоед.



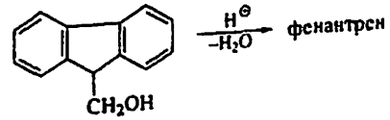
Машқи 5. 2-метилнафталинро аз толуол ва анҳидриди кислотаи янтар ҳосил кардан мумкин аст. Муодилаи реаксияро пешниҳод намоед.



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 органикие мебошанд, ки сохти ҳалқагӣ дошта, дар ҳалқаашон ба ғайр аз атоми карбон инчунин ҳетероатом мавҷуд аст.

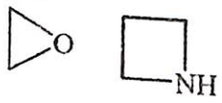
Ба сифати ҳетероатом метавонад ҳамаи атомҳо ба ғайр аз элементҳои гуруҳи I ва атоми карбон иштирок намоянд. Пайвастаҳои ҳетеросиклие, ки дар ҳалқаашон ҳамчун ҳетероатом нитроген, оксиген ва сулфур доранд, нисбатан аҳамитяи бештар дошта, дар табиат бисёртар паҳн шудаанд. Тақрибан нисфи пайвастаҳои маълуми органикӣ дар молекулаашон компоненти ҳетеросиклӣ доранд.

Таснифи пайвастаҳои ҳетеросиклӣ

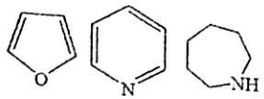
Пайвастаҳои ҳетеросиклиро аз рӯи андозаи ҳалқа, намуди ҳетероатом, миқдори ҳетероатом, ҳалқаҳои конденсатсияшуда дар молекула ва мавҷудияти ароматнокӣ тасниф мекунанд.

1. Аз рӯи андозаи ҳалқа:

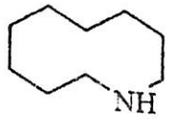
3-,4-узва (ҳалқаҳои хурд):



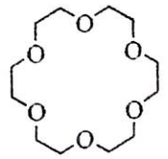
5-,8-узва (ҳалқаҳои нормалӣ):



8-,12-узва (ҳалқаҳои миёна):

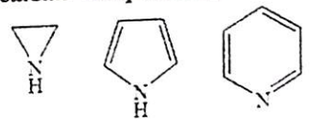


Ҳалқаҳое, ки аз 12 атом зиёд таркиб ёфтаанд (макроҳалқаҳо):



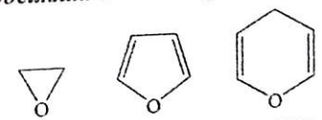
2. Аз рӯи намуди ҳетероатом:

Пайвастаҳои ҳетеросиклии нитрогендор:



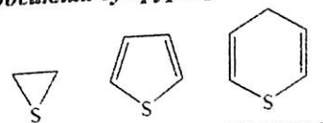
азиридин пиррол пиридин

Пайвастаҳои ҳетеросиклии оксигендор:



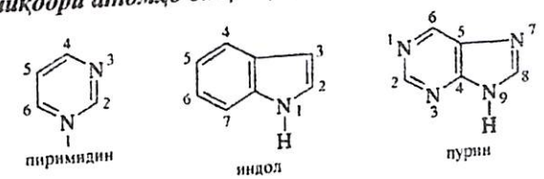
оксиран фуран γ-пиран

Пайвастаҳои ҳетеросиклии сулфурдор:



тиран тиофен 4*H*-тиопиран

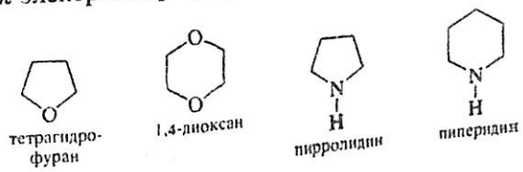
3. Аз рӯи миқдори атомҳо ва ҳалқаҳои конденсиятсияшуда:



пиримидин индол пурин

4. Аз рӯи мавҷудияти ароматнокӣ:

Пайвастаҳои ҳетеросиклии ғайриароматӣ - системаи алоқамандии сиклии (4n+2) π-электронҳоро доро намебошанд.



тетрагидро-фуран 1,4-диоксан пирролидин пиперидин

Барои ин гуна пайвастаҳо хосияти пайвастаҳои дахлдори асиклӣ хос мебошад. Масалан, тетрахидрофуран ва 1,4-диоксан хосияти эфирҳои соддаро доро буда, пирролидин ва пиперидин бошад хосияти аминҳои дуюминро доранд.

Пайвастаҳои ҳетеросиклии ароматӣ (ҳетероароматӣ) – дар ҳалқаашон системаи алоқамандии (4n+2) π-электронхоро доранд.

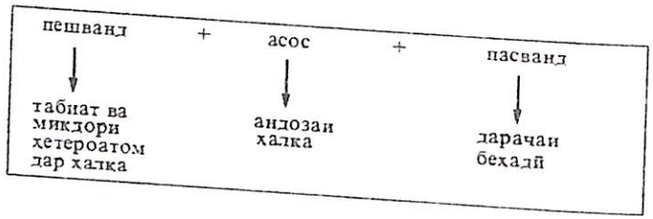


фуран пиридин

Номгузории пайвастагиҳои ҳетеросиклӣ

Барои пайвастаҳои ҳетеросиклӣ ба ғайр аз номгузории тривиалӣ инчунин номгузории систематикӣ (системаи Ганч-Видман) хос мебошад. Баъзе қоидаи номгузории систематикӣ инҳо мебошанд:

1. Сохти номгузории пайваста.



2. Муайян кардани миқдор ва намуди ҳетероатомҳо. Рақамгузории атомҳо дар ҳалқа.

Рақамгузорӣ дар ҳалқа аз ҳетероатом сар мешавад. Агар дар ҳалқа ду ҳетероатоми гуногун мавҷуд бошанд рақамгузорӣ 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 болоии системаи даврӣ ҷойгир бошад, ҳамон қадар «калонтар» ҳисобида мешавад. Дар нақшаи зерин аз поён ба боло атомҳо «калонтар» мешаванд (бо тирча нишон дода шудааст).

ҳетероатом	ифодакунӣ
O	окс(а)
S	ти(а)
N	аз(а)

3. Ифодакунии андозаи ҳалқа.

андозаи ҳалқа	ифодакунӣ
3	–ир
4	–ет
5	–ол
6	–ин
7	–еп

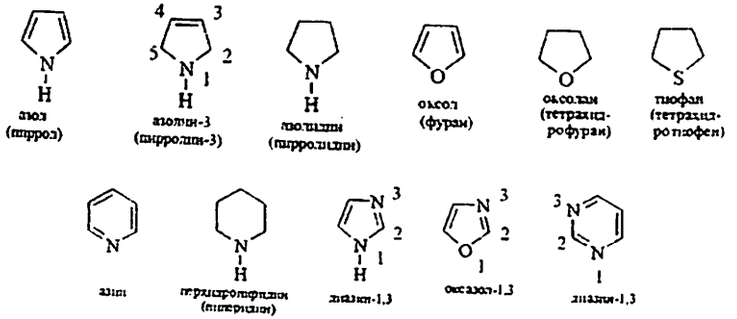
4. Дарачаи бехадӣ. Барои дарачаи бехадӣ ягон қоидаи ягона вучуд надорад. Дар мисолҳои поёнтар овардашуда бо ин гуна намунаҳо хубтар шинос шудан мумкин аст.

Номгузории пайвастаҳои ҳетеросиклии моноҳалқагии ҳаднок ва бехад

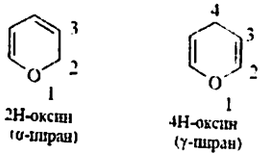
Миқдори атомҳо дар ҳалқа	Нитрогендор		Бе нитроген	
	Бехад	Ҳаднок	Бехад	Ҳаднок
3	-ирин	-иридин	-ирен	-иран
4	-ет	-етидин	-ет	-етан
5	-ол	-олидин	-ол	-олан
6	-ин	----*	-ин	-ан
7	-епин	----*	-епин	-епан

**** пешвандҳои иловагӣ истифода мешаванд (пергидро-, тетрахидро- ва ғайра).***

Мисолҳо:

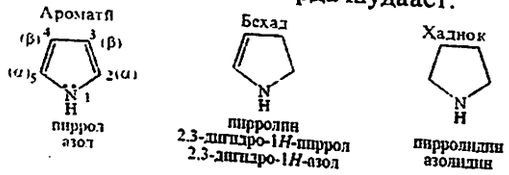


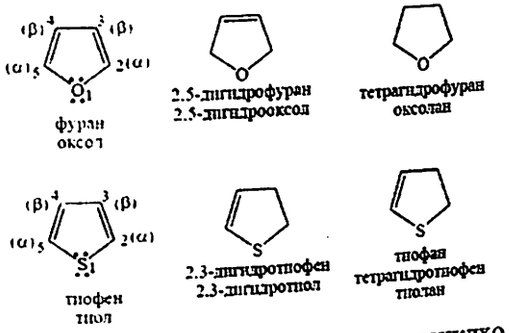
*5. **Мавқеи бандҳои дучанда дар изомерҳо.*** Ҳангоми номгузории пайвастаҳое, ки бо ҷойгиршавии бандҳои дучандаашон фарқ мекунанд, ба таври иловагӣ атоме ифода карда мешавад, ки дар ҳосилшавии банди дучанда иштирок намекунад. Ин атомро бо нишонаи «H» ифода менамоянд.



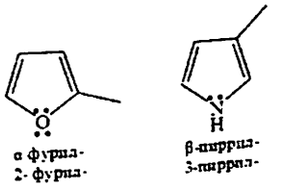
14.1. Пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузваи дорои як ҳетероатом

Пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузваи дар ҳалқаашон як ҳетероатом доштаро ҳамчун ҳосилаи бензоле, ки ба ҷои гуруҳи –CH=CH- ҳетероатом иваз шудааст, ҳисобидан мумкин аст. Муҳимтарин намояндаи ин синф ***пирол***, ***фуран*** ва ***тиофен*** мебошанд. Формулаи онҳо, инчунин формула ва номгузории пайвастаҳои қисман ва пурра хидрогенонидашудаи онҳо дар поён оварда шудааст.





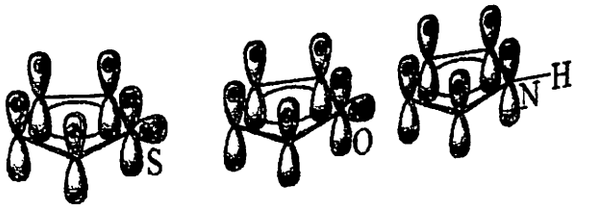
Ба номи бокимондан яквалентаи ҳетеросиклҳо пасванди -ил ҳамроҳ гашта, бо ёрии рақам ё ҳарфи лотинӣ мавқеи валенти озод нишон дода мешавад.



Хосияти ароматии ҳетеросиклҳои панҷузваи дорои дуто π-банд дар он дида мешавад, ки ҷуфти тақсимнашудаи электронии ҳетероатом (O, S, N) бо π-электронҳои ду банди дучанда системаи алоқамандӣ ҳосил мекунанд. Дар натиҷа абри ягонаи шашэлектрона ҳосил мешавад, ки ҳамаи атомҳои ҳалқаро ихота менамояд.

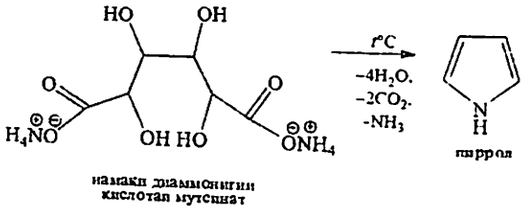


Модели атомӣ-орбиталии тиофен, фуран ва пиррол чунин мебошанд:

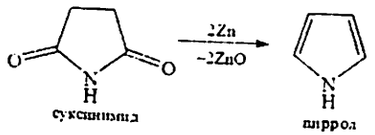


14.2. Усулҳои ҳосил кардан

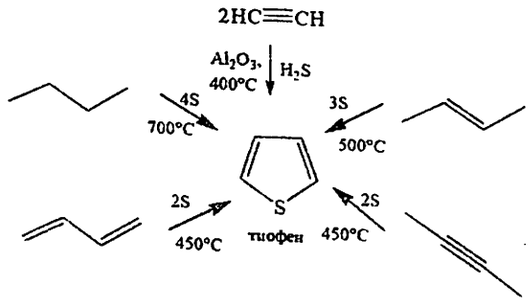
1. Дар саноат пирролро ҳангоми бугронкунии фраксионии зифти ангиштсанг ҳосил мекунанд. Бо роҳи синтетикӣ пиррол ҳангоми гарм намудани намаки диаммонигии кислотаи мутсинат ҳосил карда мешавад.



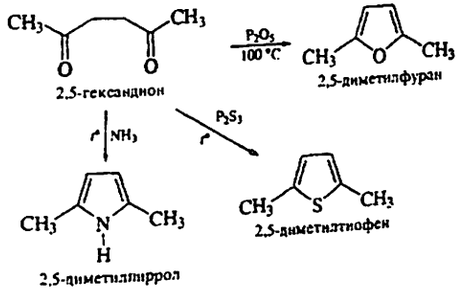
2. Инчунин аз усули бугронкунии суксинимид дар иштироки хокаи рух низ истифода бурда мешавад.



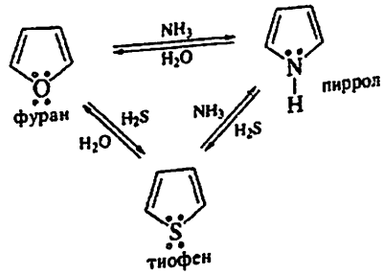
3. Тиофен низ аввалин бор ҳамчун омехтаи бензол аз таркиби зифт ангиштсанг ҳосил карда шуд. Дар саноат тиофенро ҳангоми гарм намудани алканҳо, алкенҳо, диенҳо ва алкинҳо бо сулфур ҳосил мекунанд. Аз алкинҳо тавассути реаксия Чичибабина низ тиофенро ҳосил кардан мумкин аст.



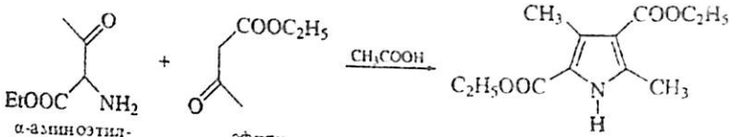
4. Синтези Паал-Кнорр. Ҳангоми гарм намудани пайвастаҳои 1,4-дикарбонилӣ бо аммиак ё аминҳо дар натиҷа ҳосилаҳои пиррол ҳосил мешаванд *(реаксияи Паал-Кнор, соли 1885)*. Дар вақти гарм намудани пайвастаҳои 1,4-дикарбонилӣ бо P_2O_5 ё P_2S_3 ҳосилаҳои фуран ва тиофенҳои дахлдор ҳосил мешаванд.



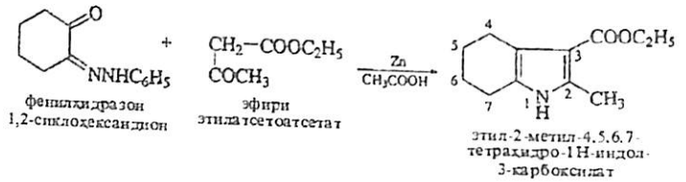
5. Ба якдигар табдилёбии каталитикии пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузва. Дар ин гуна реаксияҳо ба сифати катализатор Al_2O_3 истифода бурда шуда, ҳарорати реаксия то 400-500°C мерасад *(реаксияи Юрев, соли 1936)*.



6. Синтези пирролҳо бо усули Кнорр. Ин реаксия яке усулҳои қулай барои синтези ҳосилаҳои пирролҳо ба ҳисоб меравад. Дар ин реаксия конденсатсияи пайвастаҳои α-аминокарбонилӣ бо β-кетоэфирҳо ба амал меояд *(реаксияи Кнорр, соли 1884)*.

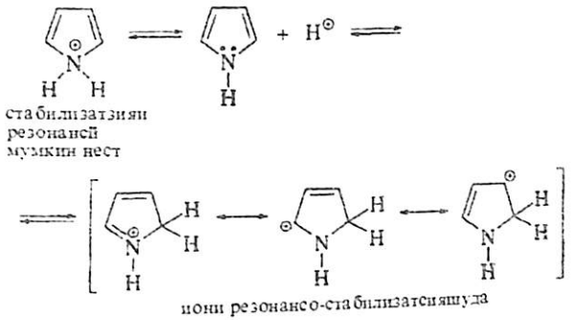


Ба ҷои α-аминокетонҳо инчунин аз монофенилҳидразонҳои α-дикетонҳо ҳам истифода бурдан мумкин аст.



14.3. Хосиятҳои химиявӣ

1. Таъсиркунӣ бо 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 С-протонидан ҳосилшаванда, нисбат ба катионе, ки дар вақти NH-протонидан ҳосил мешавад, аз ҷиҳати энергетикӣ устувор мебошад. Ҳангоми С-протонидани пиррол се ҳолати резонансии онро навиштан мумкин аст, вале NH-протонидани пиррол қобилияти стабилизатсияшавии резонансиро надорад.



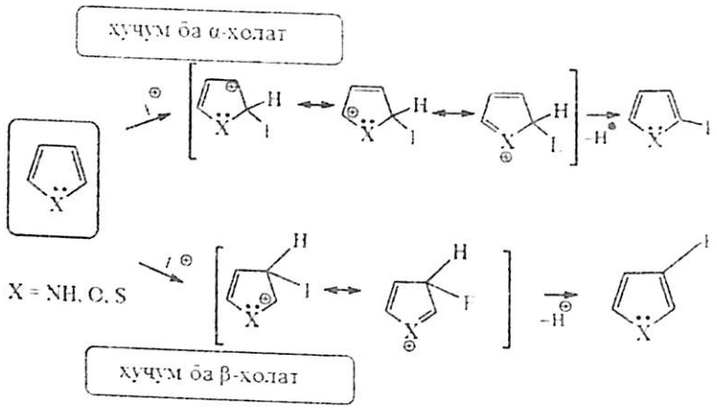
2. Реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ (S_E).

Қобилияти реаксионии пиррол, фуран ва тиофен аз зиччии π-электронҳои системаи ароматии ҳалқаи онҳо вобаста аст. Пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузва дар муқоиса бо бензол қобилияти баланди реаксионӣ зоҳир мекунанд. Пеш аз ҳама дар реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилии ароматӣ инро мушоҳида кардан мумкин аст.

Чи хеле, ки мо медонем дар молекулаи бензол тақсимшавии зиччии электронӣ барои ҳамаи атомҳои карбон якхела мебошад. Вале бинобар сабаби электроманфияти ҳетероатом дар молекулаи пиррол, фуран ва тиофен зиччии электронӣ дар байни атомҳои ҳалқа баробар тақсим нашудааст. Дар атоми карбонҳои α-ҳолат нисбат ба атомҳои карбонҳои β-ҳолат зиччи электрон зиёдтар мебошанд. Аз ҳамин сабаб ҳангоми реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ дар навбати аввал атоми гидрогени α-ҳолат иваз мешавад. Вале танҳо дар ҳолати банд будани α-ҳолат реаксияи ҷойивазкуни 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-комплекси нисбатан устувор ҳосил мешавад. Яъне σ-комплексе, ки ҳангоми ҳуҷуми электрофил ба α-ҳолат ҳосил мешавад, се

сохти резонансӣ доша, вале σ-комплексе, ки ҳангоми ҳуҷуми электрофил ба β-ҳолат ҳосил мешавад, ҳамагӣ ду сохти резонансӣ дорад.

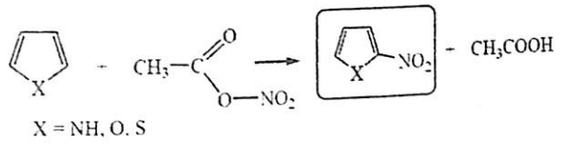


Қобилияти нисбии ҳетероаренҳои панҷуза ҳангоми реаксияи S_EAr дар қатори зерин кам мешаванд.

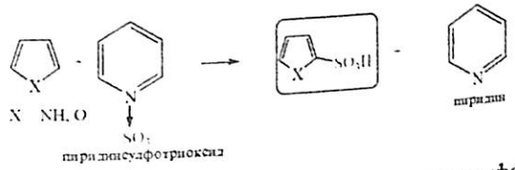
пиррол > фуран > тиофен

Вале ҳатто тиофен нисбат ба бензол қобилияти реаксионии баландтар дорад.

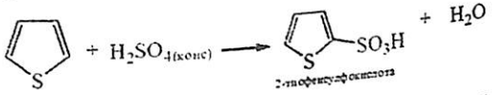
Нитронидан. Аз сабаби он, ки фуран ва пиррол хосияти **асидофобӣ** доранд, ҳангоми нитронидани онҳо кислотаи нират истифода бурда намешавад, балки маҳсулоти дар натиҷаи боҳамтаъсиркунии кислотаи нитрат ва анҳидриди кислотаи атсетат ҳосилшаванда- CH_3COONO_2 (атсетилнитрат) истифода мешавад. Тиофен хосияти асидофобии камтар дорад, аз ҳамин сабаб онро бо ёрии кислотаи нитрат дар шароити нарм ба реаксияи нитронидан дохил намудан мумкин аст. Вале дар бисёр мавриди ҳангоми нитронидани тиофен низ атсетилнират истифода мешавад. Дар натиҷаи нитронидан α-нитропайвастаи дахлдор ҳосил мешавад.



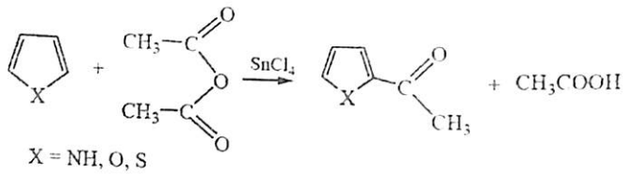
Сулфонидан. Дар вақти сулфонидани ҳетеросиклҳои асидофобӣ (фуран ва пиррол) ба ҷои кислотаи сулфат комплекси пиридин бо оксиди сулфур (VI) – пиридинсулфотриоксид ($C_5H_5N{\cdot}SO_3$) истифода бурда мешавад.



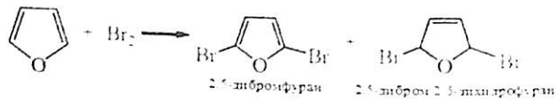
Тиофен аз таъсири кислотаи консентронидаи сулфат бо осонӣ ба реаксияи сулфонидан дохил мешавад. Реаксияи дар хунукӣ гузашта, баромади маҳсулот баланд мебошад. Дар ин шароит бензол бо кислотаи сулфат таъсир карда наметавонад. Ин боиси он мегардад, ки ҳангоми сулфонидани омехтаи бензол ва тиофен дар ҳарорати нисбатан паст бензоли техникиро аз тиофен ҷудо кардан имконпазир мешавад.



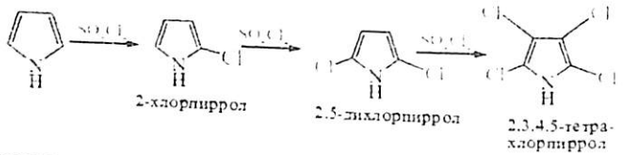
Атсилонидан. Ҳангоми атсилонидани пиррол ва фуран ба сифати катализатор анҳидриди кислотаҳо дар иштироки кислотаҳои Люис ($SnCl_2$ ё $ZnCl_2$) истифода бурда мешаванд. Барои атсилонидани тиофен дар баробари анҳидридҳо инчунин хлорангидриди кислотаҳои карбониро дар иштироки хлориди аллюминий низ истифода бурдан мумкин аст.



Ҳалогенонидан. Ҳалогенонидани фуран бисёр мураккаб мегузарад. Вобаста ба шароити гузаронидани реаксия дар баробари ивазшавии атомҳои ҳидроген бо ҳалоген инчунин маҳсулоти 2,5-пайвастшавӣ ҳосил мешавад.

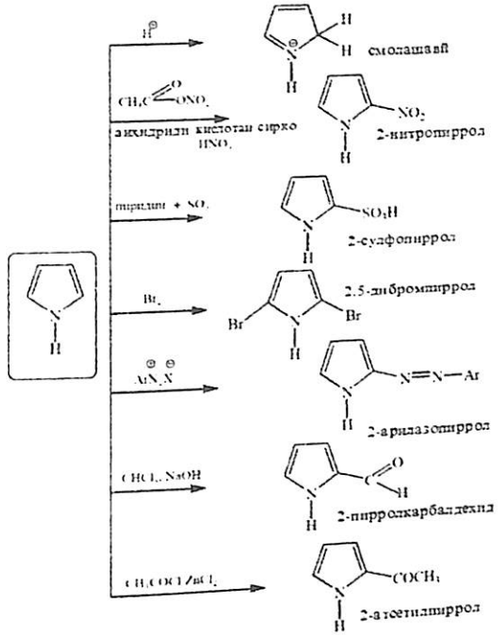


Пиррол бо ҳалогенҳо бо осонӣ таъсир намуда, тетраҳалогенпирролҳоро ҳосил мекунад. Барои синтез намудани моноҳалогенҳосилаҳои пиррол шароитҳои махсус талаб карда мешавад. Масалан ҳангоми таъсири пиррол ба сулфурилхлорид SO_2Cl_2 зина ба зина атомҳои ҳидроген бо атомхои ҳалоген иваз мешаванд.

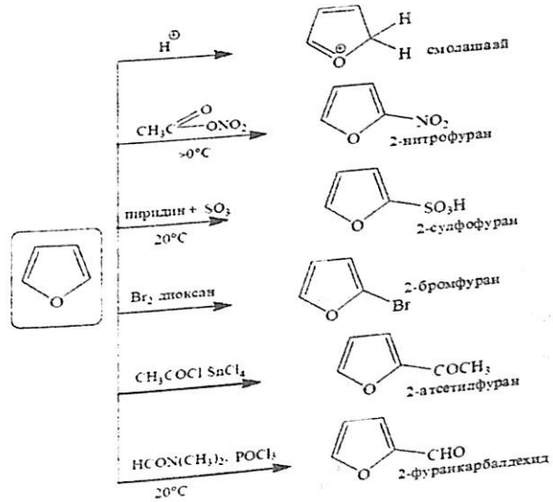


Ҳалогенонидани тиофен бевосита бо таъсири ҳалогенҳо (хлор ва бром) гузаронида мешавад. Реаксия дар хунуки гузашта, моно-, ди-, три- ва тетраҳосилаҳои тиофен синтез карда мешаванд. Баъзе реаксияҳои муҳими ҷойивазкунии электрофилӣ дар поён оварда шудааст.

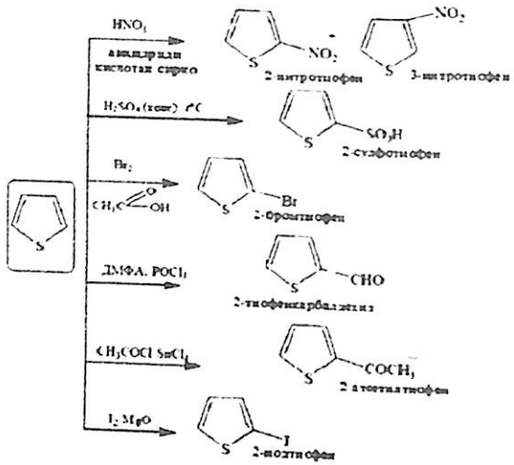
Пиррол



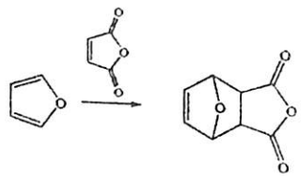
Фуран



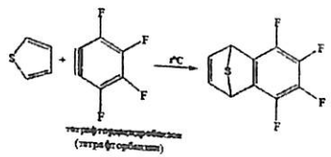
Тиофен



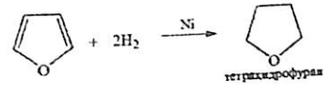
3. Реаксияҳое, ки бо вайроншавии системаи ароматӣ мегузаранд. Реаксияи синтези диенӣ (реаксияи Дилс-Алдер). Агар аз як тараф молекулаи фуран хосияти ароматӣ зоҳир намояд, аз тарафи дигар бандҳои дучанда он метавонанд ҳамчун 1,3-диенҳо (диенҳои алоқаманд) ба реаксияи Дилс-Алдер дохил шаванд. Масалан ҳангоми пайвастшавӣ бо анҳидриди кислотаи малеинат маҳсулоти дахлдорро ҳосил менамояд.



Қобилияти ба реаксияҳои 1,4-сиклопайвастшавӣ бештар дар фуран зоҳир гардида, дар тиофен камтар ба чашм мерасад. Ин аз он шаҳодат медиҳад, ки хосияти ароматии тиофен нисбат ба фуран бештар мебошад. Барои тиофен танҳо якчанд реаксия бо (тетрафторбензин)диенофилҳои фаъол маълум аст.

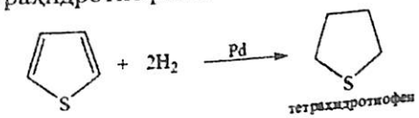


Реаксияи барқароркунӣ. Дар ҳарорати баланд (140^0 C) ва фишори (>100атм) дар иштироки катализатор (Ni-Re, Pd) фуран ҳидрогенро ба худ пайваст мекунад. Дар натиҷа ҳетеросикли ҳаднок-тетраҳидрофуран (оксолан) ҳосил мешавад.

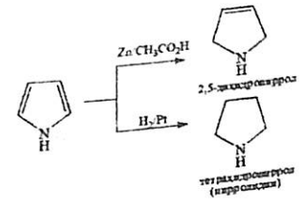


Аз рӯи сохти химиявӣ тетраҳидрофуран (ТҲФ) эфири соддаи сиклӣ ба ҳисоб меравад. Ба туфайли қобилияти ками реаксиони доштанаш тетраҳидрофуранро дар синтези органикӣ ҳамчун ҳалкунанда васеъ истифода мебаранд.

Пайвастшавии ҳидроген ба тиофен дар иштироки катализатор (Pd) нисбат ба фуран осонтар мегузарад (ҳарорати хона ва фишори 2-4атм). Дар натиҷа тетраҳидротиофен ҳосил мешавад.

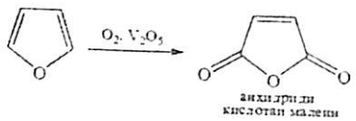


Дар иштироки метали руҳ ва кислотаи атсетат пиррол қисман барқарор шуда, дар натиҷа ҳетеросикли беҳад-2,5-диҳидропиррол (3-пирролин) ҳосил мешавад. Ҳангоми ҳидрогенонидани пиррол дар иштироки катализатор (Pt ва Pd) барқароршавии пурраи ҳалқаи пирролӣ ба амал омада, ба ҳосилшавии тетраҳидропиррол (пирролидин) оварда мерасонад.

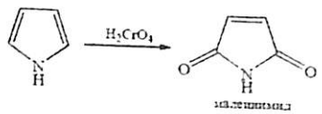


Реаксияи оксидшавӣ. Фуран ва пиррол нисбат ба оксидкунандаҳо бисёр ҳассос буда, ҳатто аз таъсири оксигени ҳаво оксид мешаванд. Дар

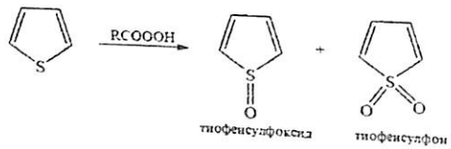
натиҷаи оксидшавӣ ҳалқаи ароматӣ канда шуда, пайвастаҳои полимерӣ ҳосил мешаванд. Аммо ҳангоми гузаронидани омехтаи фуран ва ҳаво аз болои катализатори V_2O_5 дар харорати 320°C анҳидриди кислотаи малеин ҳосил мешавад.



Дар натиҷаи оксидшавии пиррол бо ёрии кислотаи хромат имиди кислотаи малеинат ҳосил мешавад.

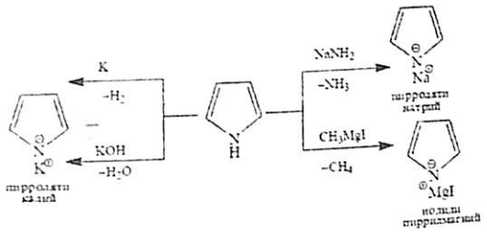


Реаксияи оксидшавии тиофен бисёр душвор мегузарад. Дар зери таъсири пероксидҳо ё пероксикислотаҳо то сулфоксидҳо оксид мешавад, ки моддаҳои ноустувор мебошанд. Новобаста ба қобилияти баланди реаксионӣ доштанаш S, S-диоксиди тиофен, ки хосияти диенҳоро зоҳир мекунад, нисбатан моддаи устувор мебошад.

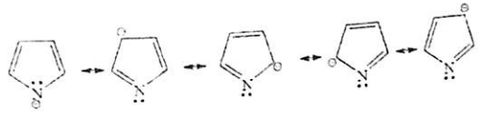


Ҳардуи моддаҳои ҳосилшуда ғайриароматӣ мебошанд.

4. Хосияти махсуси пиррол ҳамчун NH-кислота. Пиррол пайвастаи амфотерӣ мебошад. Дар баробари хосияти пасти асосӣ доштанаш инчунин хосияти пасти кислотагӣ (pK_a~17,5) низ дорад. Пиррол ҳамчун NH-кислота метавонад бо калии металлӣ, ҳидроксиди калии беоб, натрий ва литии металлии дар аммиаки моеъбуда, амиди калий ва натрий, инчунин бо пайвастаҳои магнийорганикӣ намак ҳосил мекунад.

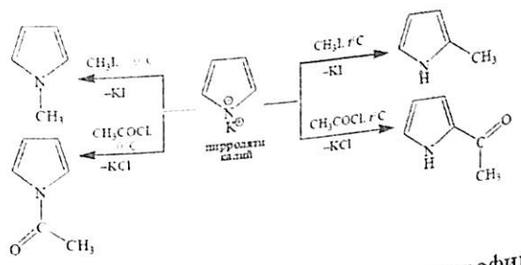


Пирролят-ион ароматнокии худро нигоҳ медорад ва аз рӯи хосиятҳои химиявӣ ба феноксид-ион монанд мебошад. Аз ҳисоби делокализатсияи заряди манфӣ пирролят-ион заррачаи устувор мебошад, ки сохти резонансии он чунин шакл дорад.



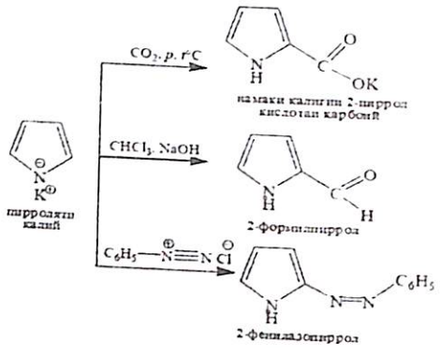
Намакҳои пиррол ҳамчун моддаҳои қобилияти баланди реаксионӣ дошта дар синтези органикӣ барои дар молекулаи пиррол дохил намудани ҷойнишинҳои алкилӣ ва атсилӣ васеъ истифода мешаванд.

Самти реаксия алкилонидан ва атсилонидан аз ҳарорат вобастагӣ дорад. Дар вақти аз 0°C паст будани ҳарорат N-алкил ва N-атсилпирролҳо ҳосил шуда, ҳангоми гарм намудан α-алкил ва α-атсилпирролҳо ҳосил мешаванд.



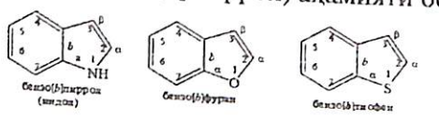
Пирролят-ион ҳатто бо реагентҳои электрофилии заиф ба реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ дохил мешавад. Ин хосияти пирролят-ион имконият медиҳад, ки он ба реаксияи карбонилонидан

(реаксияи Колбе-Шмитт), формилонидан (реаксияи Реймер-Тиман) ва азоҳосилшавӣ дохил шавад.



14.3. Пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузваи конденсатсияшуда. Индол

Дар байни пайвастаҳои ҳетеросиклии панҷузваи конденсатсияшуда индол (бензо [*b*] пиррол) аҳамияти бештар дорад.



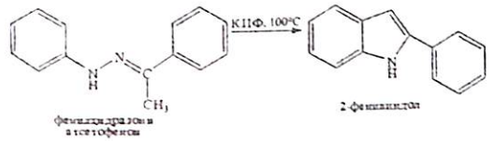
Рақамгузорӣ дар ин гуна пайвастаҳо аз ҳетероатом оғоз меёбад. Атомҳои карбонро дар ҳалқаи панҷузва инчунин бо аломатҳои α ва β ифода менамоянд.

14.3.1. Усулҳои ҳосил кардани.

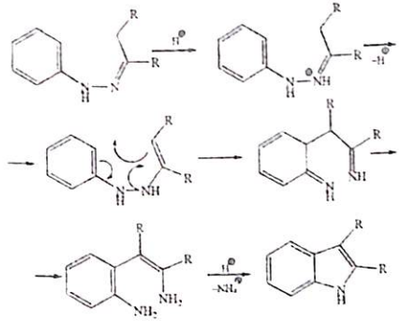
Индолро дар шакли тоза аз зифти ангиштсанг ҷудо кардан мумкин аст, ки миқдори он дар зифт 3-5%-ро ташкил медиҳад.

Усули Фишер. Яке аз усулҳои машҳури синтез намудани ҳосилаҳои индол реаксияи Фишер мебошад (с.1883). Дар ин реаксия фенилҳидразони алдеҳид (ба истиснои формалдеҳид ё атсеталдеҳид) ё

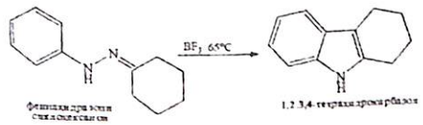
фенилҳидразони кетон дар иштироки катализаторҳои кислотагӣ (BF_3, $ZnCl_2$, КПФ) пайвастаҳои сиклӣ ҳосил мекунад.



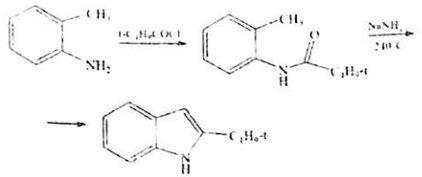
Механизми реаксияи Фишер



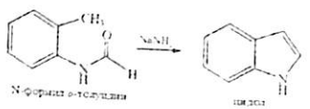
Бо усули Фишер ҳосилаҳои гуногуни индолро синтез намудан мумкин мебошад (ба истиснои худи индол).



Синтези Маделунг. Ин усул ба реаксияи сиклҳосилшавии ҳосилаҳои N-атсилии *о*-толуидин зери таъсири асосҳои қавӣ ($NaNH_2$, t-C_4H_9OK) асос ёфтааст.



Ин реаксия як навъи конденсатсияи кротонӣ мебошад. Бо ин усул худи индолро низ ҳосил намудан мумкин аст.

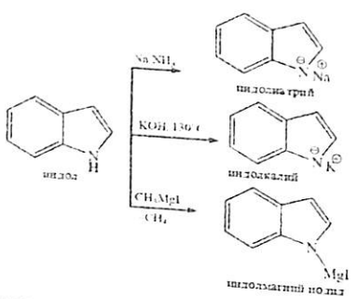


14.3.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Индол-моддаи беранги кристаллӣ буда (Ҳ. гуд. 52°С), бӯи нофорами махсус дорад. Яке аз ҳосилаҳои индол, ки бисёр бӯи нофорам дорад, 3-метилиндол (скатол) мебошад. Индол дар этанол, эфир ва толуол нағз ҳал шуда, дар об хал намешавад.

14.3.3. Хосиятҳои химиявӣ.

Индол пайвастаи 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 доштанаш дарак медиҳад. Ҳангоми бо асосҳои кавӣ (металлҳои ишқорӣ, ишқорҳо, алкоксиди металлҳо, пайвастаҳои магнийорганикӣ) таъсир намудан хосияти сусти NH-кислотагӣ (pK_a=16,97) зоҳир менамояд.



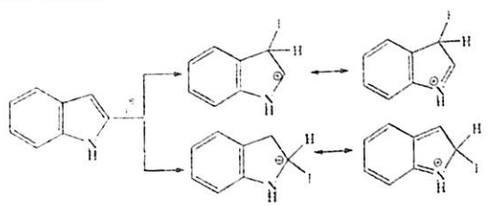
Ҳосилаҳои металлии индол дар синтезҳои гуногун истифода бурда мешаванд.

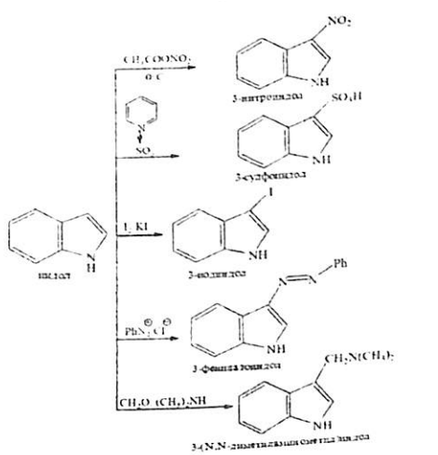
Ҷиҳати асосии фарқкунандаи байни пиррол ва индол дар самти таъсири реагенти электрофилӣ мебошад. Агар дар пиррол электрофил ба

самти **α-ҳолат (ҳолати 2)** таъсир намояд, дар индол бошад аз ҳисоби халқаи бензолӣ дар навбати аввал ба самти **β-ҳолат (ҳолати 3)** таъсир менамояд.

Инро чунин шарҳ додан мумкин аст, ки ҳангоми дар **β-ҳолат** ҳосилшавии σ-аддукт барои индол раванди устувортар ба ҳисоб меравад. Чунки дар ин ҳолат заряди мусбии ҳосилшаванда метавонад бе вайроншавии системаи ароматии ҳалқаи бензолӣ делокализатсия шавад.

Дар натиҷаи ҳуҷуми электрофил ба **α-ҳолат** σ-аддукте ҳосил мешавад, ки делокализатсияи он танҳо бо вайроншавии системаи ароматии халқаи бензолӣ сурат мегирад. Ин ҳолат аз ҷиҳати энергетикӣ барои индол қулай нест.



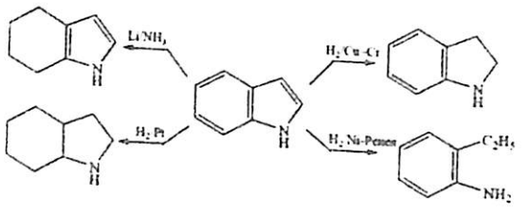


Агар β-ҳолат банд бошад, он гоҳ ҷойивазкунии электрофилӣ дар α-ҳолат мегузарад. Ҳамин тавр ҳангоми нитронидани индол бо ёрии атсетилнитрат, сулфонидан бо ёрии пиридинсулфотриоксид,

ҳалогенонидан, азоҳосилшавӣ ва гузаронидани реаксияи Манних дар β-ҳосилаҳо маҳсулотҳои дахлдор ҳосил мешаванд.

Дар α-ҳолат ё β-ҳолат гузаштани реаксия аз электроманфигии ҳетереатом вобастагии калон дорад. Ба хилофи индол дар бензотиофен ҳангоми реаксияҳои электрофилӣ як миқдор α-ҷойивазкунӣ ба назар мерасад. Дар бензофуран маҳсулоти асосӣ α-ҷойивазкунӣ мебошад.

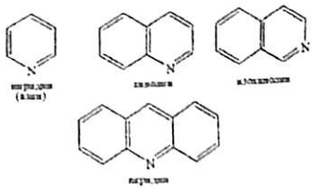
Дар натиҷаи реаксияи барқароркунии индол маҳсулотҳое ҳосил мешаванд, ки аз табиати катализаторҳои истифодашаванда вобастагӣ доранд.



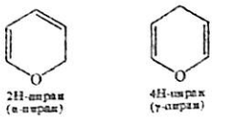
БОБИ 15
Пайвастагиҳои ҳетеросиклие шашузвае, ки як ҳетероатом доранд

Муҳимтарин намояндадаҳои ҳетеросиклҳои шашузвае, ки як ҳетероатом доранд инҳо мебошад:

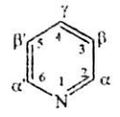
а) Нитрогендор:



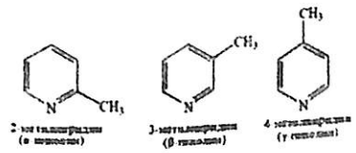
б) Оксигендор:

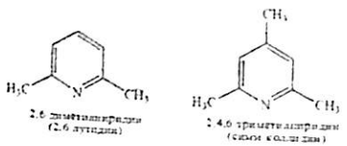


Пиридин. Пиридинро (азин) ҳамчун аналоги бензол ҳисобидан мумкин аст, ки дар он як фрагменти CH-и ҳалқаи бензол бо атоми нитроген иваз шудааст.



Ҳангоми номгузории ҳосилаҳои пиридин рақамгузорӣ дар ҳалқа аз ҳетероатом сар мешавад. Инчунин ба ҷои рақамҳо ҳарфҳои лотинӣ низ истифода бурда мешаванд. Ҳолатҳои 2,6-ро бо **α**, ҳолатҳои 3,5-ро бо **β** ва ҳолати 4-ро бо **γ** ифода карда мешаванд.





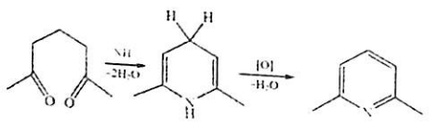
2,6-диметилпиридин (2,6-лутидин)

2,4,6-триметилпиридин (симол коллидин)

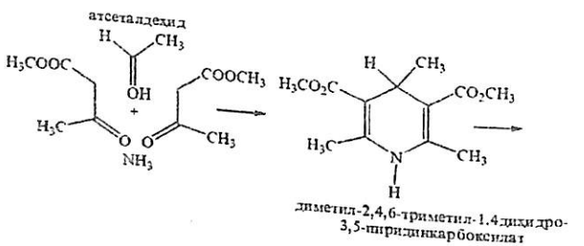
15.1. Усулҳои ҳосил намудан

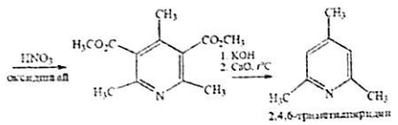
Пиридин ва пиколинҳоро дар намуди алоҳидагӣ ҳангоми буғронкунии хушки ангиштсанг ҷудо кардан мумкин аст. Усулҳои синтетикии ҳосил намудани ҳосилаҳои пиридин на он қадар зиёд мебошанд.

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-диҳидропиридинҳо ҳосил мешаванд, ки ҳангоми оксид намудан онҳо ба пиридинҳои дахлдор табдил меёбанд.



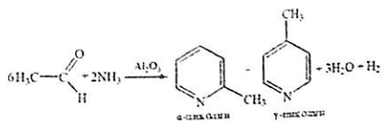
Синтези Ганч. Синтези секомпонентаи **Ганч**-конденсатсияи алдеҳид, пайвастаҳои 1,3-дикарбонилӣ ва аммиак ба ҳосилшавии 1,4-диҳидропиридинҳо оварда мерасонад, ки ҳангоми оксидкунӣ пиридинҳо ҳосил мешаванд.



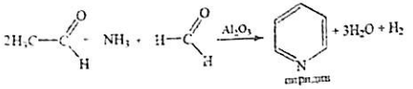


2,4,6-триметилпиридин

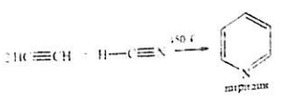
Конденсатсияи алдеҳид бо аммиак. Якчанд усулҳои дигари синтетикии ҳосил намудани пиридин ва ҳомологҳои он маълум мебошад. Масалан дар натиҷаи ба реаксия дохил шудани алдеҳиди атсетат бо аммиак дар ҳарорати 400⁰ С ва иштироки китализатор Al_2O_3 омехтаи 2-метилпиридин ва 4-метилпирин (α-пиколин ва γ-пиколин) ҳосил мешаванд.



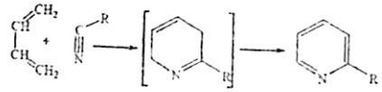
Ҳуди пиридинро дар натиҷаи конденсатсияи алдеҳиди атсетат ва алдеҳиди мурча бо аммиак ҳосил мекунанд.



Таъсири атсетилен бо кислотаи сианид. Пиридинро инчунин дар натиҷаи таъсир кардани атсетилен бо кислотаи сианид ҳосил намудан мумкин аст.



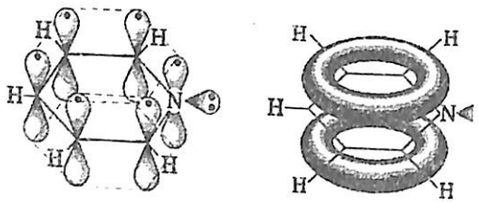
Тавассути реаксияи Дилс-Алдер. Ҳангоми синтези пиридинҳо бо ёрии реаксияи Дилс-Алдер аз 1,3-бутадиен, нақши диенофилҳоро дар ин ҷо нитрилҳо мебозанд. Ба фарқ аз 1,4-диҳидропиридинҳои дар реаксияҳои боло овардашуда, 3,6-диҳидропиридинҳои дар раванди ин реаксия ҳосилшаванда бо осонӣ аз таъсири оксигени ҳаво оксид мешаванд.



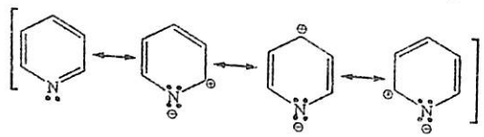
15.2. Хосиятҳои физикавӣ.

Пиридин моеъи беранг буда, ҳарорати ҷушишаш 115^0 С мебошад. Бӯи нофорами махсус дорад ва ҳангоми нигоҳдорӣ устувор мебошад. Дар ҳама таносубҳо бо об, этанол ва бисёре аз ҳалкунандаҳои органикӣ омехта мешавад.

Пиридин пайвастаи ҳетероарроматии шашузваи 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-ҳибридшавӣ қарор дошта, яктогӣ π-электронҳои худро ба секстети ароматӣ медиҳанд. Ҷуфти тақсимнашудаи электронҳои атоми нитроген берун аз системаи π-алоқамандӣ ҷойгир шудааст.

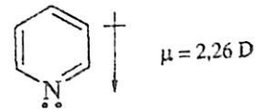


Делокализатсияи ароматии π-электронҳоро дар молекулаи пиридин бо чунин шаклҳои сохти резонансӣ ифода кардан мумкин аст.

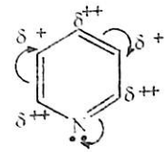


Дар бисёре аз ин структураҳо атоми нитроген дорои заряди манфӣ мебошад. Дар молекулаи пиридин электронҳо байни атомҳо баробар

тақсим нашудаанд, ки ин сабаби ҳосилшавии моменти диполии калон (2,26D) мегардад. Дар баробари ин пиридин ҳетеросикли электронодефитситӣ мебошад.

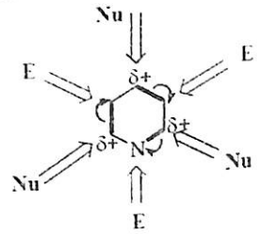


Норасоии электронӣ дар ҳолатҳои 2,4 ва 6 (α- ва γ-ҳолатҳо) нисбати ҳолатҳои 3 ва 5 (β-ҳолат) бисёртар ба назар мерасад.



Аз ҳамин сабаб пиридин барои бо реагентҳои электрофилӣ ба реаксия дохил шудан на он қадар моил аст. Вале бо нуклеофилҳо бе мушкилӣ ба реаксия дохил мешавад.

Маркази реаксионӣ ва самтҳое, ки электрофилҳо (E) ва нуклеофилҳо (Nu) метавонанд ба ҳалқаи пиридин ҳучум кунанд.



Маркази электрофилӣ – α- ва γ-атомҳои карбон
Маркази нуклеофилӣ - β-атомҳои карбон
Маркази нуклеофилӣ – π-системаи ҳалқаи ароматӣ
Маркази нуклеофилӣ – ҷуфти тақсимнашудаи атоми нитроген

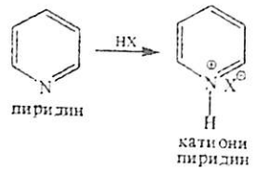
15.3. Хосиятҳои химиявӣ.

Реаксияҳои барои придин хосро метавонем ба се гуруҳ тақсим намоем:

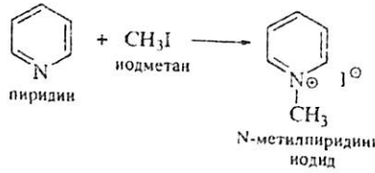
- реаксияҳое, ки бо иштироки ҳетероатом мегузаранд.
- реаксияи ҷойивазкунии атоми ҳидрогени ҳалқаи пиридинӣ.
- реаксияи барқароршавӣ ва оксидшавӣ

Реаксияҳое, ки бо иштироки ҳетероатом мегузаранд. Аз сабаби он, ки ҷуфти тақсимнашудаи электронии нитроген дар ҳалқаи пиридин ба секстети ароматӣ дохил намешаванд, атоми нитроген дар ин ҷо метавонад хосияти асосӣ ва нуклеофилӣ зоҳир намояд.

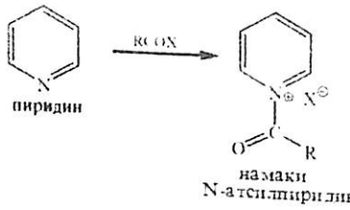
Маҳлули обии пиридин ранги лакмусро кабут мекунад. Ҳангоми боҳамтаъсиркунии пиридин бо кислотаҳои қавии минералӣ ва органикӣ намакҳои кристаллии пиридин ҳосил мешаванд.



Хосияти нуклеофилии атоми нитрогени ҳалқаи пиридин дар қобилияти ба реаксияи алкилонидан ва атсилонидан дохилшавии он мебошад.

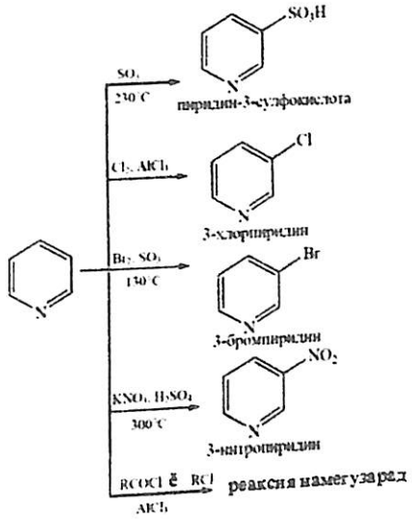


Намакҳои атсилие, ки дар натиҷаи атсилонидани пиридин ҳосил мешаванд, агентҳои қавии атсилонанда ба ҳисоб мераванд.



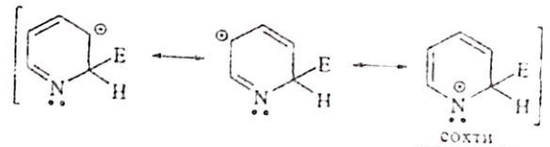
Реаксияи ҷойивазкунии атоми ҳидрогени ҳалқаи пиридинӣ.

Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ. Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ барои пиридин бисёр душвор мегузарад. Чунки дар ҳалқаи пиридинӣ паст будани зиччии π-электронӣ ба назар мерасад. Аз ҳамин сабаб реаксияҳои ҷойивазкунии электрофилӣ дар шароитҳои нисбатан душвор мегузаранд.



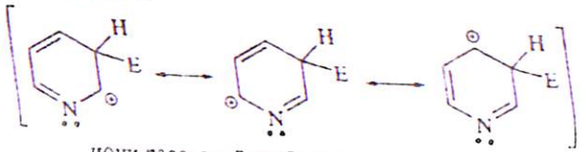
Сабаби ба β-ҳолат тамоюл намудани электрофил ба ҳосилшавии σ-комплексҳо дар давраи гузариш вобаста мебошад. Танҳо дар σ-комплексе, ки ҳангоми ба β-ҳолат тамоюл намудани электрофил ҳосил мешавад, заряди мусбӣ бе иштироки атоми электроманфии нитроген локализатсия мешавад. Сохти резонансии σ-комплексҳои мобайнаи ҳосилшаванда ҳангоми тамоюли электрофил ба ҳолатҳои 2,3 ва 4 чунин мебошанд.

Тамоюл ба ҳолати 2.



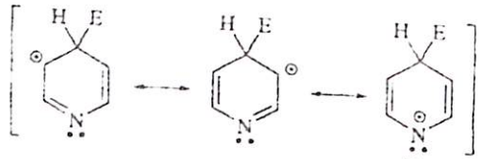
сохти ноустувор

Тамоюл ба ҳолати 3.



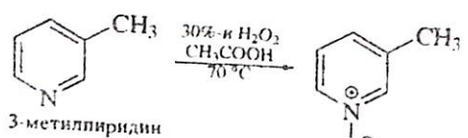
ионӣ резонансӣ стабилизатсияшуда

Тамоюл ба ҳолати 4.



сохти ноустувор

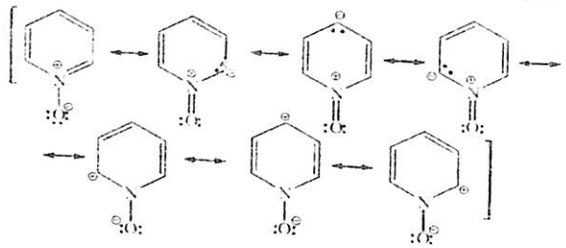
Барои ҳосил намудани 2- ва 4-ҳосилаҳои пиридин аз пиридин-N-оксидҳо истифода мебаранд. Пиридин-N-оксидҳоро ҳангоми оксид намудани пиридин ва ҳосилаҳои он синтез мекунанд.



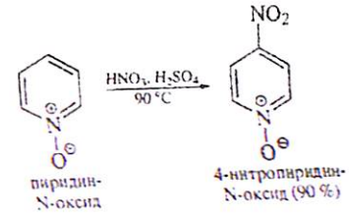
3-метилпиридин

3-метилпиридин-N-оксид

Мутобиқи сохти резонансии овардашуда пиридин-N-оксидро ҳамчун шакли фаъолкардашудаи пиридин ҳисобидан мумкин аст.



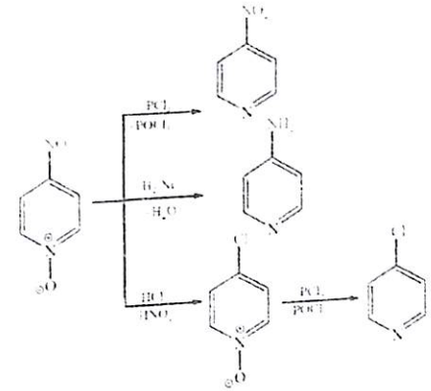
Реаксияи ҷойивазкунии электрофилӣ бо пиридин-N-оксид нибат ба пиридин осонтар гузашта, электрофил бештар ба ҳолати 2-юм ва 4-ум тамоюл мекунад.



пиридин-N-оксид

4-нитропиридин-N-оксид (90 %)

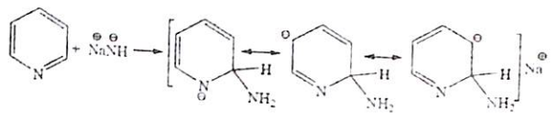
Аз сабаби он, ки ҳосилаҳои N-оксидро то пириди дахлдор барқарор кардан мумкин аст, ин реаксияро бештар барои синтез намудани γ-ҳосилаҳои пиридин истифода мебаранд.



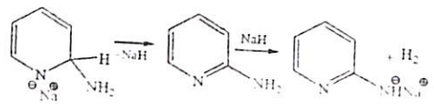
Реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилӣ. Барои пиридинҳо бештар реаксияи ҷойивазкунии нуклеофилӣ хос мебошад, ки дар ҳолатҳои 2 ва 4 мегузарад. Реаксия аз рӯи механизми пайвастшавӣ-ҷудошавӣ мегузарад. Реаксияи Чичибабина мисоли класикии ин намуди реаксия мебошад. Дар ин реаксия пиридинро бо амиди натрий зери таъсири ҳарорат ба реаксия дохил мекунанд. Ҳамчун ҳалкунанда N, N-диметиланилин ё толуол истифода мешавад.

Механизми реаксияи Чичибабина

Дар зинаи 1-ум нуклеофил асосан ба C_2 (C_6) хучум мекунад, чунки заряди манфӣ дар σ-комплекси ҳосилшаванда бо иштироки атоми нитрогени ҳалқа делокализатсия мешавад.

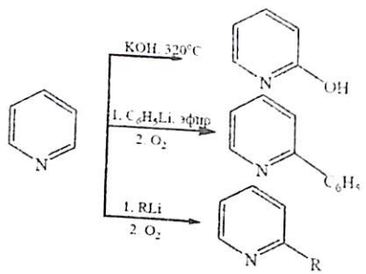


Дар зинаи 2-юм хидрид-ион чудо шуда, ҳалқа реароматизатсия мешавад.



Барои чудо намудани ҳидрид-ион инчунин аз оксидкунандаҳо низ истифода меберанд. Ба сифати оксидкунанда дар солҳои охир перманганати калий истифода бурда мешавад.

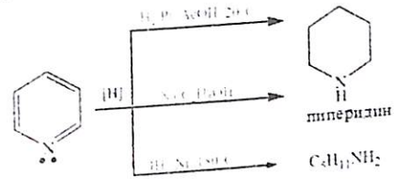
Ҳангоми таъсири бугҳои пиридин бо ҳидроксиди калии хушк дар ҳарорати 300-320^0 С 2-ҳидроксипиридин ҳосил мешавад. Арилонидан ва алкилонидани ҳалқаи пиридинӣ бо ёрии пайвастаҳои литийорганикӣ гузаронида мешавад.



Реаксияи баркароршавӣ-оксидшавӣ.

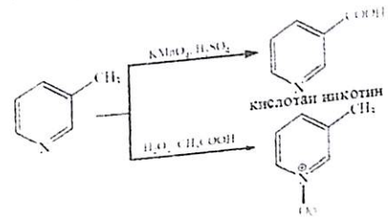
Реаксияи баркароршавӣ. Аз сабаби он, ки дар ҳалқаи пиридин норасогии электронӣ дида мешавад, он метавонад бо осонӣ баркарор

шавад. Ҳалқаи пиридинӣ нисбат ба ҳалқаи бензолӣ осонтар баркарор мешавад. Вобаста ба табиати баркароркунанда ва шароити баркароркунӣ 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.

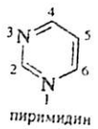
Алкилпиридинҳо ба монанди алкилбензолҳо ба осонӣ оксид шуда, дар натиҷа кислотаҳои карбонии пиридин ҳосил мешаванд.



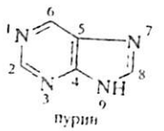
15.4. Асосҳои пуринӣ ва пиримидинӣ

Дар мобайни дигар пайвастаҳои хетеросиклии шашузва ҳосилаҳои пиримидин ва пурин аҳамияти махсус доранд. Чунки ҳосилаҳои пиримидин ва пурин ба таркиби яке аз моддаи мураккаби биоорганикӣ-кислотаҳои нуклеинӣ дохил мешаванд. Онҳо барои нигоҳдорӣ ва гузаронидани хабарҳои ирсӣ хизмат мекунанд.

Рақамгузорӣ дар молекулаи пиримидин ва пурин дар поё оварда шудааст.

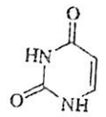


пиримидин

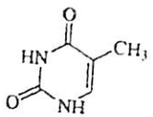


пурин

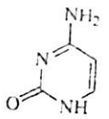
Дар таркиби кислотаҳои нуклеинӣ чунин ҳосилаҳои пиримидин дохил мешаванд: уратсил, ситозин ва тимин. Онҳоро **асосҳои пиримидинӣ** меноманд.



урацил

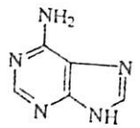


тимин

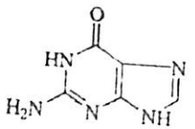


цитозин

Ба таркиби кислотаҳои нуклеинӣ инчунин ҳосилаҳои пурин- аденин ва гуанин дохил мешаванд. Онҳоро **асосҳои пуринӣ** меноманд.



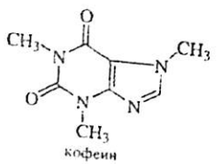
аденин



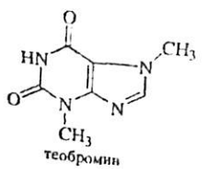
гуанин

Пиримидин ва пурин ва ҳосилаҳои онҳо ба пайвастаҳои ҳетероароматӣ дохил мешаванд.

Фрагменти пиримидинӣ ва пуринӣ ба таркиби дигар пайвастаҳои табиӣ дохил мешаванд. Кофеин дар таркиби кофе ва чой мавҷуд аст. Теобромин бошад дар таркиби чой ва какао вуҷуд дорад.



кофеин



теобромин

Барои қайдҳо

Барои қайдҳо

Барои қайдҳо

ХИМИЯИ ОРГАНИКИ ҚИСМИ III

Китоби дарсӣ барои донишҷӯёни ихтисосҳои омӯзгории муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ

Ба чоп 16.12. 2024 имзо шуд. Андозааш 60 x 84 1/16
Қоғази офсет. Ҳуруфи Times New Roman Tj Чопи офсети. Ҷузъи чопи шарти 19
Теъдоди нашр 200 нусха.

Дар ҶДММ "Торус" чоп шудааст.
шаҳри Душанбе, кӯчаи С. Айнӣ, 126

