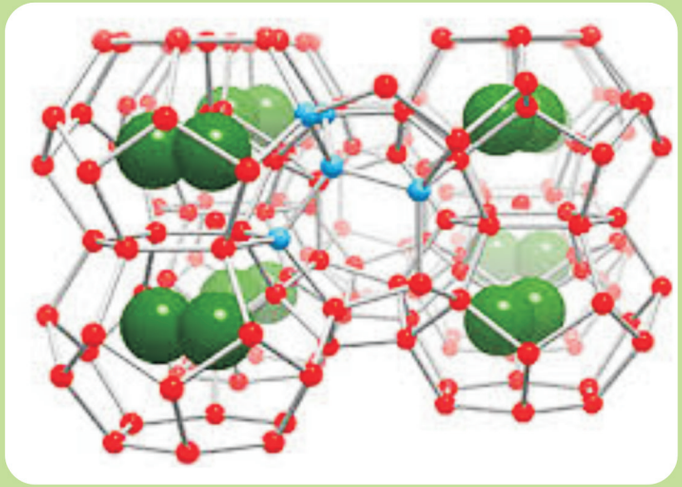
سایِنس پوهنځی

عضوي کیمیا

د اروماتیک او هیتروسیکلیک برخه



پوهنوال ډاکټر ګل حسن ولیزی

سی ډی سره

پلورل منع دي

۱۳۹۶

عضوي کیمیا
د اروماتیک او هیترو سیکلیک برخه

Organic Chemistry
Aromatic & Heterocyclic Section

پوهنوال ډاکټر ګل حسن ولیزی
۱۳۹۶

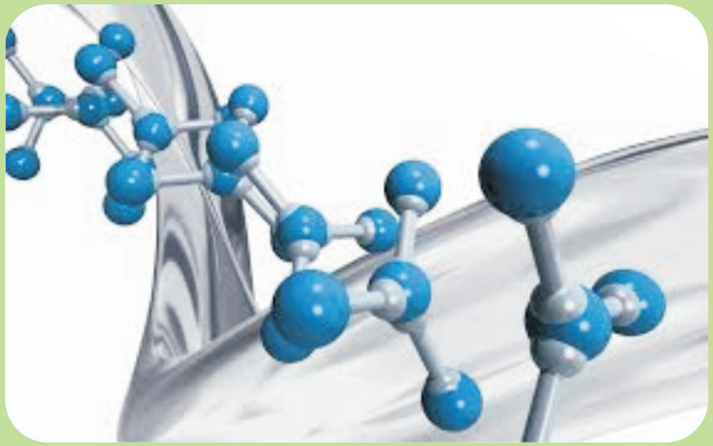
Science Faculty

Afghanic

Associate Prof Dr Gul Hassan Walizai

Organic Chemistry

Aromatic & Heterocyclic Section



Funded by
German-Afghan University Society (DAUG)

With CD

ISBN 978-9936-633-48-3

9 78-9936-633-48-3

Not for Sale

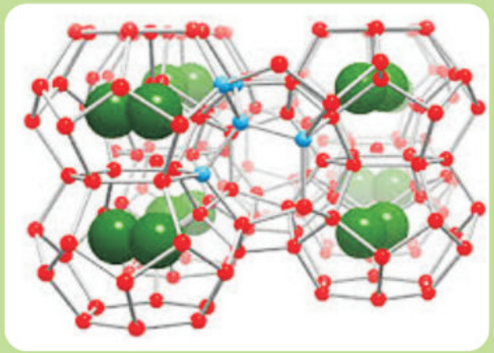
2017

عضوي کيميا

د اروماتيک او هيتروسيکليک برخه

پوهنوال ډاکتر ګل حسن ولیزی

Afghanic



Pashto PDF
2017

Funded by
German-Afghan University Society (DAUG)

Organic Chemistry

Aromatic & Heterocyclic Section

Associate Prof Dr Gul Hassan Walizai

Download: www.ecampus-afghanistan.org

بسم الله الرحمن الرحيم

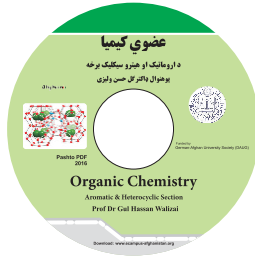
عضوي کیمیا

د اروماتیک او هیتروسیکلیک برخه

پوهنوال ډاکتر ګل حسن ولیزی

لومړی چاپ

دغه کتاب په پي ډي ایف فارمټ کې په ملـه سي ډي کې هم لوستلی شئ:



جمعیت پوهنتون های آلمانی و افغانی
د آلمانی او افغانی د پوهنتونونو ټولنه

DAUG
Deutsch-Afghanische
Universitäts-Gesellschaft e.V.

د کتاب نوم	عضوي کیمیا (د اروماتیک او هیتروسیکلیک برخه)
لیکوال	پوهنوال ډاکتر گل حسن ولیزی
خپرندوی	کابل پوهنتون، ساینس پوهنځی
وېب پاڼه	www.ku.edu.af
د چاپ کال	۱۳۹۶، لومړی چاپ
چاپ شمېر	۷۵۰
مسلسل نمبر	۲۳۰
ډاونلوډ	www.ecampus-afghanistan.org
چاپ ځای	افغانستان تایمز مطبعه، کابل، افغانستان

دا کتاب د آلماني او افغاني پوهنتونونو ټولنې (DAUG) لخوا تمویل شوی دی.
اداري او تخنیکي چارې یې په آلمان کې د افغانیک لخوا ترسره شوي دي.
د کتاب د محتوا او لیکنې مسئولیت د کتاب په لیکوال او اړونده پوهنځي پورې اړه لري. مرسته کوونکې او تطبیق کوونکې ټولنې په دې اړه مسؤلیت نه لري.

د تدریسي کتابونو د چاپولو لپاره له موږ سره اړیکه ونیسئ:
ډاکتر یحیی وردک، د لوړو زده کړو وزارت، کابل
تېلیفون ۰۷۵۶۰۱٤٦٤۰
ایمېل textbooks@afghanic.de

د چاپ ټول حقوق له مؤلف سره خوندي دي.

ای اس بي ان ۹۷۸-۹۹۳٦-٦۳۳-۴۸-۳

د لوړو زده کړو وزارت پیغام



د بشر د تاریخ په مختلفو دورو کې کتاب د علم او پوهې په لاسته راوړلو، ساتلو او خپرولو کې ډیر مهم رول لوبولی دی. درسي کتاب د نصاب اساسي برخه جوړوي چې د زده کړې د کیفیت په لوړولو کې مهم ارزښت لري. له همدې امله د نړیوالو پیژندل شویو معیارونو، د وخت د غوښتنو او د ټولنې د اړتیاوو په نظر کې نیولو سره باید نوي درسي مواد او کتابونه د محصلینو لپاره برابر او چاپ شي.

له ښاغلو استادانو او لیکوالانو څخه د زړه له کومې مننه کوم چې دوامداره زیار یې ایستلی او د کلونو په اوږدو کې یې په خپلو اړوندو څانګو کې درسي کتابونه تألیف او ژباړلي دي، خپل ملي پور یې اداء کړی دی او د پوهې موتور یې په حرکت راوستی دی. له نورو ښاغلو استادانو او پوهانو څخه هم په درنښت غوښتنه کوم تر څو په خپلو اړوندو برخو کې نوي درسي کتابونه او درسي مواد برابر او چاپ کړي، چې له چاپ وروسته د ګرانو محصلینو په واک کې ورکړل شي او د زده کړو د کیفیت په لوړولو او د علمي پروسې په پرمختګ کې یې نېک ګام اخیستی وي.

د لوړو زده کړو وزارت دا خپله دنده بولي چې د ګرانو محصلینو د علمي سطحې د لوړولو لپاره د علومو په مختلفو رشتو کې معیاري او نوي درسي مواد برابر او چاپ کړي.

په پای کې د آلماني او افغاني پوهنتونونو ټولنې (DAUG) او زمونږ همکار ډاکټر یحیی وردک څخه مننه کوم چې د دی کتاب د خپرولو لپاره یې زمینه برابره کړېده.

هیله منده یم چې نوموړې ګټوره پروسه دوام وکړي او پراختیا ومومي تر څو په نیږدې راتلونکې کې د هر درسي مضمون لپاره لږ تر لږه یو معیاري درسي کتاب ولرو.

په درنښت

پوهنوال دوکتور فریده مومند

د لوړو زده کړو وزیره

کابل، ۱۳۹۶

د درسي کتابونو چاپول

قدرمنو استادانو او ګرانو محصلینو!

د افغانستان په پوهنتونونو کې د درسي کتابونو کموالی او نشتوالی له لویو ستونزو څخه ګڼل کېږي. یو زیات شمیر استادان او محصلین نویو معلوماتو ته لاس رسی نه لري، په زاړه میتود تدریس کوي او له هغو کتابونو او چپترونو څخه ګټه اخلي چې زاړه دي او په بازار کې په ټیټ کیفیت فوتوکاپي کېږي.

تر اوسه پورې مونږ د ننګرهار، خوست، کندهار، هرات، بلخ، البیروني، کابل،کابل طبي پوهنتون او کابل پولي تخنیک پوهنتون لپاره ۲۳۰ عنوانه مختلف درسي کتابونه د طب، ساینس، انجنیري، اقتصاد، ژورنالیزم او زراعت پوهنځیو (۹۶ طبي د آلمان د علمي همکاریو ټولنې DAAD، ۱۰۰ طبي سره له ۲۰ غیر طبي د افغان ماشومانو لپاره د جرمني کمېټې Kinderhilfe-Afghanistan، ٦ کتابونه د آلماني او افغاني پوهنتونونو ټولنې DAUG، ۲ کتابونه په مزار شریف کې د آلمان جمهوري فدرال جنرال کنسولګري، ۱ کتاب د Afghanistan-Schulen، ۱ د سلواک اېډ او ۳ نور کتابونه د کانراد ادناور بنسټ) په مالي مرسته چاپ کړي دي.

د یادونې وړ ده، چې نوموړي چاپ شوي کتابونه د هېواد ټولو اړونده پوهنځیو ته په وړیا توګه وېشل شوي دي. ټول چاپ شوي کتابونه له www.afghanistan-ecampus.org ویب پاڼې څخه ډاونلوډ کولای شئ.

دا کړنې په داسې حال کې تر سره کېږي چې د افغانستان د لوړو زده کړو وزارت د (۲۰۱۰ ـ ۲۰۱۴) کلونو په ملي ستراتیژیک پلان کې راغلي دي چې:

"د لوړو زده کړو او د ښوونې د ښه کیفیت او زده کوونکو ته د نویو، کره او علمي معلوماتو د برابرولو لپاره اړینه ده چې په دري او پښتو ژبو د درسي کتابونو د لیکلو فرصت برابر شي د تعلیمي نصاب د ریفورم لپاره له انګریزي ژبې څخه دري او پښتو ژبو ته د کتابونو او درسي موادو ژباړل اړین دي، له دې امکاناتو څخه پرته د پوهنتونونو محصلین او استادان نشي کولای عصري، نویو، تازه او کره معلوماتو ته لاس رسی پیدا کړي."

مونږ غواړو چې د درسي کتابونو په برابرولو سره د هیواد له پوهنتونونو سره مرسته وکړو او د چپټر او لکچر نوټ دوران ته د پای ټکی کېږدو. د دې لپاره دا اړینه ده چې د لوړو زده کړو د موسساتو لپاره هر کال څه نا څه ۱۰۰ عنوانه درسي کتابونه چاپ شي.

لـه ټولـو محترمـو اسـتادانو څخـه هیلـه کـوو، چـې پـه خپلـو مسـلکي برخـو کـې نـوي کتابونـه ولیکـي، وژبـاړي او یـا هـم خپـل پخـواني لیکـل شـوي کتابونـه، لکچـر نوټونـه او چیټرونـه ایډیټ او د چـاپ لپـاره تیـار کـړي، زمـونږ پـه واک کـې یـې راکـړي چـې پـه ښـه کیفیـت چـاپ او وروسـته یـې د اړونـد پوهنځیـو، اسـتادانو او محصـلینو پـه واک کـې ورکـړو. همدارنگـه د یـاد شـویو ټکـو پـه اړونـد خپـل وړاندیزونـه او نظریـات لـه مـونږ سره شریـک کـړي، تـر څـو پـه ګډه پـدې برخـه کـې اغیـزمن ګامونه پورته کړو.

د مؤلفینـو او خپروونکـو لـه خـوا پـوره زیـار ایسـتل شـوی دی، ترڅـو د کتـابونو محتویـات د نړیوالـو علمـي معیـارونو پـه اسـاس برابـر شي، خـو بیـا هـم کیـدای شي د کتـاب پـه محتـوی کـې ځینـې تیروتنـې او ستونزې ولیـدل شي، نـو لـه درنـو لوسـتونکو څخـه هیلـه منـد یـو تـر څـو خپـل نظریـات او نیـوکې مؤلـف او یا مونږ ته په لیکلې بڼه راولیږي، تر څو په راتلونکي چاپ کې اصلاح شي.

لـه آلمـاني او افغـاني پوهنتونونـو ټـولنې (DAUG) څخـه ډېـره منـنه کـوو چـې د دغـه کتـاب د چـاپ لګښـت یې ورکړی دی.

پـه ځـانګړې توګـه د جـې آی زیـت (GIZ) لـه دفـتر او CIM (Center for International Migration & Development) څخـه، چـې زمـا لپـاره یـې پـه تېـرو اوو کلونـو کـې پـه افغانسـتان کـې د کـار امکانـات برابـر کړي دي، هم د زړه له کومې منه کوم.

د لـوړو زده کـړو لـه وزیـرې پوهنـوال دوکتـور فریـده مومنـد، علمـي معـین پوهنمـل دیپلـوم انجنیـر عبـدالتواب بـالاکرزی، مـالي او اداري سرپرسـت معـین احمـد طـارق صـدیقی، د ننګرهـار پوهنتـون د پوهنځیـو رییسـانو او اسـتادانو څخـه منـنه کـوم چـې د کتـابونو د چـاپ لـړۍ یـې هڅـولې او مرسـته یـې ورسره کـړې ده. د دغـه کتـاب لـه مؤلـف څخـه ډېـر منـندوی یـم او سـتاینه یـې کـوم، چـې خپـل د کلونـو-کلونو زیار یې په وړیا توګه ګرانو محصلینو ته وړاندې کړ.

همدارنگـه د دفـتر لـه همکـارانو هـر یـو حکمـت الله عزیـز، فهـیم حبیبـي او فضـل الـرحیم بریـال څخـه هـم منـنه کوم چې د کتابونو د چاپ په برخه کې یې نه ستړې کیدونکې هلې ځلې کړې دي.

ډاکتر یحیی وردک، د لوړو زده کړو وزارت سلاکار

کابل، مارچ ۲۰۱۷

د دفتر ټیلیفون: ۰۷۵۶۰۱۴۶۴۰

ایمیل: textbooks@afghanic.de

د پيل خبرې

د پوهنتونو دنده ده ،چې ټولنې ته ژمن او مسلکي کادرونه وروزي ترڅو د دوی په متو ، هڅو او زيار ټولنه وده وکړي ، ولس د سو کالې او ښيرازي پرانوته ورسيږي . د دغې سپيڅلې موخې لپاره ضروري ده چې د نورو ارټياو ترڅنګ هره څانګه او پوهنځی يوواحد درسي کوريکولم چې د ټولنې غوښتنو ته ځواب ووايي ولري اوله هغې سره سم بايد استادان درسي کتابونه د کورنيو او بهرنيو معتبرو اثارو په مرسته تاليف ياهم وژباړي او دځوان نسل دښې روزنې لپاره يې ددوی په چوپړ کې ورکړي.

همدې موخې ته د رسيدولپاره ، ماته هم دساينس پوهنځي د کيميا ديپارتمنت له خوا دنده راکړل شوه ، چې د پوهنوالي له علمي رتبې څخه پوهاندي علمي رتبې ته دارتقا لپاره دکيميا ديپارتمنت د دريم ټولګي د پنځم او شپږم سمسترونو د محصلانو لپاره دعضوي کيميا کتاب چې دارو ماتيک او هيتروسکليک برخې موضوعات پکې شامل وي ، تاليف کړم. دټولو قانوني پړاوونو د ترسره کولو وروسته مې د کتاب په ليکلو پيل وکړ.

ددې کتاب په ليکلوکې د ټولو هغو سټندرد علمي آثارو او کتابونو څخه چې په نړيواله کچه په پوهنتونو کې تدريسيږي ګټه اخيستل شوې او کوشش شوی چې دمروجو او معمولو اصطلاحاتو په کارولو سره دزده کوونکو او د عضوي کيميا د مينه والو دښه پوهيدو سبب وګرځي.

د يادولو وړه چې د عضوي کيميا لومړی ټوک ، چې د اليفاتيک په برخه کې ليکل شويدی ، د ساينس پوهنځي د کيميا ديپارتمنت د دوهم ټولګی په دريم او څلورم سمسترونو کې تدريسيږی.

نوموړی کتاب په کال ۱۳۹۲ کې چاپ شوی او محصلان ورڅخه کار اخلي.

څرنګه چې زمونږ رسمي ژبې د علمي اصطلاحاتو له پلوه ډيرې غريبې دي نو څرګنده خبره ده چې په علمي اصطلاحاتو او ليکلو کې به نيمګړتياوې ډيرې وي ، سره ددې هم هيله مند يم چې ددې کتاب ليکل زمونږ د ګران هيواد د علمي زيرمو په غني کولوکې يو کوچنی ګام وګڼل شي . زه له ښاغلو لوستونکوڅخه هيله لرم چې خپل جوړونکي انتقادونه او اصلاحي پيشنهادونه چې ددې کتاب دوروستي چاپ داصلاح لپاره ضروري دي دريغ نکړي.

په پای کې د ټولو دوستانو او همکارانو اوپه ځانګړې توګه د شيخ زايد پوهنتون استاد او د مالي اداري چارو مرستيال پوهيالي ګوهرشاه " ګوهري " څخه مننه کوم چې ددې کتاب په کمپيوټری کولو کې يې نه ستړی کيدونکې هلې ځلې کړيدي . زه ددوی له همکاری او مرستې څخه شکريه اداکوم او دبريالیتوبونو په هيله يې يم.

په خورا درنښت

پوهنوال دوکتور ګل حسن وليزی

د کابل پوهنتون د ساينس پوهنځي استاد

لـړلـيک (فـهـرست)

لـومـړی فـصل
اروماتـيکي مرکبـات (Arene)

سريزه ---------- ۱
1.تعريف ---------- ۳
1.1. د بنزين جوړښت ---------- ۳
2.1 د بنزين ميزو ميري انرژي او هايدروجنيشن ---------- ۸
3.1. د اروماتيکي مرکباتو غوره خواص ---------- ۱۰
4.1. د اروماتيکي مرکباتو ډولونه ---------- ۱۱
5.1. د هيوکل Huckel قاعده ---------- ۱۳
6.1. بنزين Benzene ---------- ۱۳
1.6.1. د بنزين فزيکي خواص ---------- ۱۴
7.1. د بنزين مشتقات ---------- ۱۴
1.7.1. د بنزين مشتقاتو نوم ايښودنه ---------- ۱۴
8.1. د اروماتيکي هايدرو کاربنو استحصال ---------- ۱۸
1.8.1. د ډبرو د سکرو څخه ---------- ۱۸
2.8.1. د نفتو څخه ---------- ۱۸
9.1. لنډيز ---------- ۲۰
10.1. پوښتنې ---------- ۲۱

دوهم فـصل
د اروماتـو الـکترو فـيلي تـعاملات

2.سريزه ---------- ۲۲
1.2. الکايل بنزين ---------- ۲۴
1.1.2. د الکايل بنزين استحصال ---------- ۲۴
2.1.2. د Wurtz-Fitting سنتيز(1863) ---------- ۲۴
3.1.2. Friedel-Crafts-Alkylation(1877) ---------- ۲۵
4.1.2. د الکين او بنزين څخه ---------- ۲۶
5.1.2. فريدل –کرفت اسايليشن ---------- ۲۷

لړليک

2.2. د فريدل –کرفت –الکايليشن سرحد ---------- ۲۹
3.2. د الکايل بنزين تعاملات ---------- ۳۲
1.3.2. د حلقي او د جانبي ځنځير هلوجنيشن ---------- ۳۲
4.2. تری فينيل ميتيل راديکال Triphenylmethyl-Radical ---------- ۳۴
5.2. هايدروجنيشن او اکسيديشن ---------- ۳۵
6.2. اريل هلوجنيد Arylhalogenid ---------- ۳۶
1.6.2. د هلوجن جمعي تعامل د بنزين سره ---------- ۳۸
2.6.2. د هلوجن الکتروفيلي تعويضي تعامل د بنزين سره ---------- ۳۸
3.6.2. خواص ---------- ۴۰
7.2. د دوهمي الکتورفيلي معوضي نصب کيدل د بنزين په حلقه کې ---------- ۴۰
8.2. اندوکتيف ايفکت I-Effect ---------- ۴۲
9.2. ميزوميري ايفکت Mesomerie-Effect ---------- ۴۳
10.2. اروماتيکي نايترو مرکبات ---------- ۴۵
1.10.2. نايتروبنزين ---------- ۴۵
2.10.2. د نايتروبنزين نايتريشن ---------- ۴۶
3.10.2. تری نايتروبنزين 1,3,5-Trinitrobenzene ---------- ۴۹
4.10.2. تری نايتروتولوين 2,4,6-Trinitrotoloene ---------- ۴۹
5.10.2. د انيلين نايتريشن ---------- ۵۰
11.2. سلفونيشن Sulfonation ---------- ۵۳
1.11.2. سلفونيل کلورايد ---------- ۵۵
1.1.11.2. د سلفونيل کلورايد استحصال ---------- ۵۵
2.1.11.2. خواص ---------- ۵۲
2.11.2. سلفونيک اسيد ايستر Sulfonic acid ester ---------- ۵۷
3.11.2. سلفون اميد Sulfonamide ---------- ۵۷
12.2. لنډيز ---------- ۵۹
13.2. پوښتنې ---------- ۶۰

دريم فصل
اروماتيکي نکليوفيلي تعويضي تعاملات

3.سريزه ---------- ۲۱
1.3. بې مالیکولار تعویضي میخانکیت ---------- ۲۴
2.3. حذفي –جمعي میخانیکیت ---------- ۲۷
3.3. د benz-in جوړښت ---------- ۲۸
4.3. د Arin د میخانکیت یو بل عملي ثبوت ---------- ۲۹
5.3. لنډیز ---------- ۷۴
6.3. پوښتنې ---------- ۷۵

څلورم فصل
فېنول (Phenole)

4. سريزه ---------- ۷۲
1.4. یو قیمته فینول ---------- ۷۲
1.1.4. د فینول استحصال ---------- ۷۷
2.1.4. د فینول خواص ---------- ۷۸
3.1.4. 2,4,6-Trinitrophenol (Picric acid) ---------- ۸۰
4.1.4. پیکریل کلوید Picrylchlorid ---------- ۸۲
5.1.4. نتروزوفینول Nitrozophenole ---------- ۸۲
6.1.4. هلوجن فینول ---------- ۸۳
7.1.4. فینول سلفونیک اسید ---------- ۸۴
8.1.4. الکایل فینیل ایتر(فینول ایتر) ---------- ۸۴
9.1.4. د Fries تعامل (1908) ---------- ۸۵
10.1.4. Claisen - Rearrangement (1912) ---------- ۸۶
11.1.4. د فینول مشتقات ---------- ۸۷
2.4. دوه قیمته فینول ---------- ۸۷
1.2.4. د Catechol (O-Dihydroxybenzene) استحصال ---------- ۸۷
2.2.4. Resorcinol (m-Dihydroxybenzene) ---------- ۸۸
3.2.4. Hydroquinone (P-Dihydroxybenzene) ---------- ۹۰
3.4. درې قیمته فینول ---------- ۹۰
1.3.4. پیروګالول Pyrogallol ---------- ۹۱

2.3.4. Phloroglucinol (1,3,5-Trihydroxybenzene) ---------- ۹۱
4.4. قينون Quinone ---------- ۹۲
1.4.4. د Quninone استحصال ---------- ۹۴
2.4.4. د P-Quinone د Redox تعاملات ---------- ۹۶
3.4.4. د P-Quninone د 1,4-Additionen ---------- ۹۷
5.4. لنډيز ---------- ۱۰۰
6.4. پوښتنې ---------- ۱۰۱

پنځم فصل
اروماتيکي الکول او اريل الکايل امين

5. سريزه ---------- ۱۰۲
1.5. اروماتيکي الکول ---------- ۱۰۲
1.1.5. بنزيل الکول ---------- ۱۰۲
2.1.5. سالیسیل الکول ---------- ۱۰۳
3.1.5. بيتا –فينيل ايتانول ---------- ۱۰۳
2.5. اريل الکايل امين ---------- ۱۰۴
1.2.5. بنزيل امين ---------- ۱۰۴
2.2.5. الفا –فينيل ايتايل امين ---------- ۱۰۴
3.2.5. بيتا - فينيل ايتايل امين ---------- ۱۰۵
3.5. لنډيز ---------- ۱۰۷
4.5. پوښتنې ---------- ۱۰۸

شپږم فصل
اروماتيکي الديهايد او کيتون

6. سريزه ---------- ۱۰۹
1.6. اروماتيکي الديهايد ---------- ۱۰۹
2.6. د بنزالديهايد استحصال ---------- ۱۱۰

1.2.6. د Benzylidendichlorid د هيدرولايز څخه ---------- ۱۱۰
2.2.6. د Sommelet تعامل ---------- ۱۱۰
3.2.6. د بنزويل کلورايد د ارجاع څخه ---------- ۱۱۱
4.2.6. د شتيفين ارجاع ---------- ۱۱۱
3.6. د بنزالديهايد خواص ---------- ۱۱۲
4.6. د بنزالديهايد تعاملات ---------- ۱۱۳
1.4.6. د بنزالديهايد او هايدروکسيل امين تعامل ---------- ۱۱۳
2.4.6. د بنزالديهايد او اولي امين کنديزيشن ---------- ۱۱۴
3.4.6. د بنزالديهايد څخه د Benzyliden مرکباتو استحصال ---------- ۱۱۵
4.4.6. د کنيزارو Cannizzaro تعامل ---------- ۱۱۵
5.4.6. د Tischtschenko تعامل ---------- ۱۱۶
6.4.6. د بنزوين تعامل ---------- ۱۱۷
7.4.6. ارجاعي پيوستون ---------- ۱۱۸
5.6. د بنزالديهايد مشتقات ---------- ۱۱۹
1.5.6. د کټرمن کوخ سنتيز ---------- ۱۱۹
6.6. د فينول او فينول ايتر - الديهايد ---------- ۱۱۹
1.6.6. د کټرمن – الديهايد سنتيز ---------- ۱۱۹
2.6.6. فيلزماير – هک سنتيز ---------- ۱۲۰
3.6.6. رايمر – تيمان سنتيز ---------- ۱۲۰
4.6.6. دوف سنتيز ---------- ۱۲۱
5.6.6. الکترو اکسيديشن ---------- ۱۲۲
7.6. فانيلين ---------- ۱۲۲
1.7.6. د Eugenol څخه ---------- ۱۲۲
2.7.6. د Vilsmeier-Haack-Synthese ---------- ۱۲۳
8.6. پيپيرونال ---------- ۱۲۳
9.6. اروماتيکي کيتون ---------- ۱۲۳
1.9.6. د فريدل – کرفت اسايليشن ---------- ۱۲۴
2.9.6. د ايتايل بنزين د اکسيديشن څخه ---------- ۱۲۵

3.9.6. د هويش (Hoesch) کيتون سنتيز ---------- ۱۲۵
10.6. اسيتوفينون (Acetophenon) ---------- ۱۲۶
11.6. ديپول مومنت ---------- ۱۲۸
12.6. بنزوفينون ---------- ۱۲۹
1.12.6. د Mannich تعامل ---------- ۱۲۹
2.12.6. د Beckmann-Rearrangement ---------- ۱۳۰
13.6. لنډيز ---------- ۱۳۲
14.6. پوښتنې ---------- ۱۳۳

اووم فصل
اروماتيکي کربوکسيليک اسيد (ارين کربوکسيليک اسيد)

7. سريزه ---------- ۱۳۴
1.7. اروماتيکي مونو کربو کسيليک اسيد ---------- ۱۳۴
2.7. بنزوئيک اسيد ---------- ۱۳۴
1.2.7. د بنزوئيک اسيد خواص ---------- ۱۳۵
2.2.7. د بنزوئيک اسيد مشتقات ---------- ۱۳۶
1.2.2.7. بنزوئيل کلوراید ---------- ۱۳۶
2.2.2.7. بنزوئيل سيانيد ---------- ۱۳۷
3.2.7. دبنزوئيک اسيد تعويضي مرکبات ---------- ۱۳۷
1.3.2.7. O- او P-نايتروبنزوئيک اسيد ---------- ۱۳۸
2.3.2.7. انترانيليک اسيد ---------- ۱۳۸
3.3.2.7. پارا -امينو بنزوئيک اسيد ---------- ۱۳۸
4.3.2.7. سلفوبنزوئيک اسيد ---------- ۱۳۹
5.3.2.7. سالسيليک اسيد ---------- ۱۴۰
6.3.2.7. انترانيليک اسيد ---------- ۱۴۲
7.3.2.7. هلوجن بنزوئيک اسيد ---------- ۱۴۲
3.7. اريل اليفاتيکي مونو کربو کسيليک اسيد ---------- ۱۴۳
1.3.7. فينيل اسيتک اسيد ---------- ۱۴۳
2.3.7. (α-Hydroxy-phenylacetic acid) ---------- ۱۴۴

3.3.7. بنزيليک اسيد ---------- ۱۴۴
4.7. غيرمشبوع اريل اليفاتيکي مونو کربو کسيليک اسيد ---------- ۱۴۶
1.4.7. (β-Phenylacrylic acid) zimt acid ---------- ۱۴۶
5.7. اروماتيکي دای کربو کسيليک اسيد ---------- ۱۴۷
1.5.7. فتاليک اسيد ---------- ۱۴۷
2.5.7. تيري فتاليک اسيد ---------- ۱۴۹
6.7. بنزين تری کربو کسيليک اسيد ---------- ۱۵۰
7.7. لنډيز ---------- ۱۵۱
8.7. پوښتنې ---------- ۱۵۲

اتم فصل
د اروماتيکي نيترو مرکباتو ارجاعی محصول

8. سريزه ---------- ۱۵۳
1.8. ارجاع کول په منرالي تيزابي محلول کې ---------- ۱۵۳
2.8. ارجاع کول په حنشی او يا ضعيف تيزابي محلول کې ---------- ۱۵۴
3.8. نيتروزو بنزين ---------- ۱۵۴
1.3.8. ارجاع کول په القلي محلول کې ---------- ۱۵۵
4.8. د ازوکسي مرکبات ---------- ۱۵۵
5.8. د ازو(Azo) مرکبات ---------- ۱۵۷
1.5.8 د ازو بنزين د استحصال طريقې ---------- ۱۵۷
2.5.8. د ازو د رنګونو او جوړښت ترمنځ اړيکه ---------- ۱۵۸
6.8. هيدرازو بنزين ---------- ۱۶۰
1.6.8. د هيدرازو بنزين د استحصال طريقې ---------- ۱۶۰
2.6.8. د بنزيدين ريارينجمينټ ---------- ۱۶۱
7.8. لنډيز ---------- ۱۶۳
8.8. پوښتنې ---------- ۱۶۴

نهم فصل
اروماتيکي امين

9. سريزه ---------- ۱۶۵

1.9. اولي امين (Primary Amine) ---------- ۱۲۲
1.1.9. انيلين ---------- ۱۲۲
2.1.9. د انيلين خواص ---------- ۱۲۷
3.1.9. د معوضو اثر د اروماتيکي امين پر قلويت ---------- ۱۲۹
4.1.9. د انيلين مشتقات ---------- ۱۲۹
5.1.9. اسيت انيليد ---------- ۱۲۹
6.1.9. فينيل ايزو نيتريل ---------- ۱۷۰
7.1.9. فينيل ايزوتيو سيانات ---------- ۱۷۱
2.9. د انيلين تعويضي مرکبات ---------- ۱۷۲
1.2.9. نيتروانيلين ---------- ۱۷۲
2.2.9. انيلين سلفونيک اسيد ---------- ۱۷۴
3.2.9. سلفانيل اميد ---------- ۱۷۵
3.9. دوهمي او دريمي امين ---------- ۱۷۵
1.3.9. اليفاتيکي –اروماتيکي امين ---------- ۱۷۵
2.3.9. خالص اروماتيکي امين ---------- ۱۷۸
4.9. Phenylendiamine ---------- ۱۷۹
5.9. اروماتيکي دای ازو (Diazo) مرکبات ---------- ۱۸۰
6.9. د نايتروجن جدا کيدل ---------- ۱۸۱
1.6.9. د Diazonium ګروپ عوض کيدل د هلوجن په واسطه ---------- ۱۸۲
2.6.9. د دای ازونيم ګروپ عوض کيدل په CN– ---------- ۱۸۴
3.6.9. د دای ازونيم ګروپ عوض کيدل په OH– ---------- ۱۸۵
4.6.9. د دای ازونيم ګروپ عوض کيدل په H– ---------- ۱۸۲
7.9. د دای ازونيم مالګو په واسطه د عضوي مرکباتو سنتيز ---------- ۱۸۲
8.9. د Diazonium مالګو ننبلونه ، وصل کيدل ---------- ۱۸۹
1.8.9. د دای ازونيم ايون Coupling د اولي اروماتيکي امين انيلين سره ---------- ۱۹۰
2.8.9. د دای ازونيم مالګو Coupling د فينول سره ---------- ۱۹۳
9.9. لنډيز ---------- ۱۹۲
10.9. پوښتنې ---------- ۱۹۷

لسم فصل
غيربنزوئيدي اروماتو

10. سريزه ---------- ۱۹۸
1.10. سايکلو پروپينيل کتيون ---------- ۱۹۹
1.1.10. استحصال ---------- ۱۹۹
2.10. سايکلو پنتا داينيد ---------- ۲۰۰
1.2.10. الکتروفيلي جمعي تعاملات ---------- ۲۰۰
2.2.10. د π-Complex, (Metallocen) جوړښت ---------- ۲۰۲
3.10. سايکلو هيپتا ترينيل کتيون ---------- ۲۰۴
1.3.10. استحصال ---------- ۲۰۴
2.3.10. تروپون (Tropon) ---------- ۲۰۴
3.3.10. تروپولون (Tropolon) ---------- ۲۰۵
4.3.10. اژولين (Azulene) ---------- ۲۰۲
5.3.10. د Azulene سنتيز ---------- ۲۰۷
6.3.10. د Azulene تعاملات ---------- ۲۰۸
4.10. انولين (Annulene) ---------- ۲۰۸
1.4.10. سايکلو اکتاتيتراين (Cyclooctatertaen) ---------- ۲۰۹
2.4.10. [10]-Annulen ---------- ۲۱۰
3.4.10. [14]-Annulen ---------- ۲۱۱
4.4.10. [18]-Annulen ---------- ۲۱۲
5.10. لنډيز ---------- ۲۱۴
6.10. پوښتنې ---------- ۲۱۵

يوولسم فصل
متراکم شوی (تخته شوی) اروماتو

11. سريزه ---------- ۲۱۲
1.11. د اړيکو څرنګوالی او ميزوميري ---------- ۲۱۹
2.11. د څو حلقه يي اروماتو استحصال ---------- ۲۲۲
3.11. نفتالين ---------- ۲۲۲

1.3.11. دبيرچ ارجاع ---------- ۲۲۳
2.3.11.د نفتالين اکسيديشن ---------- ۲۲۴
3.3.11. د نفتالين تعويضي تعاملات ---------- ۲۲۶
4.3.11.د نفتالين هلوجنيشن ---------- ۲۲۸
5.3.11. د نفتالين نايتريشن ---------- ۲۲۸
6.3.11. د نفتالين سلفو نيشن ---------- ۲۲۸
7.3.11. د نفتالين فريدل –کرفت اسايليشن ---------- ۲۲۹
4.11. Naphthylamine ---------- ۲۳۱
1.4.11. Bucherer Reaction ---------- ۲۳۱
5.11. Naphthoquinone ---------- ۲۳۲
1.5.11. Vitamink1(2-Methyl-3-phytyl-1.4-naphthoquinon) ---------- ۲۳۳
2.5.11. Vitamin K2 ---------- ۲۳۴
6.11. Acenaphthen ---------- ۲۳۴
7.11. انتراسين (Anthracen) ---------- ۲۳۵
1.7.11. دانتراسين جوړښت ---------- ۲۳۵
2.7.11. د انتراسين جمعي تعاملات ---------- ۲۳۶
3.7.11. د انتراسين مشتقات ---------- ۲۳۸
4.7.11. Anthraquinon ---------- ۲۳۸
5.7.11. استحصال ---------- ۲۳۸
6.7.11. د Antraquinon خواص ---------- ۲۳۹
7.7.11. د Antraquinon تعويضي مرکبات ---------- ۲۴۰
8.11. فينانترين (Phenanthren) ---------- ۲۴۱
1.8.11 استحصال ---------- ۲۴۲
2.8.11. خواص ---------- ۲۴۴
9.11.پولي سکليک اروماتيکي هايدروکاربنونه ---------- ۲۴۵
1.9.11.اسين (Acene) ---------- ۲۴۵
2.9.11. سرطاني هايدروکاربنونه ---------- ۲۴۶
10.11. لنډيز ---------- ۲۴۷

11.11. پوښتنې ---------- ۲۴۸

دوولسم فصل
هيتروسکليک مرکبات

12. سريزه ---------- ۲۴۹
1.12. هيتروسايکلو الکان ---------- ۲۵۰
2.12. هيتروارومات ---------- ۲۵۰
3.12. هيترو سايکلو الکين ---------- ۲۵۱
4.12. دهيترو سکليک مرکباتو نوم ايښودنه ---------- ۲۵۲
1.4.12. يوه حلقه يې (مونوسکليک) هيتروسکليک ---------- ۲۵۳
5.12. لنډيز ---------- ۲۵۷
6.12. پوښتنې ---------- ۲۵۸

ديارلسم فصل
هيتروارومات

13. سريزه ---------- ۲۵۹
1.13. دبنزين پر حلقې وصل هيتروارومات ---------- ۲۶۱
2.13. د هيتروسيکل سره وصل هيتروارومات ---------- ۲۶۲
3.13. دهيتروسيکل د کندينزيشن(تراکم)څخه حاصل شوو هيتروارومات و نوم ايښودنه ---------- ۲۶۳
4.13. اساسي هيتروسيکل ---------- ۲۶۴
1.4.13. نمره وهنه ---------- ۲۶۷
5.13. د هيتروارومات و توتوميري ---------- ۲۶۸
6.13. لنډيز ---------- ۲۶۹
7.13. پوښتنې ---------- ۲۷۰

څوارلسم فصل
پنځه ضلعي هيتروارومات

14. سريزه ---------- ۲۷۱
1.14. د اړيکو اوږدوالی او ميزوميري انرژي ---------- ۲۷۱
2.14. د پنځه ضلعي هيترو ارومات و د استحصال عمومي طريقې ---------- ۲۷۲
1.2.14. د هيتروارومات و استحصال د 1,4- دای کربونيل مرکباتو څخه ---------- ۲۷۲

2.2.14. د 1,3- د دای کربونیل مرکباتو Heterocyclisation ---------- ۲۷۳
3.2.14. د 1,2- دای کربونیل مرکباتو Heterocyclisation ---------- ۲۷۳
4.2.14. د Acyloin د هیتروسیکلیزیشن څخه ---------- ۲۷۴
5.2.14. د Acetylendicarboxylicaciddiestern هیتروسیکلیزیشن ---------- ۲۷۵
6.2.14. د الفا- هلوجن کیتون د هیترو سکلیزیشن څخه ---------- ۲۷۵
7.2.14. (1,3–Diplolare Cycloaddition) ---------- ۲۷۶
3.14. پنځه ضلعي هیتروارومات د یوه بیګانه اتوم سره ---------- ۲۷۶
1.3.14. پیرول (Pyrrol) ---------- ۲۷۶
1.1.3.14. د پیرول استحصال ---------- ۲۷۷
2.1.3.14. د پیرول خواص ---------- ۲۷۸
3.1.3.14. د پورفین رنګه مواد ---------- ۲۸۱
2.3.14. فوران (Furan) ---------- ۲۸۳
1.2.3.14. د فوران استحصال ---------- ۲۸۳
2.2.3.14. د فوران خواص ---------- ۲۸۴
3.2.3.14. د فوران مهم مشتقات ---------- ۲۸۵
3.3.14. تیوفین ---------- ۲۸۷
1.3.3.14. د تیوفین استحصال ---------- ۲۸۷
2.3.3.14. د تیوفین خواص ---------- ۲۸۸
4.14. د بنزین متراکم شوي حلقې د پیرول، فوران او تیوفین ګروپو سره ---------- ۲۸۹
1.4.14. د اندول ګروپ ---------- ۲۹۰
1.1.4.14. استحصال ---------- ۲۹۱
2.1.4.14. د اندول خواص ---------- ۲۹۲
2.4.14. Indoxyl [3(2H)–Indolon] ---------- ۲۹۲
3.4.14. ایزاتین (Isatin) ---------- ۲۹۳
4.4.14. L(-)-Tryptophan ---------- ۲۹۴
5.4.14. Tryptamin ---------- ۲۹۵
6.4.14. د اندیګو رنګه مواد ---------- ۲۹۵
1.6.4.14. په صنعت کې د اندیګو استحصال ---------- ۲۹۶

2.6.4.14. د انديګو خواص ---------- ۲۹۸
5.14. د اندولزين ګروپ ---------- ۲۹۹
6.14. د کومارون ګروپ ---------- ۳۰۰
7.14. د تيونفتين ګروپ ---------- ۳۰۰
1.7.14. استحصال ---------- ۳۰۱
8.14. متراکم شوي درې حلقوي سيستمونه ---------- ۳۰۲
1.8.14. کربازول (Carbazol) ---------- ۳۰۲
1.1.8.14. N-vinyl-carbazol ---------- ۳۰۳
9.14. پنځه ضلعي حلقې د دوو نايتروجن اتومو سره ---------- ۳۰۳
1.9.14. د پيرازول Pyrazole ګروپ ---------- ۳۰۵
1.1.9.14. استحصال ---------- ۳۰۵
2.1.9.14. د پيرازول خواص ---------- ۳۰۷
2.9.14. د پيرازولون (Pyrazolon) مشتقات ---------- ۳۰۸
3.9.14. د اميدازول Imidazole ګروپ ---------- ۳۱۰
1.3.9.14. استحصال ---------- ۳۱۱
2.3.9.14. خواص ---------- ۳۱۲
4.9.14. د اميدازول Imidazole مهم مشتقات ---------- ۳۱۲
10.14. پنځه ضلعي حلقې د دوو مختلفو هيترو اتومو سره ---------- ۳۱۳
1.10.14. د اوکزازول (Oxazol) ګروپ ---------- ۳۱۴
1.1.10.14. استحصال ---------- ۳۱۴
2.1.10.14. خواص ---------- ۳۱۵
2.10.14. د Isoxazole ګروپ ---------- ۳۱۵
1.2.10.14. استحصال ---------- ۳۱۶
2.2.10.14. خواص ---------- ۳۱۷
3.10.14. د تيازول Thiazol ګروپ ---------- ۳۱۷
1.3.10.14. استحصال ---------- ۳۱۷
2.3.10.14. د تيازول خواص ---------- ۳۲۰
4.10.14. د ايزوتيازول (Isothiazol) ګروپ ---------- ۳۲۰

1.4.10.14. د ايزوتيازول استحصال ---------- ۳۲۰
2.4.10.14. د ايزو تيازول خواص ---------- ۳۲۱
11.14. پنځه ضلعي حلقې د درو يا زياتو هيترو اتومو سره ---------- ۳۲۱
1.11.14. د تري ازول Triazole ګروپ ---------- ۳۲۱
2.11.14. استحصال ---------- ۳۲۲
3.11.14. خواص او استعمال ---------- ۳۲۴
12.14. د تيترازول Tetrazole ګروپ ---------- ۳۲۵
1.12.14. استحصال ---------- ۳۲۶
2.12.14. خواص ---------- ۳۲۶
14.14. Sydnone (1,2,3–Oxadiazole) ---------- ۳۲۸
15.14. د Thiadiazole ګروپ ---------- ۳۲۹
16.14. لنډيز ---------- ۳۳۰
17.14. پوښتنې ---------- ۳۳۱

پنځلسم فصل
شپږضلعي هيتروارومات

15. سريزه ---------- ۳۳۲
1.15. د شپږضلعي هيتروارومات و ساختماني فورمول او اروماتيکي خواص ---------- ۳۳۲
2.15. د پيريدين Pyridine ګروپ ---------- ۳۳۳
1.2.15. د پيريدين خواص ---------- ۳۳۴
2.2.15. د Tschitschibabin تعامل ---------- ۳۳۵
3.2.15. د N-Alkyl-Pyridinium مالګې ---------- ۳۳۶
4.2.15. د پيريدين استعمال ---------- ۳۳۷
3.15. د پيريدين مهم مشتقات ---------- ۳۳۸
1.3.15. Picoline (Methyl–pyridine) ---------- ۳۳۹
2.3.15. Pyridinaldehyde ---------- ۳۴۱
3.3.15. پيريدين کربوکسيليک اسيد ---------- ۳۴۳
4.3.15. پيپريدين Piperidine ---------- ۳۴۴

4.15. د پيران Pyrane ګروپ ---------- ۳۴۵
1.4.15. Pyrone او د Pyrylium مالګې ---------- ۳۴۶
5.15. د بنزين متراکم شوي حلقې د پيريدين او ګاما –پيرون سره ---------- ۳۴۸
1.5.15. د Quinoline ګروپ ---------- ۳۴۸
1.1.5.15. د Quinoline استحصال ---------- ۳۴۸
2.1.5.15. خواص او استعمال ---------- ۳۵۰
6.15. د بنزو قينولين Benzoquinoline ګروپ ---------- ۳۵۲
1.6.15. Acridine ---------- ۳۵۲
2.6.15. فينانتريدين Phenanthridine ---------- ۳۵۳
7.15. ايزوقينولين Isoquinoline ګروپ ---------- ۳۵۳
1.7.15. استحصال ---------- ۳۵۴
2.7.15. د ايزوقينولين 1,4–Dipolar cycloaddition ---------- ۳۵۴
8.15. د Chromane ګروپ ---------- ۳۵۵
9.15. شپږ ضلعي حلقې د دوو هيتروواتومو سره ---------- ۳۵۷
1.9.15. د پيريدازين Pyridazine ګروپ ---------- ۳۵۸
2.9.15. د پيريميدين Pyrimidine ګروپ ---------- ۳۵۹
1.2.9.15. استحصال ---------- ۳۵۹
2.2.9.15. خواص ---------- ۳۶۰
3.9.15. د پيرازين (Pyrazine) ګروپ ---------- ۳۶۱
10.15. د بنزودای ازين (Benzodiazine) ګروپ ---------- ۳۶۲
1.10.15. فتالزين ---------- ۳۶۲
2.10.15. شينازولين ---------- ۳۶۲
3.10.15. شينوکزالين ---------- ۳۶۳
11.15. Phenazine (5,10–Diaza–anthracen, Dibenzopyranzine) ---------- ۳۶۴
12.15. Phenoxazine (Dibenzo–5,10 oxazine) ---------- ۳۶۴
13.15. 2,3,7,8–Tetrachlordibenzo - p–dioxine (TCDD) ---------- ۳۶۵
14.15. شپږ ضلعي د درې هيترو اتومو سره ---------- ۳۶۶
1.14.15. تری ازين (Triazine) ---------- ۳۶۶

15.14.1.1. استحصال ---------- ۳۲۲
15.14.1.2. خواص ---------- ۳۲۷
15.15. د بنزين سره متراکم شوي د هيتروسکليک اوه ضلعي حلقې ---------- ۳۲۷
15.15.1. Benzazepine ---------- ۳۲۷
15.16. دوه حلقه يې هيترو سيستم ---------- ۳۲۸
15.16.1. Purine ---------- ۳۲۸
15.16.2. Uricacid ---------- ۳۲۹
15.16.3. Xanthin او Hypoxanthin ---------- ۳۷۰
15.16.4. Guanine او Adenine ---------- ۳۷۰
15.17. Pterine ---------- ۳۷۱
15.18. Flavine (Isoalloxazine) ---------- ۳۷۴
15.19. لنډيز ---------- ۳۷۵
15.20. پوښتنې ---------- ۳۷۶
اخځليکونه ---------- اخځليکونه

سریـزه :

دلوی او مهربان خدای (ج) څخه دیره شکریه اداکوم چې ماته یې دا توان راکړترڅو دکیمیا مینه والو او د ساینس پوهنځی دمحصلانو لپاره د عضوي کیمیادویم ټوک چې ډیر زیات ضرورت ورته احساسیږی ، تالیف کړم. د عضوي کیمیا لومړی ټوک چې د الیفاتیک په برخه کې په نولس فصلونو او ۵۲۱ مخونو کې لیکل شوی او په کال ۱۳۹۲ کې چاپ شویدی، د ساینس پوهنځی په دریم او څلرم سمسترونوکې تدریس کیږی.

داکتاب چې د عضوي کیمیا " د اروماتیک او هیتروسکلیک برخه " تر عنوان لاندې د ساینس پوهنځی د کیمیا دیپارتمنت د دریم ټولګي د پنځم او شپږم سمسترونو دکریکولم سره سم په پنځلس فصلونو او(۳۷۷) مخونو کې تالیف شویدی ، په اونۍ کې څلور لکچره ، په میاشت کې شپاړس لکچره چې په سمستر کې جمله په ۷۲ لکچرونو کې تدریس کیږی.

لومړی فصل داروماتیکي مرکباتو غوره خواص ، د بنزین جورښت ، دبنزین میزمیري انرژي او هایدرو جنیشن ، د اروماتیکي مرکباتو ډولونه، د هیوکل قاعده ، د بنزین خواص او مشتقات او د اروماتیکي هایدروکاربنو د استحصال څخه بحث کوی.

په دوهم فصل کې په عمومي توګه د اروماتو الکتروفیلي تعویضي تعاملات ، د الکایل بنزین د استحصال مختلفې طریقې ، فریدل ـ کرفت ـ الکایلیشن ، فریدل ـ کرفت ـ اسایلیشن ، دالکایل بنزین تعاملات ، تری فینیل میتایل رادیکال ، هایدروجنیشن او اکسیدیشن،اریل هلوجنید ، د دوهمې الکتروفیلي معوضي نصب کیدل د بنزین په حلقه کې ، اندوکتیف ایفکت ، میزومیري ایفکت ، اروماتیکي نایترومرکبات ، نایتریشن او سلفونیشن تشریح شویدی.

اروماتیکي نکلیو فیلي تعویضي تعاملات او دهغې میخانکیت ، بی مالیکولار تعویضي میخانکیت ، حذفي ـ جمعي میخانکیت ، د Benz – in جورښت او د Arin میخانکیت ثبوت د دریم فصل د مهمو موضوعاتو څخه شمیرل کیږی.

په څلرم فصل کې د فینول خواص او د استحصال مختلفې طریقې، نایتروفینول ، پیکریک اسید ، نیتروزوفینول ، هلوجن فینول ، فینول سلفونیک اسید ، الکایل فینیل ایتر ، د فینول مشتقات ، دوه قیمته فینول، درې قیمته فینول، قینون او دهغې د استحصال مختلفې طریقې توضیح شویدی.

په پنځم فصل کې اروماتيکي الکول او اريل الکايل امين ، بنزيل الکول ، سالیسیل الکول، بنزيل امين ، الفا ـ او بيتا ـ فينيل ايتايل امين ځای پرځای شويدی.
په شپږم فصل کې اروماتيکي الديهايد اوکـيتون ، د بنزالـديهايد استحصال او خواص ، د بنزالديهايد تعاملات ، دبنزالديهايد مشتقات ، د اروماتيکي کيتونو د استحصال مختلفې طريقې ، اسيتوفينون ، دپينول مومنت او بنزوفينون تر بحث لاندې نيول شويدی.
اروماتيکي کربوکسيليک اسيد، بنزوئيک اسيد اودهغې خواص، د بنزوئيک اسيد مشتقات ،د بنزوئيک اسيد تعويضي مرکبات ، اريل الفاتيکي مونوکربوکسيليک اسيد ، غير مشبوع اريل اليفاتيکي مونوکربوکسيکليک اسيد ، اروماتيکي دای کربوکسيليک اسيد او بنزين تری کربوکسيليک اسيد داوم فصل موضوعات دي.
اتم فصل کې د اروماتيکي نايترو مرکباتو ارجاعی محصولات ، نهم فصل کې د اروماتيکي امينو مختلف موضوعات ، لسم فصل کې غير بنزوئيدی ارومات، يوولسم فصل کې متراکم شوی ارومات او په دوولسم فصل کې د هيترو سکليک مرکباتو خواص او ډولونه تر بحث لاندې نيول شويدی.
په ديارلسم فصل کې په عمومي توګه هيترو ارومات ، د بنزين پر حلقې وصل هيتروارومات، د هيتروسيکل سره وصل هيتروارومات اونوم ايښودنه په څوارلسم فصل کې د پنځه ضلعی هيترو اروماتو د استحصال مختلفې طريقې او تعاملات ، په پنځلسم فصل کې د شپږ ضلعی هيتروارومات د استحصال مختلفې طريقې او تعاملات تشريح شويدی او کوشش شويده چې د تعاملاتو ميخانکيتونه توضيح شی. هر فصل سريزه لري او دفصل په پای کې لنډيز او پوښتنې راغلي دي.

لومړی فصل

اروماتیکي مرکبات (Arene)

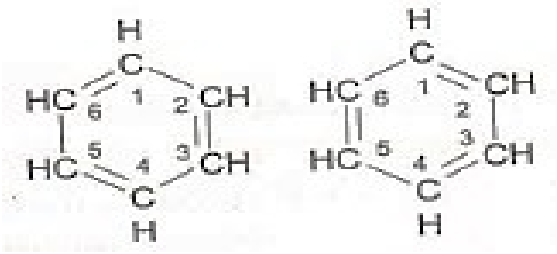
1.تعریف:

بنزین ، د هغې مشتقات، د څو متراکم شوو بنزین حلقو څخه جوړ شوی مرکبات لکه نفتالین، انتراسین او دغسې نور، او هغه مرکبات چې په کیمیاوی خواصو کې بنزین ته ورته دي دارومانیکي مرکباتو له جملې څخه شمیرل کیږی . د ارومات نوم د ځینو هغو بنزین مشتقاتو څخه چې د بوټو څخه حاصلیږی او په زړه پورې (اروما) بوی لری اخیستل شوی ده. اروماتیکي مرکبات د خپلو خاصو کیمیاوي خواصو او تعاملاتو په واسطه د نورو غیر مشبوع مرکباتو څخه توپیر کیږی. دغه توپیر د بنزین حلقي د ساختمان له مخې په ښه توګه توضیح کیدلی شي.

1.1 د بنزین جوړښت (ساختمان):

بنزین په کال 1825 کې پیژندل شوی ده چې مجموعی فورمول یې C_6H_6 ده .لاکن تر ډیره وخته پوری څوک د بنزین په جوړښت نه پوهیدل . په 1858 کال کې یو آلمانی کیمیا پوه August Kekule د بن پوهنتون څخه پیشنهاد وکړ چې د کاربن اتومونه کیدلی شی د یوه ځنځیر په څیر د یوه او بل سره تړلي وي. دغه کیمیا پوه په 1865 کال کې د بنزین د جوړښت مشکل حل کړ او ویې ویل چې د کاربن د اتوموځنځیر کله کله د یوی حلقي په شان هم تړلی وي.

Kekule د بنزین لپاره لاندې ساختماني فورمول پیشنهاد کړ چې په هغه کې د CH شپږ ګروپونه د درو یوه ګونې C-C او د درو دوه ګونو C = C اړیکو په واسطه د یوه او بل سره تړلی دي. که د کاربن شپږ اتومونه داعدادو په واسطه نشاني کړو نو د بنزین دوه ساختماني فورمولونه چې یوشان دي حاصلیږي(5).



د کیکولی Kekule فورمول

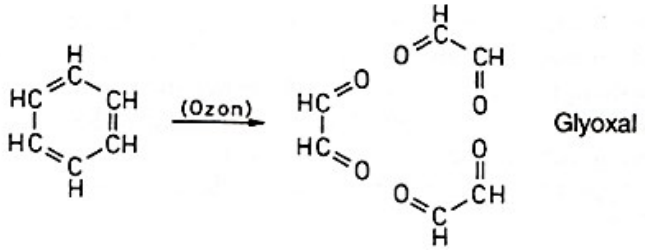
د کیکولی د دواړو فورمولو په واسطه د بنزین په حلقه کي اړیکې په ښه توګه توضیح کیږی، لاکن د بنزین ځینی خواص او تعاملات ددې فورمولو په واسطه نشی تشریح کیدلی، د مثال په توګه که د او لي او دوهمی کاربن هایدرو جنونه د یوی معوضی (X) په واسطه عوض شي نو د تیوری په لحاظ باید دوه دغسې ایزومیر منځ ته راشی چې په یوه کې د اولی او دوهمی کاربنو تر منځ یوه ګونې او په دوهمي ایزومیر کې دوه ګونې اړیکه موجوده وي. په عمل کي دغسې دوه ایزومیر ندې موندل شوي. ددې واقعیت څخه Kekule دغسې نتیجه ګیری وکړه چې دبنزین په حلقه کې اړیکې (رابطی) کوم مشخص ځای نلری او هرومرو (حتمی) باید یوه ګونې او دوه ګونې اړیکي خپل ځایونه همیشه سره بدل کړی (Oszilationstheorie).



د الیفا تیکي الکین په تیره بیا د Dien په څیر چې په ډیره چټکی سره کیمیاوی تعاملات ترسره کوی د بنزین څخه هم ددې انتظار کیږی چې په کیمیاوی تعاملاتو کې باید په چټکی برخه واخلي. لاکن ددې پر خلاف بنزین ډیر ثابت مرکب دئ او د غیر مشبوع هایدرو کاربنو په پرتله یې کیمیاوي فعالیت ضعیف دئ ، د مثال په توګه بنزین د برومین سره د الکین په

پرتله په ډیره سستی سره جمعی تعامل اجرا کوي. غیرمشبوع مرکبات پولیمیریزیشن کیږی ، لاکن بنزین د غیر مشبوع مرکباتو دغه مشخصه یي تعامل (پولیمیریزیشن) نشی اجرا کولی.

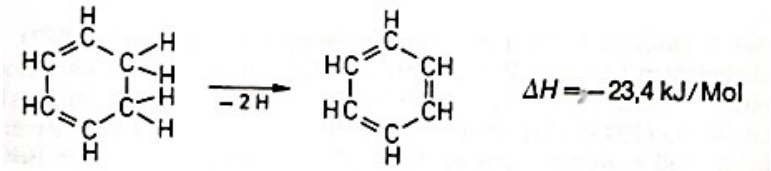
د بلي خوا د بنزین د ځینو تعاملاتو څخه د غسي څرګندیږی چې بنزین باید دري دوه ګونې اړیکې ولری د مثال په توګه بنزین د اوزون سره تری اوزنید جوړوی چې د هایدرولایز او یا د جست دوړو ذراتو او د سرکی تیزابو د ارجاع په واسطه د Glyoxal په دومالیکولو جدا کیږي.



همدارنګه د بنزین دري دوه ګونې اړیکې د کتلستی هایدروجنیشن په واسطه په څومرحلو کې مشبوع کیږی لومړی دای هیدرو - ، او په اخیر کې هکزا هیدروبنزین (سایکلوهکزان) حاصلیږی چې د Kekule د فورمول سره مطابقت کوي.

د ځینو دای هیدروبنزین مشتقاتو څخه په آسانی دوه هایدروجن جداکیږی او د بنزین حلقه دوباره جوړیږی ، لاکن د C = C دوه ګونې اړیکې د حاصلیدو لپاره باید د 117 نه تر 126 KJ/mol پورې انرژي مصرف شی ترڅو د هایدروجن دوه اتومونه جدا شي.

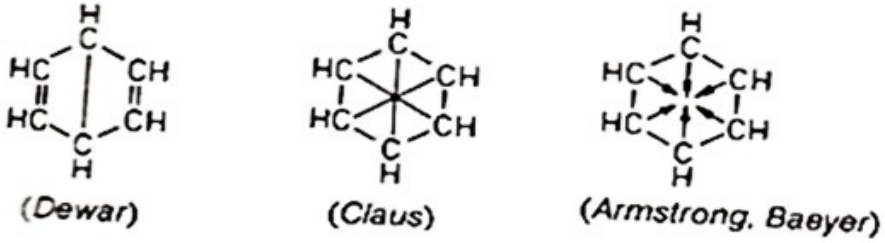
1,2- دای هیدروبنزین په یوه اکزوترم تعامل کې په ډیره چټکی سره په بنزین بدلیږي.



1,2-Dihydrobenzene Benzene

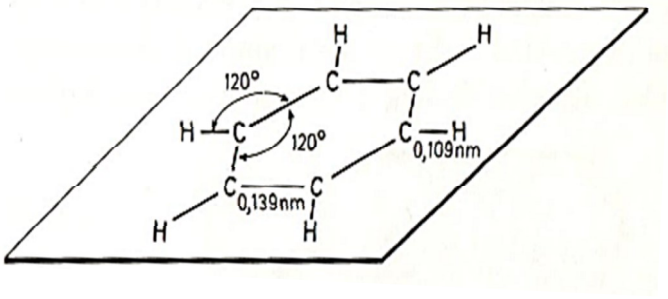
د آزاد شوی انرژي څخه داسې نتیجه ګیري کیږي چې د اړیکو سیستم د بنزین حلقه کې د انرژي له لحاظه ډیر مناسب او ثابت دئ.

ددي لپاره چې د Kekule د فورمول او د بنزین د کیمیاوي خواصو تر منځ دغه توپیرونه له منځه یوسی نو د کیمیا پوهانو د بنزین نوره ساختمانی فورمولونه پیشنهاد کړل چې د هغوی له جملې څخه د مثال په توګه په (1867) کې د J.Dewar او Claus او په (1887) کې د Armstrong او Baeyer د یادونې وړ دي.



اول وار E. Huckel په (1931) کې او L. Pauling په (1933) کې د کوانتم میخانیک د تجاربو پر اساس د بنزین جوړښت (ساختمان) په دقیق او مکمل ډول تشریح کړ.

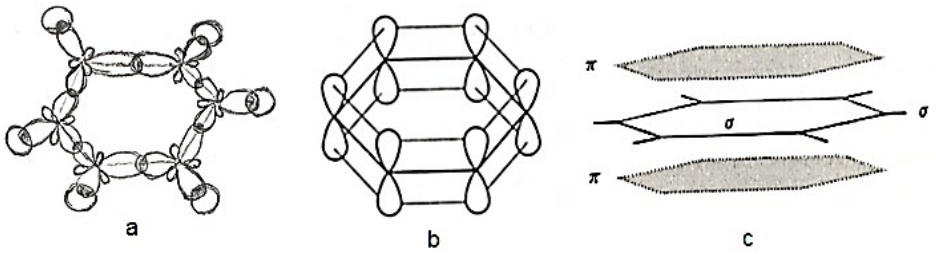
د ایکس (X) وړانګې او شپکتروسکوپی متودو په واسطه ثابته شوه چې د بنزین مالیکول یو سطحي ساختمان لري. په بنزین کې د C – C اړیکو او ږدوالی د یوه ګوني اړیکې (0,154nm) څخه کم مګر د دوه ګوني اړیکې (0,134nm) د اوږدوالي څخه زیات یعنې 0,139nm دئ. د C – H اړیکې اوږدوالی 0,109nm دئ. د C–C – C او H – C – C اړیکو تر منځ زاویه 120^0 ده.



(1.1) شکل: د بنزین هندسی شکل

د بنزین په مالیکول کې د کاربن هر اتوم د sp^2 هایبرید اربتالو په لرلو سره خپل ښي اوکین اړخ ته د کاربن دوه نورو اتوموسره د سګما (σ) دوه C – C اړیکې جوړوي. په هر کاربن

باندې پاتې شوئ sp^2 هایبرید اربتال د هایدروجن د یوه اتوم د 1s اربتال سره د σ د C – H اړیکه جوړوي . د کاربن د اتوم دغه دري واړه د سګما اړیکې د یوی مستوی پر مخ ځای نیسی . د هریوه کاربن پاتې Pz اربتال د دغه مستوی پر مخ عمود واقع کیږی او کولی شی چې خپل ښي یا کین اړخ ته د بل کاربن د Pz اربتال سره د پای π اړیکه جوړه کړي. څرنګه چې د پای π اړیکه دلته د کومو دوو مشخصو اتومو تر منځ محدوده نده نو ځکه په بنزین کې د پای π اړیکه دپای π د لامحدودي اړیکې په نامه یادیږي او د سګما د اړیکو د مستوی لاندې باندې د الکتروني وریځو د دوو حلقو په څیر ښودل کیږي.



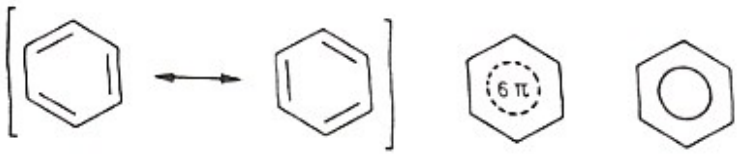
(2.1.) شکل:

a. په بنزین کې د کاربن اتومو د SP^2 هایبرید اربتال تداخل په خپل مینځ کې او د هایدروجن د 1S اربتال سره.

b. د Pz اربتالو تداخل.

c. د بنزین مالیکول د سګما (σ) اړیکې او د پای (π) اړیکې د الکترونی وریځو په څیر.

د پورتنیو مشخصاتو په اساس ویلې شو چې د بنزین د پای (π) اړیکې د الیفا تیکی غیرمشبوع مرکباتو د مثال په توګه د ایتلین څخه توپیر لري. په ایتلین کې د پای (π) اړیکه د دوو مشخصو کاربنو تر منځ محدوده ده اما په بنزین کې د پای (π) دري اړیکې په کومو مشخصو کاربنو پوري ندي تړلی بلکه د الکتروني وریځو په څیر د سګما اړیکې د مستوی د پاسه او لاندې دیلوکلایزشن کیږي. په (1925) کې R . Robinson پیشنهاد وکړ چې د بنزین په حلقه کښې د پای (π) دري اړیکې (د π – الکترونین زیکستیت) د یوی دایری په شکل وښودل شی.

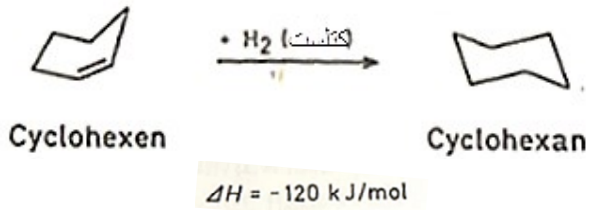


د Kekule سرحدي فورمول

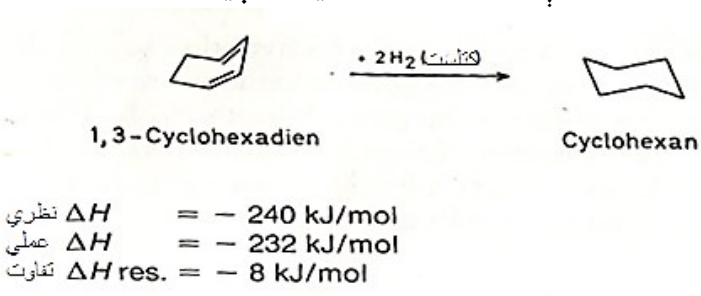
2.1. د بنزين ميزو ميری انرژي او هايدروجنيشن :

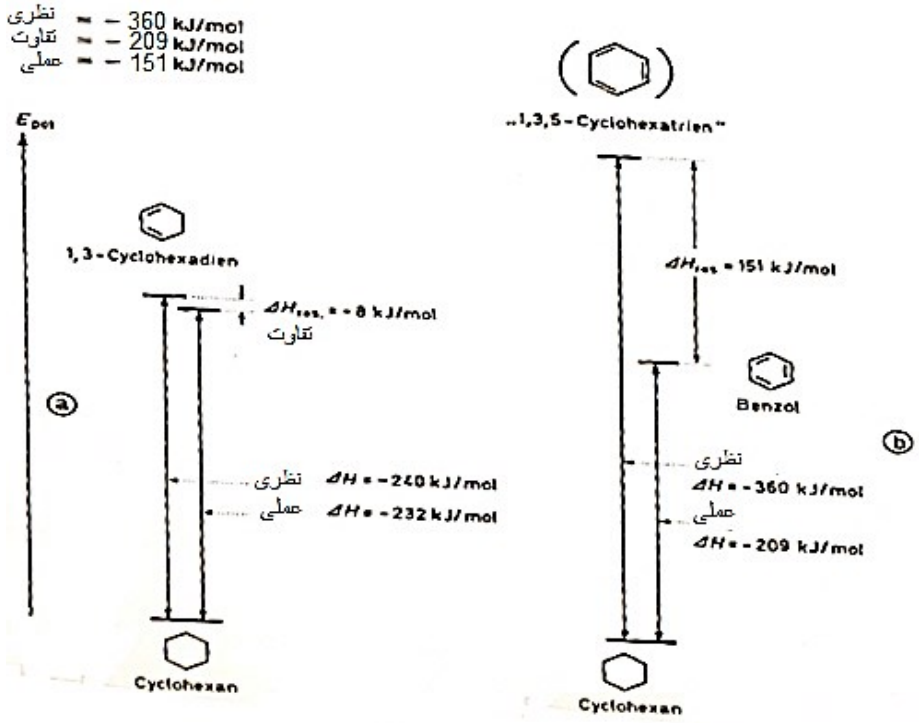
بنزين د ميزو ميری حالت په لرلوسره د نورو غيرمشبوع مرکباتو په پرتله ډير ثابت دئ . دبنزين د مالیکول انرژي ډيره کمه ده نسبت وهغه مالیکول ته چې دری دوه ګونې اړيکې لري. ددې علت دادي چې د π الکترونونه د بنزين حلقه کې د يلوکلايزيشن کيږي او د مالیکول د ثبات سبب ګرځي . د بنزين د Kekule د سرحدي فورمول او د بنزين د حقيقي حالت د انرژي توپير په لاندې ډول لاس ته راځي:

د سايکلو هکزين د هايدروجنيشن څخه په سايکلو هکزان باندې 120KJ/MoL انرژي آزاديږي يعنی تعامل اکزوترم دئ.



د 3.1 – سايکلو هکزادييين د هايدروجنيشن څخه بايد 2x 120 = 240 KJ/MoL انرژي آزاده شي، لاکن په عمل کې 232kj/mol انرژي آزاديږي. (3)





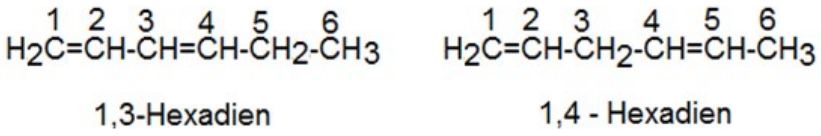
(3.1) شکل: د ميزوميري انرژي

a. 1,3-Cyclohexadien

b. بنزين

که بنزين د 1,3,5 Cyclohexatrien په توګه په نظر کې و نيسو نو د هغې د هايدروجنيشن څخه بايد 3x120 = 360 KJ/mol انرژي آزاده شي. حال دا چې د بنزين د هايدروجنيشن څخه په عملی توګه 209KJ/mol انرژي آزاديږي.

يو کنجوګيرت Dien د مثال په توګه 1,3- Hexadien د يوه ازوليرت Dien د مثال په توګه د 1,5- Hexadien يا 1,4- Hexadien په پرتله ثابت دئ.



1,3-Cyclohexadien د کنجوګيرت Dien يو بل مثال دئ چې د هغې د هايدروجنيشن ځخه لکه څنګه چې د هغې ځخه انتظار ايستل کيږی د 8KJ/mol په اندازه کمه انرژي آزاديږی ، دا ځکه چې دوه ګونې اړيکې د کنجوګيرت حالت لری او د مالیکول د ثبات سبب ګرځي.

همدارنګه بنزين د يوه فرضي (خيالی) 1,3,5 Cyclohexatrien په پرتله د 151KJ/mol په اندازه ثابت دئ يا په بل عبارت کمه انرژي لري . دغه 151KJ/mol انرژي د ميزوميری ، ريزونانس يا د ډيلوکلايزيشن انرژي په نوم يادیږی.

د پای (π) الکترونو د ډيلوکلايزيشن د بنزين د مالیکول د ثبات سبب ګرځي چې د اروماتيکی مرکباتو يوه خاصه مشخصه ده .

3.1 د اروماتيکی مرکباتو غوره خواص :

بنزين په لنډه توګه څلور غوره خواص لري:

1- بنزين يو سطحی مالیکول ده.

2- د هغې π اړيکې کنجوګيرت دي او په حلقه کې ډيلوکلايز کيږي.

3- د هغې د ميزوميری انرژي په فوق العاده توګه زياته (151KJ/mol) ده.

4- د هيوکل Huckel د قاعدې ($4n+2=6; n=1$) په اندازه د π –الکترونونه لري.

هغه مرکبات چې کم ترکمه د بنزين لومړي دري خواص ولري اروماتګنل کيږي.

4.1. د اروماتيکی مرکباتو ډولونه :

اروماتونه په څلورو ګروپو ويشل کيږي:

1-دبنزين مشتقات (Benzoide)

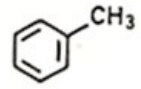
2-دبنزين څخه بی غير يوه حلقه يي اروماتونه (Monocyclic nonbenzoide)

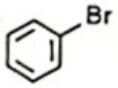
3-څو حلقه يي اروماتونه (Polycyclic Aromaten)

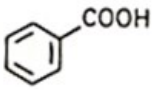
4-هيترو اروماتونه (Heteroaromaten)

دهيوکل (Huckel) قاعده اساسآ په اولي او دوهمي ګروپو باندې تطبيق کيږي.

د اولي ګروپ د اروماتو اساس د بنزين حلقه جوړوي چې يو څو مثالونه يي په لاندې ډول دي:


Toluene

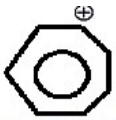

Brombenzene

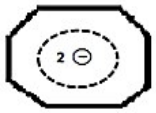

Benzoic acid

ددوهمي ګروپ اروماتسطحي کنجوګيرت (Cyclopolyene) دي چې د هغې π الکترونونه د هيوکل د قاعدې (4n + 2) په اندازه دي چې n=0,1,2,3,4... ده.
د مثال په دول:

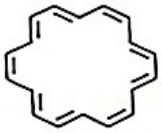

Cyclopropenyl-kation
n=0


Cyclopentadienyl-Anion
n=1

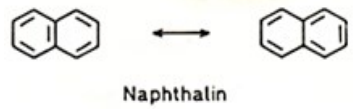

Cycloheptatrienyl-kation
n=1


Cyclooctatetraenyl-Dianion
n=2

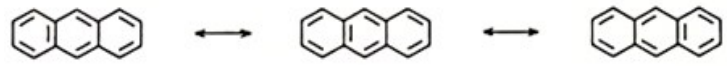

[14]-Annulen


[18]-Annulen

په دريمی ګروپ يعنی څو حلقه يي اروماتوکې د بنزين څو حلقې په خطي (Linear) اويا زاويايی (Angular) ډول سره نښتي وي. ددې ګروپ ډير ساده نماينده نفتالين ده چې په هغې کې د بنزين دوه حلقي سره نښتی (کنديزيرت) دي. د بنزين د دري حلقو د کنديزيشن څخه په خطی ډول انتراسين او په زاويايي ډول فينانترين جوړيږي. د بنزين په څير څو حلقه ئي اروماتهم د ميزو ميری سرحدي ساختمانونه لري، مګر پدی سرحدی ساختمانوکې هره حلقه د π الکترونو Sextet حالت نشی نيولی.
يو حلقوی سيستم په همغه اندازه زيات ثابت دئ هر څومره چې د هغې سيستم زياتی حلقي د π-الکترونو Sextet حالت ولري. د دغې له مخې فينانترين د انتراسين په پرتله ثابت دئ.



Naphthalin

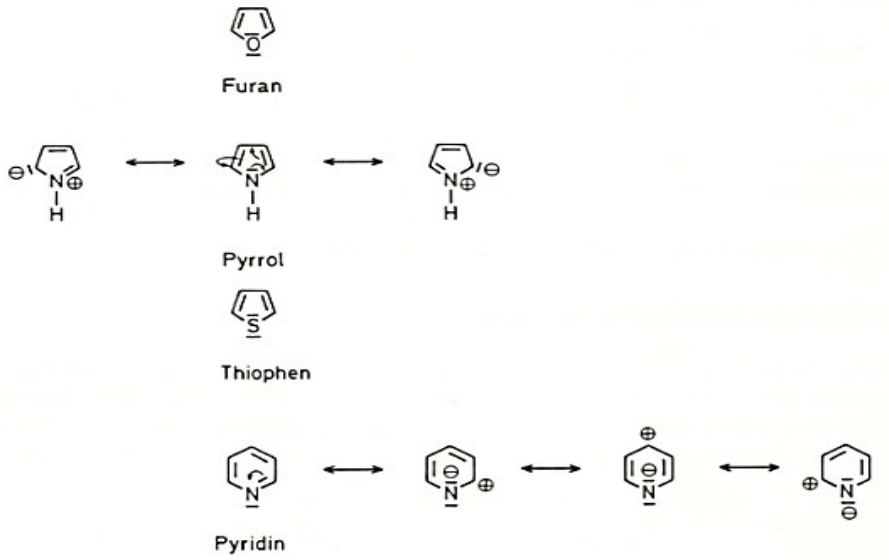


Anthracen



Phenanthren

هيترو اروماتيکی هيتروسيکل د مثال په توګه فوران ، پيرول، تيوفين او د پيريدين ماليکولونه سطحي جوړښت لري او په حلقه کې د π اريکې کنجوګيرت دي . هيترواتوم (N,O يا S) په حلقه کې ځاي نيسی چې د هغې د ناپيلی الکترونو جوړې د ميزو ميري په سرحدي فورمولوکې برخه اخلي او هيترواتوم مثبت چارج اختياروي لکه پيرول. لاکن د پيريدين نايتروجن د π- الکترونو جوړه رانيسی او منفي چارج کيږي. ددغه هيترو اروماتو فزيکي او کيمياوي خواص بنزين ته ډير ورته ډي.



5.1. د هیوکل Huckel قاعده :

د هیوکل Huckel د قاعدې په اساس سطحي کانجوګیت conjugate حلقوی سیستمونه چې په مجموعي ډول $(4n+2)$ π- الکترونونه ولري ډیر ثابت دي $(n = 0,1,2,3,...)$ دغه حلقوی سیستمونه د هیوکل اروماتیک "aromatic" – Huckel په نامه یادیږی. پدې حلقوی سیستموکې د π- الکترونو شمیر 2,6,10,14,18 ... وی. لاکن ددې پرخلاف هغه حلقوی سیستمونه چې د Л- الکترونو شمیرئې $(4n)$ یعنی 4,8,12 وی، غیراروماتیکی کرکټر لري او د هیوکل انټی اروماتیک "antiaromatic"– Huckel په نامه یادیږي.

6.1. بنزین (Benzene) : بنزین د لومړی ځل لپاره په 1825 میلادی کال کې د فرادي (Faraday) له خوا وپیژندل شو او وروسته په 1833 کې E.Mitscherlich دبنزویک اسید ددي کربوکسیلیشن څخه حاصل کړ. د اسیتلین د سایکلو تریمیریزشن او د هکزان د سیکلیزیشن او دي هیدروجنیشن څخه هم لاس ته راوړل کیږي.

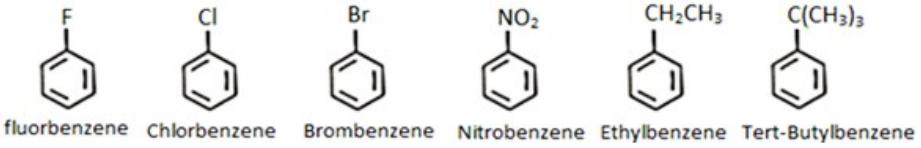
ميتايل بنزين د تودوخې په لوړه درجه کې په بنزين دي الکايليشن کيږي د مثال په توګه تولوين د هايدروجن په موجوديت کې د فشار لاندې د 700^0c - 600 پورې په بنزين او ميتان بدليږي.



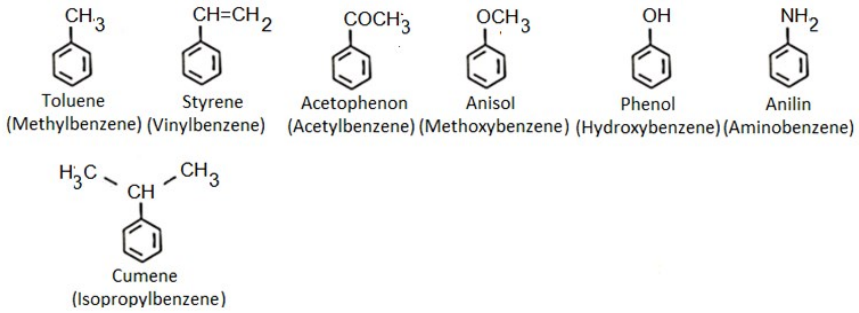
1.6.1. د بنزين فزيکي خواص : بنزين يوه بې رنګه مايع ده چې د سانتي ګيراد په 5.5 درجو کې په ويلي کيدو او 80.1 درجو کې په ايشيدو راځي.
بنزين د اکثره عضوي محللو سره لکه ايتر، الکول ، اسيتون، او د خالصو سرکي تيزابو سره په هر نسبت مخلوط کيږي ، اوبه هم تر 1% پورې په بنزين کې حليږي.
بنزين ذهري خواص لري چې تنفس کول يې د ډير وخت لپاره د سرګرځيدنی ، استفراق او بې هوشۍ سبب ګرځي. د بنزين زياته اندازه د وينې سره کرويات خرابوی او هم په بدن کې Arenoxid جوړوي چې د سرطان د ناروغي سبب ګرځيدلئ شي.

1.7. د بنزين مشتقات:

1.7.1. د بنزين مشتقاتو نوم ايښودنه : که د بنزين حلقه يوه معوضه ولري نو د معوضې نوم د بنزين (Benzene) سره يو ځای کيږي. لومړی د معوضي او ورپسۍ د Benzene نوم اخيستل کيږي د مثال په توګه:

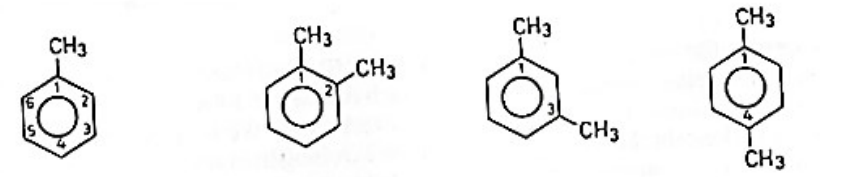


د بنزين ځينی مشتقات خاص معمولي نومونه لري چې د IUPAC د نوم ايښودنې د سيستم له خوا هم منل شوي دي. د معمولي او د سيستماتيکي (IUPAC) د نوم ايښودنې يو څو مثالونه په لاندې ډول دي:



دفينيل بقيه  اکثره د C_6H_5- 'Ph- يا  او په عمومي توګه د اروماتو (Arene) بقيه د ("Ar") Aryl- په توګه ښودل کيږي. د CH_2- بقيه benzyl- نوميږي.

که د بنزين حلقه کې دوه يا زيات هايدروجنونه د معوضو په واسطه عوض شي نو مختلفې ساختماني ايزومیري جوړيږي. ددې لپاره چې د معوضو موقعيت په حلقه کې په ښه توګه څرګند شي د بنزين کاربنونه د 1 نه تر 6 پورې نمره وهل کيږي او دغه نمره وهنه د هغه کاربن څخه چې په هغه باندې لومړی (پخوانی) معوضه نصب وي شروع کيږي د مثال په توګه په Toluene کې هغه کاربن چې د ميتايل ګروپ لري د 1 عدد اختيار وي. د ميتايل دوهمي ګروپ 3.2 يا 4 موقعيت لري او پدې ترتيب Xyelene (Dimethylbezene) درې ساختماني ايزومیري لري. يوه آلماني کيمياپوه Korner دغه دري ساختماني ايزومیري د (0-) – ortho , (m-) – meta او (P-) – Para په نومو يادې کړې. اکثره د 1.2 ، - 1.3 او - 1.4 په شکل هم ښودل کيږي. (11)



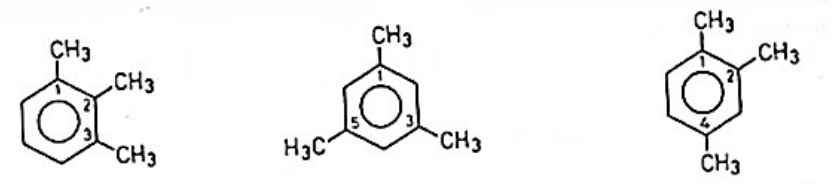
Toluene

O-Xylene
(1,2- Dimethylbenzene)
يا (0- Dimethylbenzene)

m-Xylene
(1,3-Dimethylbenzene)
(m- Dimethylbenzene)

P-Xylene
(1,4- Dimethylbenzene)
(P- Dimethylbenzene)

که دبنزين حلقه دري يو شان معوضي ولري نودري ساختماني ايزوميري حاصليږي. دغه دري معوضي کيدای شي څنګ پر څنګ (Vic.)'Vicinal (Sym.) Symmetric يا asymmetric (asym.) واقع وي د مثال په توګه:

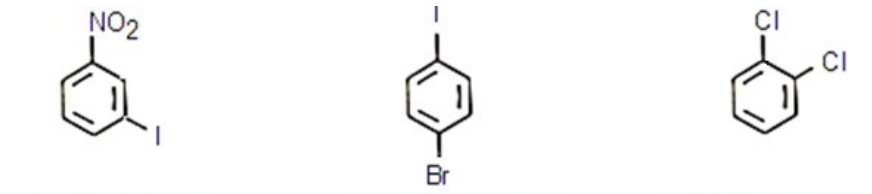


Hemellitol
(1, 2, 3- Trimethylbenzene)
يا (vic.- Trimethylbenzene)

Mesitylene
(1, 3, 5- Trimethylbenzene)
(sym. - Trimethylbenzene)

Pseudo Cumene
(1, 2, 4- Trimethylbenzene)
(asym. - Trimethylbenzene)

که دري واړه معوضي مختلفی وي نو د ايزوميري شمير لسوته رسيږي. که د بنزين حلقه کې دوه يا زيات هايدروجنونه د مختلفو معوضو په واسطه عوض شوی وي او ديوی معوضی څخه هم کوم معمولی (Trivial) نوم نه جوړيږي نو پدی حالت کې د معوضو نوم يو په بل پسې ليکل کيږي او دبنزين (bezene) په نوم ختميږي د مثال په توګه:

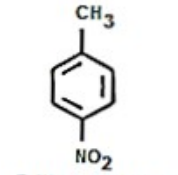


m-Iodnitrobenzene

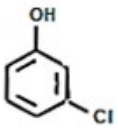
P-Bromiodbenzene

O-Diechlorbenzene

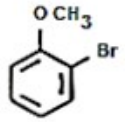
که ديوي معوضي څخه کوم معمولی (Trivial) نوم جوړيږي نو دغه مرکب ددې معمولي نوم د مشتقاتو څخه حسابيږي د مثال په توګه بروم فينول ، نيتروتولوين او دغسې نور.



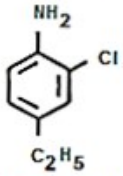
P-Nitrotuluene ;



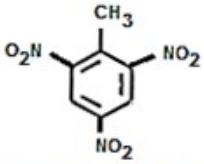
m-chorphenol



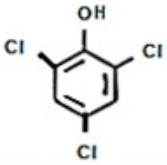
O-Bromanisol



2-Cyano-4-ethylanilin

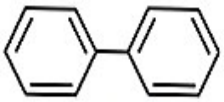


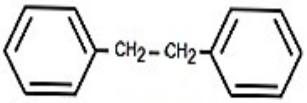
2,4,6-Trinitrotuluene



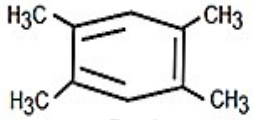
2,4,6-Trichlorphenol

د معمولي نومويو څو مثالونه په لاندې ډول دي. په قوس کې د IUPAC سيستماتيکې نومونه ليکل شوی دي.

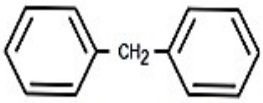

Diphenyl
(Phenylbenzene)



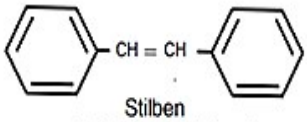
Dibenzyl
(1,2-Diphenylethan)



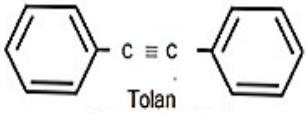
Durol
(1,2 , 4,5-Tetramethylbenzene)



Diphenylmethan



Stilben
(1,2- Diphenylethen)

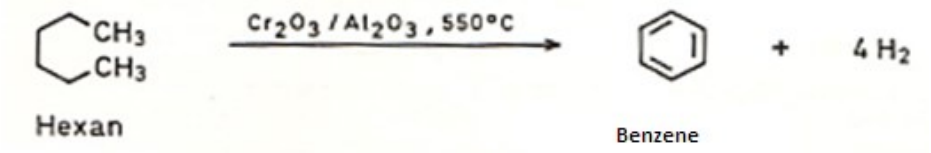


Tolan
(Diphenylethin)

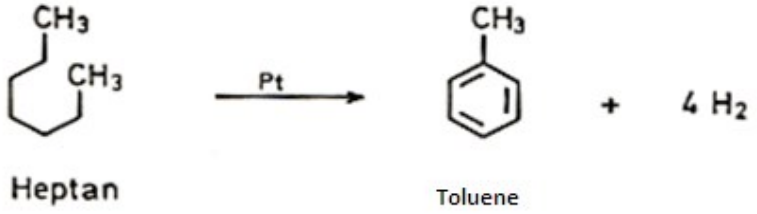
8.1. د اروماتيکي هايدروکاربنو استحصال:

1.8.1. د ډبرو د سکرو څخه : که چیرې د ډبرو سکروته د 1300 – 1000 ^0C تودوخه ورکړل شي نود هغې څخه مختلف ګازی ، مایع ، قیر او جامد مواد حاصلیږي چې مقداریې سره توپیر لري. د ډبرو سکرو د قیر او مایع مواد و څخه د تدریجی تقطیر او ایکسترکشن (Extraction) په واسطه ډیر مهم او قیمتی اروماتیکی مرکبات حاصلیږي. بنزین، تولوین، کسیلین اوځو حلقه یې ارومات لکه نفتالین هم پدې ډول لاس ته راوړل کیږي. د تیزابي ایکسترکشن په واسطه هیتروسیکل لکه پیریدین اودالقلي ایکسترکشن په واسطه فینول جدا کیدلی شي.

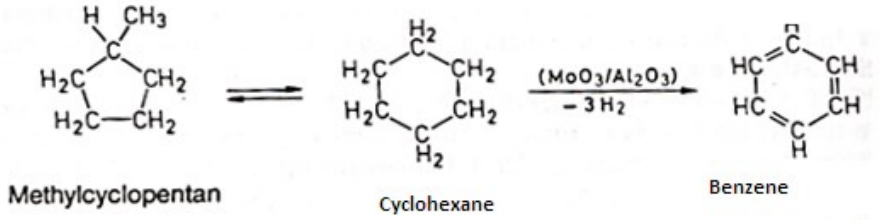
2.8.1. د نفتو څخه :
نفت په زیاته اندازه اروماتیکي مرکبات لري. د تودوخې په لوړو درجو کې د خاصو طریقو په واسطه د نفتو څخه اروماتیکي مرکبات حاصلیږي . د دې سره سره حاصل شوي اروماتیکي مرکبات ورځنی ضرورت نه پوره کوي. نو لدې کبله د الکانو فراکسیون چې د نفتو څخه لاس ته راځي د سیکلیزیشن او دي هیدروجنیشن په واسطه په اروماتیکي مرکباتو بدلیږي . د مثال په توګه که هکزان د تودوخې په لوړه درجه کې د فشار لاندې په دوامدار ډول د کروم او الومنیم اکسید ته تیرکړو نو بنزین حاصلیږي.



په ورته توګه تولوین د هیپتان څخه د پلاتین کتلست په موجودیت کې لاس ته راوړل کیږی.



همدارنګه دمیتایل سایکلوپنتان او سایکلوهکزان د مخلوط ددي هایدروجنیشن څخه هم بنزین حاصلیږي.



دالکایل بنزین دي الکایلیشن په بنزین باندې یواځې د تودوخې په واسطه اجرا کیږي د مثال په توګه تولوین د هایدروجن په موجودیت کې د فشار لاندې د تودوخې په $600\text{-}700C^0$ کې په بنزین او میتان جدا کیږي.



9.1. لـنـډيـز:

اروماتيکي مرکبات او په ځانګړی توګه بنزين د ميزوميری حالت په لرلو سره د نورو غيرمشبوع مرکباتو په پرتله ډير ثابت دي. د بنزين د مالیکول انرژي دهغه مالیکول څخه چې دری دوه ګونې اړيکې لری ډيره کمه ده. ددی علت دادی چې د پای (π) الکترونونه د بنزين په حلقه کې ديلوکلايزيشن کيږي او د مالیکول د ثبات سبب ګرځي. بنزين، د هغې مشتقات، د څو متراکم شوو بنزين حلقو څخه جوړ شوی مرکبات لکه نفتالين، انتراسين او دغسې نور، او هغه مرکبات چې په کيمياوی خواصو کې بنزين ته ورته دي د اروماتيکی مرکباتو له جملې څخه شميرل کيږی. اروماتيکي مرکبات د خپلو خاصو کيمياوی خواصو او تعاملاتو په واسطه د نورو غير مشبوع مرکباتو څخه توپير کيږی.

10.1. پـوښتـنـې :

1.اروماتیکي مرکبات په عمومي توګه څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی توضیح یې کړی ؟

2.ولې اروماتیکی مرکبات د نورو غیر مشبوع مرکباتو په پرتله ثابت دي، واضح یې کړی.

3.د بنزین په اړوند د کیکولی سرحدي فورمولونه رسم کړی.

4.د بنزین او اوزون (O_3) د تعامل څخه کوم مرکب لاس ته راځي؟

5.د بنزین په مالیکول کې د کاربن هر اتوم کوم هایبرد اوربیتال لري او څرنګه منځ ته راځي ؟

6.د بنزین د کیکولی د سرحدي فورمول او د بنزین د حقیقی حالت (دیلوکلایزیشن) ترمنځ د انرژي توپیـــــر (میزومیری انرژي) څه ډول تعینیږی ؟

7.د اروماتیکي مرکباتو غوره خواص کوم دي ؟

8.اروماتیکي مرکبات په څو ګروپو ویشل کیږی ، نومونه یې ولیکئ او د یوه مثال په واسطه یې توضیح کړی.

9.د هیوکل (Huckel) قاعده بیان کړی.

10.د بنزین د استحصال یوه طریقه ولیکی.

11.څو حلقه یې اروماتیکي مرکباتو ته ویل کیږی د څو مثالو په واسطه یې توزیع کړی.

12.د Dimethylbenzene ساختمانی ایزومیر رسم کړئ او سیستماتیکی نومونه یې ولیکی.

13.دلاندې مرکباتو ساختمانی فورمولونه ولیکی.

a) Acetyl benzene

b) Tert.-Butylbenzene

c) 1,3,5–Trimethylbenzene

d) 2,4,6-Trinitrotoluene

14.دلاندې ساختماني فورمولونو اړوند سیستماتیکي نومونه ولیکی.



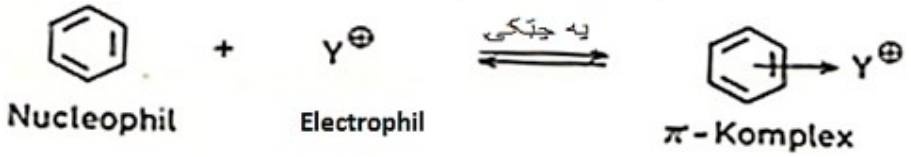
د و هم فصل

د اروماتو الکتروفیلي تعویضي تعاملات (Electrophilic Aromatic Substitution)

سریزه :

د اروماتو مشخصه یې تعاملات ، الکتروفیلي تعویضي تعاملات دي چې په هغې کې اروماتیکي سیستم چې د ریزونانسس په واسطه ثابت دئ له منځه نه ځي.

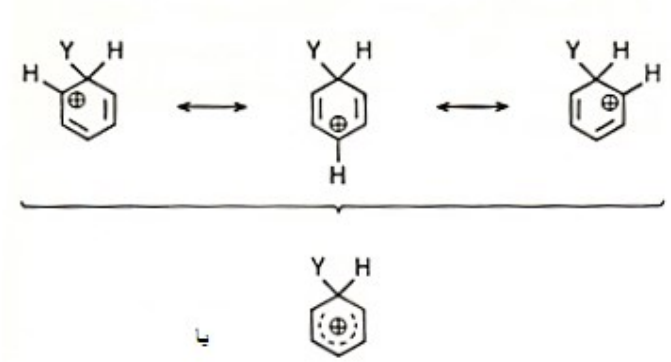
دبنزین حلقه د پی الکترونو په لرلو سره د الکترونی منبع یعنی د یوی قلوی په توګه عمل کوي او یو الکتروفیل $\overset{\oplus}{Y}$ د هغې د π الکترونو سره یوه سسته اړیکه جوړوی او د π کامپلکس چې د Charge – transfer – Komplex له ډلې څخه دئ مینځ ته راځي (3) .



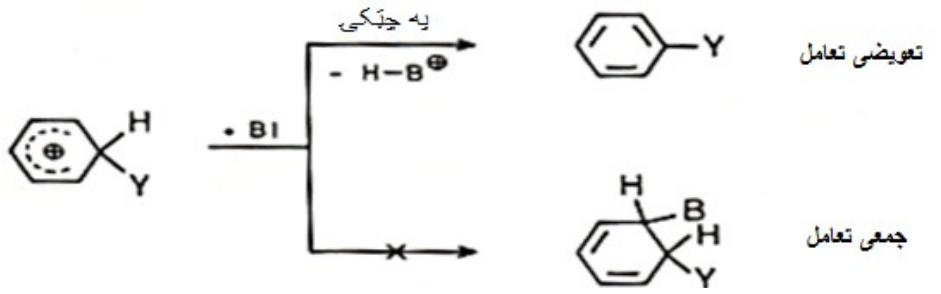
د تعامل په دوهمه مرحله کې دغه الکتروفیل $\overset{\oplus}{Y}$ چې د π- Komplex کې ډیر ضعیف ترلی ده د بنزین حلقې په یوه مشخص کاربن باندې نصب کیږي او Phenonium - Ion چې σ- Komplex په نوم هم یادیږی تولیدیږي. د بنزین حلقې ددغه کاربن sp^2 هایبریداربتال په sp^3 هایبریداربتال بدلیږي او د Phenonium - Ion مثبت چارج د نورو پنځو کاربنو تر منځ چې sp^2 هایبریداربتال لري دیلوکلایزکیږي.



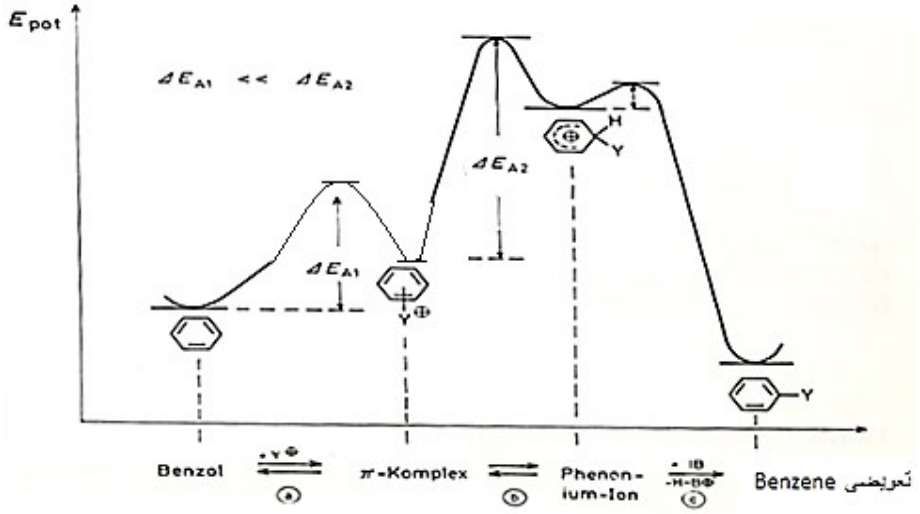
د Phenonium – Ion د لاندې دریو میزو میري څخه معلومیږی چې الکتروفیل ته د میتا (m) په موقعیت کې الکترونی کثافت لږ څه زیات دئ د اورتو(o) او پارا (p) په موقعیت کې واقع کاربنونه مثبت چارج لري.



دتعامل په دریمه مرحله کې د قلوي (1B) په واسطه دPhenonium – Ion څخه یو پروتون جداکیږي اروماتیکي سیستم دوباره مینځ ته راځي . دغه مرحله په ډیره چټکی ډډیری کمي انرژي په واسطه ترسره کیږي.



جمعي تعامل لدې سببه نه اجرا کیږي چې د هغې په نتیجه کې ثابت اروماتیکي سیستم له مینځه ځي.په عمومي ډول دالکتروفیلي اروماتیکي تعویضي تعامل جریان دلاندې انرژي دیاګرام په واسطه ښودل کیږي چې په راتلونکي کې به د زیاتو مثالو لکه فریدل کرفت الکایلیشن ، اسایلیشن، نایتریشن، سلفونیشن او هلوجنیشن په واسطه نوره هم تشریح شي.



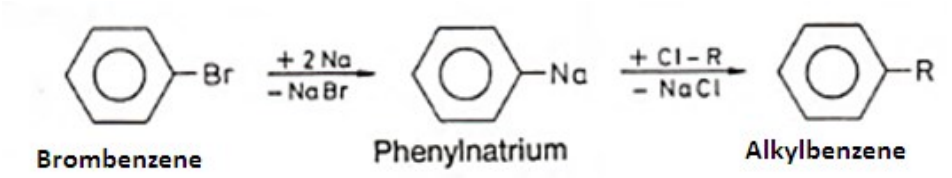
(1.2.) شکل: دبنزین الکتروفیلی تعویضی تعامل

1.2. الکایل بنزین

1.1.2. د الکایل بنزین استحصال:

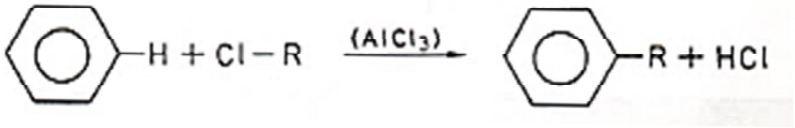
الکایل بنزین په تخنیک کې د نفتو او د ډبرو سکرو د قیر څخه لاس ته راوړل کیږي اما ددې ترڅنګ د لاندې طریقو په اساس هم حاصیلیدلی شی.

2.1.2. د Wurtz –Fittig سنتیز (1863): د Wurtz د الکانو د استحصال طریقه Fittig په اروماتیکي هایدروکاربنو باندې تطبیق کړه. ددې طریقې په اساس هلوجن بنزین د الکایل هلوجنید سره د سوډیم دایتری محلول په موجودیت کې په الکایل بنزین بدلیږي. دا تعامل په دوو مرحلو کې ترسره کیږي د مثال په توګه:

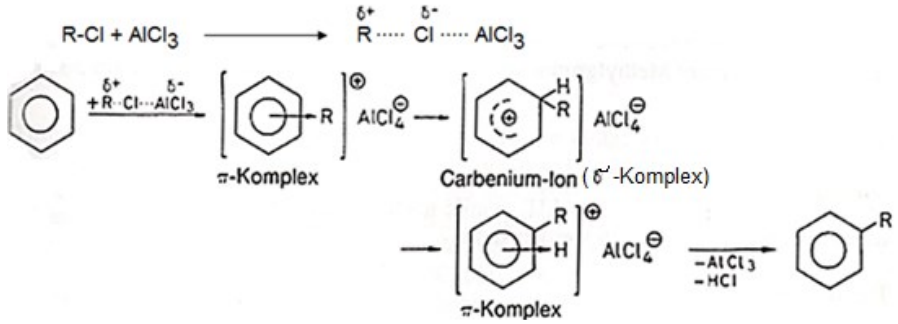


د الکایل بنزین تر څنګ په جانبی توګه Bialkyl او Biphenyl هم جوړیږي. د الکایل بنزین محاصله پدې پوری اړه لري چې آیا په ارومات پوری تړلې هلوجن د سوډیم په واسطه په چټکی سره عوض کیدلې شی نسبت د الکایل هلوجنید هلوجن ته. سربیره پردې باید فینیل ناتریم د الکایل هلوجنید سره د اروماتیکي هلوجن په پرتله په چټکی تعامل وکړي.

3.1.2. Friedel – Crafts – Alkylation (1877): د اروماتیکی هایدروکاربنو الکایلیشن د الکایل هلوجنید په واسطه د کتلستي مقدار بی اوبو الومنیم کلوراید په موجودیت کې ترسره کیږي د مثال په توګه:



د الکایلیشن د تعامل میخانکیت په لاندې ډول دی: $AlCl_3$ د لیوس (Lewis) د تیزابو په توګه د Sextet الکترونی حالت لري او ددې تمایل لري چې د الکایل هلوجنید د هلوجن اتوم پر ځان نصب کړي اود $AlCl_4^{\ominus}$ کامپلکس جوړ کړي د الکایل هلوجنید د کاربن اتوم قوی مثبت چارج پیدا کوي چې الکتروفیل د ارومات په π- الکترونو نصب کیږي او π- کامپلکس جوړیږي.



تولید شوي پی کامپلکس په سګما کامپلکس بدلیږي چې د هغې مثبت چارج دیلوکلایز کیږي او پدې توګه ځان ثابتوي. د پروتون په جداکیدو سره د اړوند π-complex څخه دوباره اروماتیکي سیستم منځ ته راځي. ددې تعامل یو لوي نقص دادي چې تعامل په

مونوالکایل اروماتباندې نه ختمیږي بلکه دغه مرکب د بنزین په پرتله د الکایل هلوجنید سره په چټکی تعامل کوي او دغسې اروماتچې د الکایل د ګروپ څو معوضي ولري حاصلیږي. سربیره پردي الومنیم کلوراید هم د دي هیدریشن یا ایزومیر جوړولو سبب ګرځیدلی شي د مثال په توګه د نورمال پروپایل هلوجنید او بنزین څخه د اساسي محاصلي په توګه ایزوپروپایل بنزین لاس ته راځي. دفریدل کرفت الکایلیشن د تعامل په اخیر کې د څو موادو مخلوط حاصلیږي. پدې تعامل کې د لیوس د تیزابو په توګه زیاتره $AlCl_3$ او کله کله هم $FeCl_3, BF_3, SnCl_4, GaCl_3$ او HF استعمالیږي.

4.1.2. دالکین او بنزین څخه

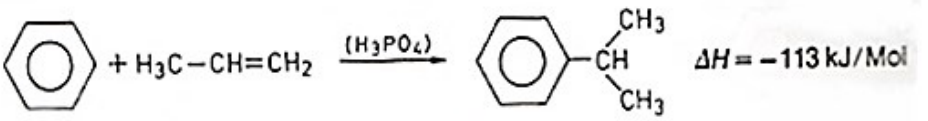
دالکین (Alkene) او اروماتیکی هایدروکاربنو (بنزین) څخه د $AlCl_3$ په موجودیت کې هم الکایل بنزین حاصلیږي د مثال په توګه په تخنیک کی ایتایل بنزین د ایتلین او بنزین څخه لاس ته راوړل کیږي. ددې لپاره چې د دای ایتایل بنزین اویا پولي ایتایل بنزین د استحصال څخه مخنیوی وشي نو په تعامل کې بنزین په زیاته اندازه استعمالیږي.



Ethylbenzen

ایتایل بنزین یوه بی رنګه مایع ده چې د ایشیدو ټکی یې 136^0c دی.

د الکایل بنزین یو مهم مرکب Cumene (Isopropyl benzene) ده چې د سانتي ګراد په 153 درجوکې په ایشیدو راځي او په تخنیک کې د پروپین او بنزین څخه د H_3PO_4 په موجودیت کې د تودوخې په $250c^0$ او د 400 bar دفشار لاندې حاصلیږي.

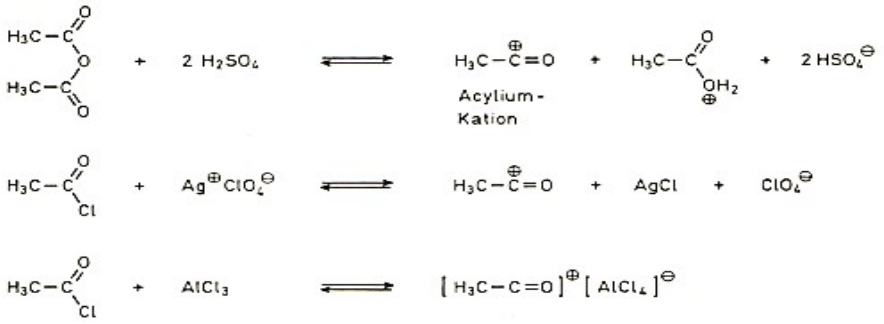


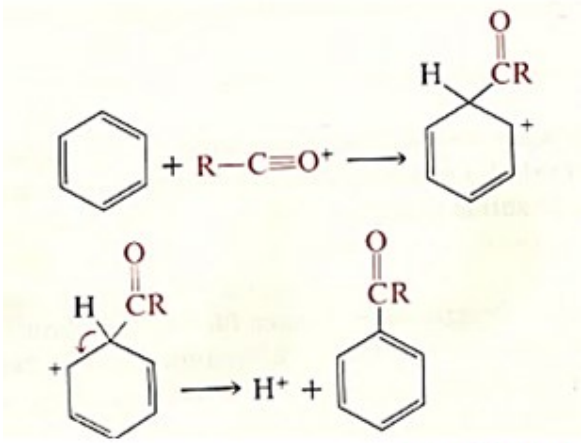
Propen **Cumene**

لومړی ایزوپروپایل کتیون جوړیږی چې د نورمال پروپایل کتیون په نسبت ثابت دئ او الکتروفیل د بنزین پرحلقه نصب کیږي. دغه تعامل هم د فریدل–کرفت الکایلیشن یو خاص حالت دی. د Cumene څخه د فینول او اسیتون د استحصال لپاره کار اخیستل کیږي.

5.1.2. فریدل - کرفت اسایلیشن (Friedel – Crafts – Acylation)

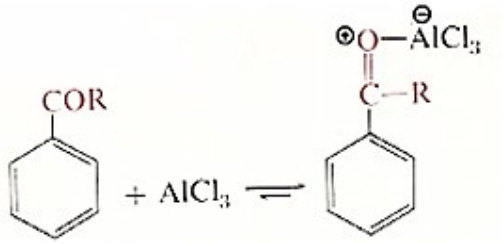
د فریدل–کرفت اسایلیشن په واسطه د اروماتیکی مرکباتو دهایدروجن اتوم د اسیل ګروپ سره عوض کیږي. دا تعامل د لیوس د تیزابو او اسیل هلوجنید ، د تیزابو انهایدرید ، ایستر او یا د تیزابو په واسطه د اروماتیکي مرکباتو سره اجراکیږي چې د هغې په نتیجه کې یو مخلوط الیفاتیکي اروماتیکي کیتون حاصلیږي. د الکتروفیل په توګه د Acylium - Ion چې په لاندې ډول حاصلیږي پر اروماتو نصب کیږي او الکتروفیلي تعویضي تعامل ترسره کوي.



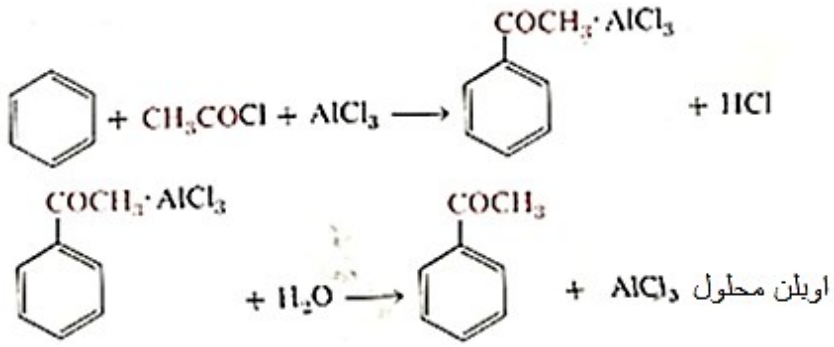


Acetophenon

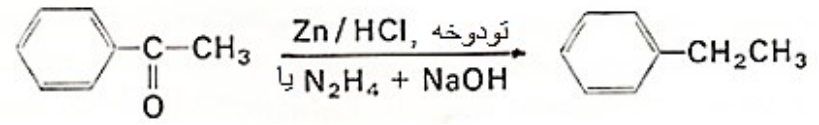
د اسیتوفینون د کربونیل ګروپ کافی قلویت لري چې د لیوس تیزابو $AlCl_3$ سره لاندې کامپلکس جوړوي. همدا وجه ده چې په فریدل – کرفت اسایلیشن کښې د الکایلیشن په پرتله د $AlCl_3$ مقدار باید ډیر زیات وي.



د فریدل کرفت اسایلیشن واقعي محاصله دغه کامپلکس ده نو لدې کبله دغه محاصله د اوبو او یا د مالګې د نریو تیزابو سره معامله کوي چې پدې ترتیب د الومنیم کلورید مالګه حاصلیږي او آزاد شوئ کیتون د کرستل کولو یا تقطیر په واسطه جدا کیږي.



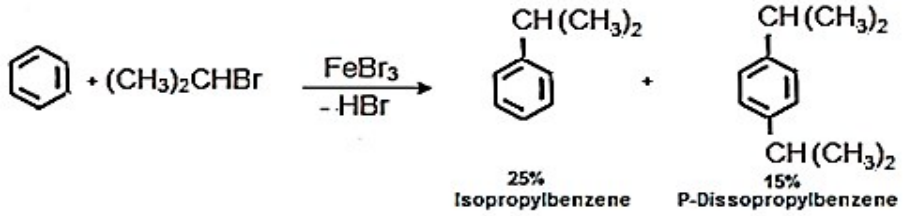
حاصل شوی کیتون د Clemensen – او یا Wolf–kischner Reduction په واسطه ارجاع کیږی او پدې توګه هم الکایل بنزین حاصلیږي.



2.2. دفر یدل - کرفت - الکایلیشن سرحد:

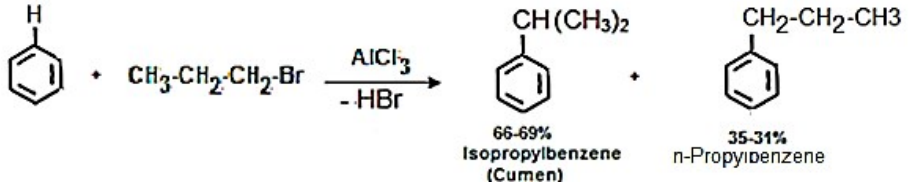
د فریدل –کرفت –الکایلیشن تر څنګ دوه جانبی تعاملات منځ ته راځي، چې د دغه تعامل اهمیت ډیر کموي : یو جانبی تعامل ډیروارې (ډیرځلې) الکایلیشن او بل یې د Carbenium Ion ریارنجمینت Rearrangement دي . ددې په واسطه دالکایلیشن اصلی محاصله کمیږی او دهغې سره په یوه وخت کې یو مخلوط جوړیږي چې دهغې جداکول ډیر مشکل دي.

د مـثال په توګه د بنزین او 2-Brompropan د تعامل څخه د $FeBr_3$ کتلسـت په موجودیت کې د Isopropyl benzene او P- Diisopropylbenzene یو مخلوط په لږه فیصدی حاصلیږي ، داځکه چې ډیر زیات جانبی مرکبات هم جوړیږی.



په نورو الکتروفیلي اروماتیکي تعویضي تعاملاتو کې لکه هلوجنیشن، نایتریشن او سلفونیشن چې وروسته به یې وڅیړو، تعامل د یوی معوضي د نصب کیدو وروسته ختمیږی یعني ډیر وارې الکتروفیلي تعویض نه اجرا کیږي. پوښتنه داده چې ولې په فریدل –کرفت = الکایلیشن کښې د څو وارې تعویض مشکل پیدا کیږی ؟ ددې علت د داخل شوي (نصب شوي) معوضي په الکتروني طبیعت پوري اړه لري. په هلوجنیشن، نایتریشن او سلفونیشن کې الکترون رانیوونکې معوضې د بنزین پرحلقه نصب کیږي چې الکتروني کثافت د بنزین په حلقه کې کموي. له همدې کبله په حاصل شوي مرکب باندې الکتروفیلي معیار د بنزین په پرتله په مشکل نصب کیږی او څو وارې الکتروفیلي تعویض نه اجرا کیږي . ددې پر خلاف په فریدل –کرفت - الکایلیشن کې الکترون ورکوونکې معوضه یعني

الکایل د بنزین پرحلقه نصب کیږي او دا ددې سبب ګرځي چې الکتروني کثافت د بنزین په حلقه کې زیات کړي . له همدې سببه په حاصل شوي الکایل بنزین باندې د بنزین په پرتله الکتروفیلي معیار په آسانۍ نصب کیږي یعنې څو وارې الکایلیشن ترسره کیږي.

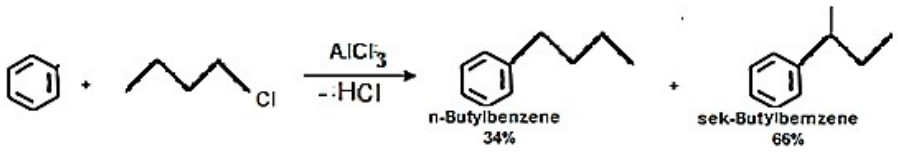


د فریدل – کرفت – الکایلیشن دوهمې مشکل د Carbenium Ion ریارینجمینت (Rearrangement) دئ، یعنې په Carbonium Ion کې یو هایدرید ($\overset{\ominus}{1H}$) د یوه کاربن څخه بل کاربن ته انتقال کوي او یو نوی Carbonium Ion جوړیږي د مثال په توګه د بنزین او 1-Brompropan د تعامل څخه د $AlCl_3$ په موجودیت کې د اساسی مرکب په توګه Isopropylbenzene حاصلیږي.

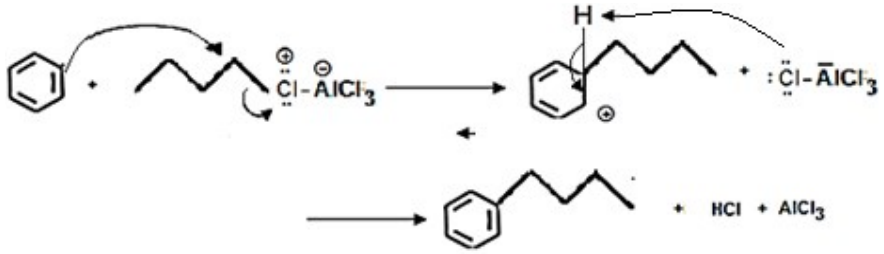
هلوجن الکان 1-Brompropan د لیوس تیزابو ($AlCl_3$) په موجودیت کې په ترمودینامیکي مناسب (ثابت) کتیون (Isopropyl) بدلیږي ، چې د بنزین د حلقي سره الکتروفیلي تعویض ترسره کوي.



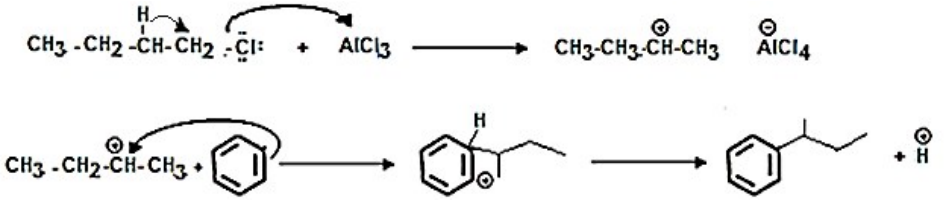
د اساسي مرکب په توګه Isopropyl benzene او د جانبي مرکب په توګه n-Propylbenzene لاس ته راځي . همدارنګه د بنزین او 1-Chlorbutan تعامل د $AlCl_3$ کتلست په موجودیت کې په لاندې ډول دي (1)



n-Butyl benzene د عادي فریدل – کرفت – الکایلیشن په واسطه حاصلیږي.



دوهمې محاصله Sec.Butylbenzene د Sec.Butyl- Kation د الکتروفیلی اروماتیکی تعویض په واسطه د بنزین سره جوړیږی. Sec.Butyl- Kation د لیوس تیزابو په واسطه د n- chlorbutan څخه پدې ډول جوړیږی چې یو هایدرید (1H) د یوه کاربن څخه د څنګ کاربن ته انتقال کوي.

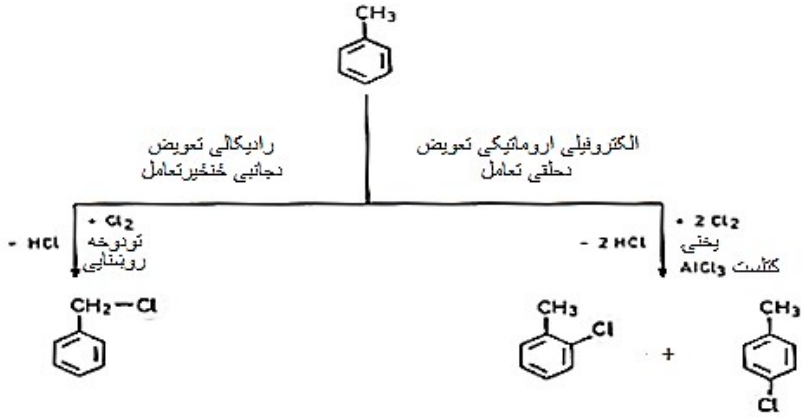


د فریدل – کرفت – الکایلیشن، ددغو نیمګړتیاو (محدودیت) له امله د عضوي مرکباتو د سنتیز لپاره ډیر کم استعمالیږي .اوس پوښتنه داده، چې آیا کوم امکان شته چې ددغه عملیې دښه والي سسب وګرځی؟ددغه کار لپاره دغسې دکاربن یوه الکتروفیلي معیار ته ضرورت دی چې په هغه کې هایدرید او یا کومه بله معوضه انتقال ونکړی یعني Rearrangementترسره نشي اوهم اروماتیکي حلقه غیرفعاله کړی ترڅو دوهمي

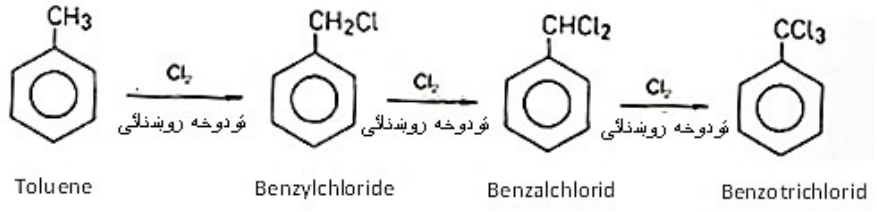
الکتروفیلي تعویض اجرا نشي. دغه الکتروفیلي معیار د Acylium kation ($R-C\overset{O}{\equiv}\oplus$) دي چې د فریدل- کرفت – اسایلیشن په واسطه د Acyl ګروپ پراروماتیکشي حلقه نصب کیږی . د Acyl ګروپ د Clemensen- او یا Wolf-kischner-Reduction په واسطه ارجاع کیږي او پدې ډول الکایل بنزین لاس ته راځي.

3.2. د الکایل بنزین تعاملات :

1.3.2. د حلقي اودجانبي ځنځیر هلوجنیشن : په الکایل بنزین باندې د مختلفو شرایطو لاندې الکتروفیلي تعویض په حلقه کې او هم رادیکالي تعویض په الیفاتیکي جانبي ځنځیر کې د هلوجنیشن په واسطه ترسره کیږي. الکتروفیلي اروماتیکي تعویض د لیوس تیزابو $AlCl_3$ په موجودیت او یخنۍ کې، د الیفاتیکي جانبي ځنځیر رادیکالي تعویض د تودوخې او یا روښنایي (رڼا) سره اجراکیږي. د مثال په توګه د تولوین کلورینیشن په پام کې نیسو.

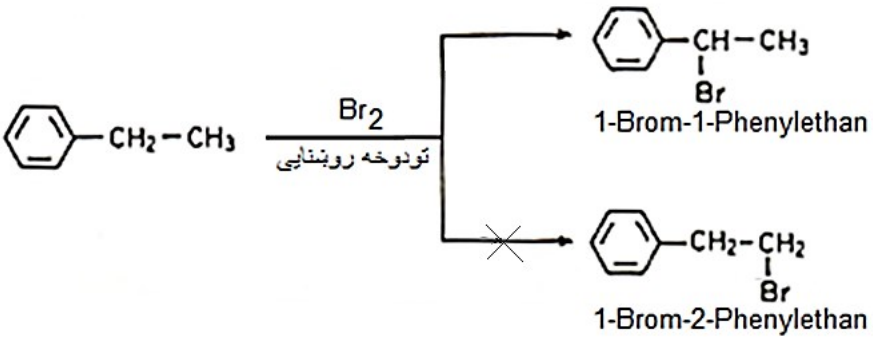


د الکان په څیر د تولوین د جانبي ځنځیر هایدرو جنونه یو په بل پسې د کلورین په واسطه عوض کیږي او پدې ډول Benzylchlorid, Benzalchlorid او Benzotrichlorid جوړیږي چې د منځنۍ مرکباتو په توګه د الکولو، الدیهاید او تیزابو په سنتیز کې ورڅخه ګټه اخیستل کیږي.



که د الکایل بنزین جانبي ځنځیر د میتایل په پرتله پیچیده (اوږد او یا منشعب) وی ، کیداي شي چې هلوجن د ځنځیر په مختلفو موقعیتو کې نصب شي او د ایزو میرو یو مخلوط جوړشي.

د ایتایل بنزین څخه په نظري ډول باید دوې محاصلي 1- Brom-1-Phenylethan او 1- Brom-2-Phenylethan حاصلي شي. دلاکن په عمل کې یواځې یوه محاصله 1- Brom-1-Phenylethan لاس ته راځي . ددې علت دادي چې د بنزیل هایدروجن جداکیدل آسان دي او دبنزیل رادیکال هم ثابت دي.



هغه هایدروجنونه چې داروماتیکي حلقي د څنګ کاربن سره وصـــــل وي د بنزیل (- Benzyl) هایدروجنونه ګنل کیږي. د رادیکالو ثبات په لاندې ډول دي:

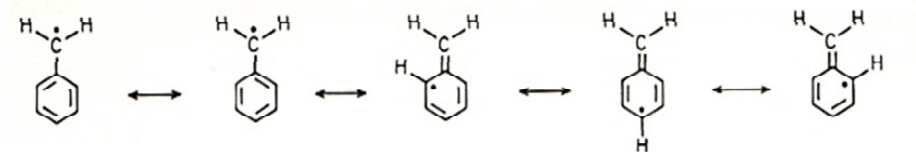
$$H_5C_6\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 > H_5C_6\text{-}\dot{C}H_2 = R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH=CH_2 >> (CH_3)_3\dot{C} > H_3C\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 >$$

Methylbenzye - Benzyl- Allyl

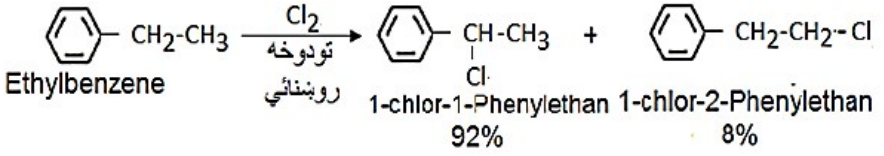
$$H_3C\text{-}\dot{C}H_2 > H_3\dot{C} > R\text{-}CH=\dot{C}H$$

Vinyl-radical

د بنزیل اوالیل رادیکالو ثبات یوشان ده. دبنزیل رادیکال ثبات دلاندې میزومیري سرحدې فورمولو په واسطه تشریح کیدلی شي:



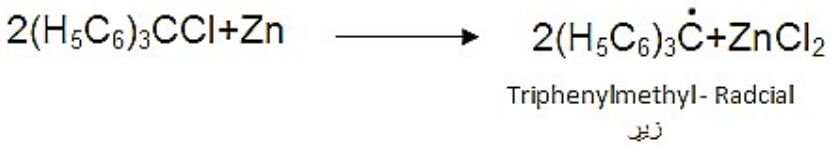
دایتایل بنزین دجانبي ځنځیر دبرومینیشن په څیر د هغې کلورینیشن هم د بنزیل په موقعیت کې غوره ګڼل کیږی، لاکن دهغې ترڅنګ Chlor-2-Phenylethan -1 هم حاصلیږي. داځکه چې د کلورین رادیکال دبرومین رادیکال په پرتله فعال دی او پر یوه مشخص موقعیت باندې یې د نصب کیدو قابلیت کم دي.



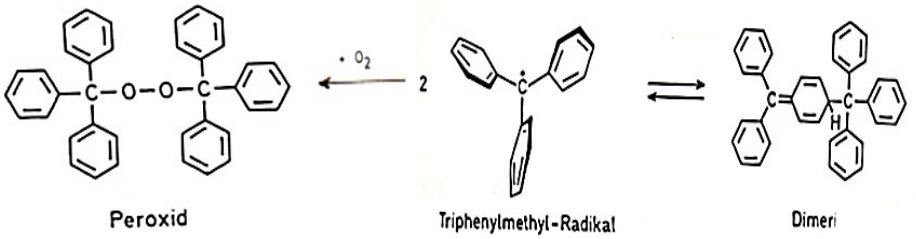
4.2. تری فینیل میتیل رادیکال (Triphenylmethyl-Radical) :

د بنزیل رادیکال ثبات نوره هم زیاتیږی ، که چیري د طاقه الکترون د دیلوکلایزیشن امکان نوره هم زیات شي. د تری فینیل میتیل رادیکال کې د طاقه الکترون د دیلوکلایزیشن امکان ډیز زیات دي چې له همدې سببه ډیر ثابت دي. دغه رادیکال GOMBERG هغه وخت کشف کړ چې غوشتل یې Hexaphenylethan د Wurtz سنتیز له مخې حاصل کړی .Gomberg په دغه تجربه کې Chlortriphenylmethanپه بنزین کې حل کړ او د جست د پوډرو سره یې وښوراوه.

د تعامل چاپیریال ته باید هوا داخله نشی. ددې په نتیجه کې د Triphenylmethyl-Radical جوړیږی او محلول زیړ رنګ نیسي.

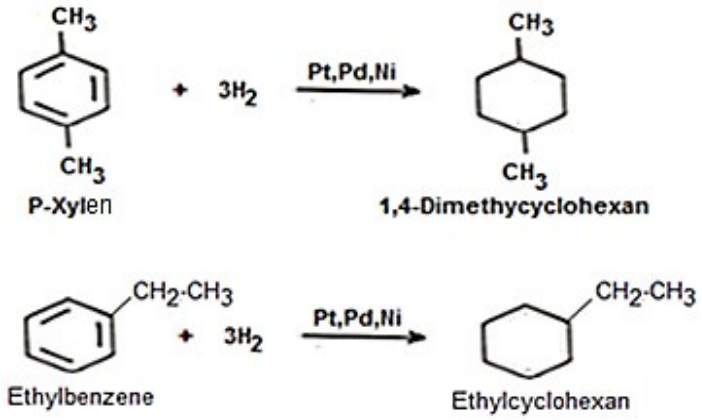


د تري فینیل میتیل رادیکال نه یواځې د ډیرو میزومیری سرحدې فورمولو له کبله، بلکه د مرکزي کاربن د فضایي ساتنې له سببه چې داریل بقیو په واسطه ترسره کیږی، ډیر ثابت دي. که دد غه رادیکال د بنزین محلول ته هوا داخله نشي ، نو د غه رادیکال د خپل Dimer سره په تعادل کې واقع وي. او که د غه زیړرنګي رادیکالي محلول وښورول شي نو بی رنګه ثابت پراکسید جوړیږی. که د هوا جریان بند شي نو پراکسید دوباره د تری فینیل میتیل په رادیکالو تجزیه کیږی او محلول زیړ رنګ نیسي.

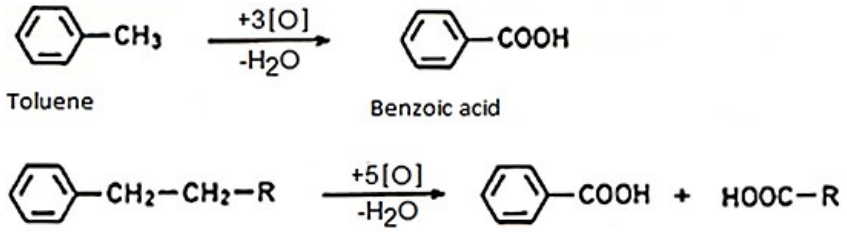


5.2. هایدروجنیشن او اکسیدیشن (Hydrogenation,oxidation):

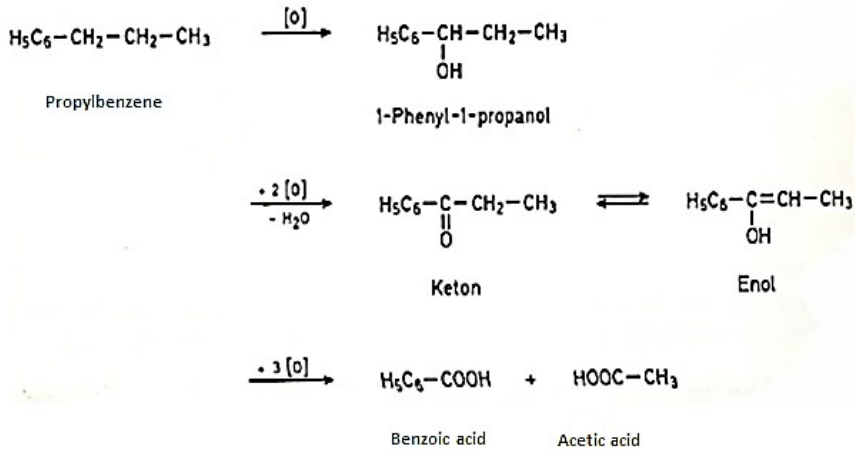
د الکایل بنزین هایدروجنیشن څخه د فلزی کتلست په واسطه د سایکلو هکزان د الکایل تعویضي مشتقات حاصلیږی د مثال په توګه:



د الکایل بنزین د جانبی ځنځیر د اکسیدیشن څخه اروماتیکي تیزاب لاس ته راځي. د اکسیدانت په توګه د پتاشیم پرمنګنات KMnO4 یا سودیم دای کرومات $Na_2Cr_2O_7$ د ګوګرو په تیزابو کې او یا د نریوښوری تیزابو HNO_3 د ګرمو محلولو څخه کار اخیستل کیږي.



په دغه اکسیدیشن کې په غوره توګه د بنزیل کاربن اکسیدي کیږي چې د منځني مرکباتو په توګه الکول، کیتون او اینول منځ ته راځي.



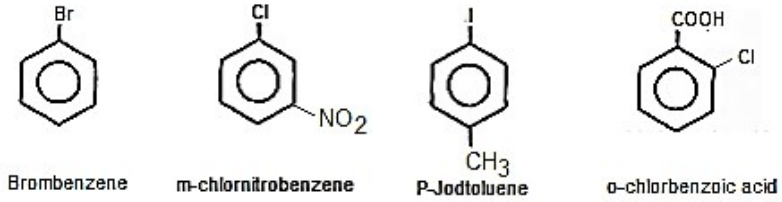
په خاصه توګه د Triphenylmethan د C - H اړیکه ډیره فعاله ده چې حتي د هوا د اکسیجن په واسطه د CS_2 په محلول کې په الکولو اکسیدي کیږي.

$(H_5C_6)_3C-H \xrightarrow{O_2\ ,\ CS_2} (H_6C_5)_3C-OH$

Triphenylmethan Triphenylcarbinol

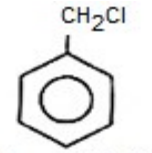
6.2. اریل هلوجنید (Arylhalogenid) :

اریل هلوجنید هغه مرکبات دي چې په هغې کې هلوجن مستقیم د اروماتیکي حلقي سره تړلي وي. د دوی عمومي فورمول Arx دي چې Naphtyl, Phenyl Ar اود هغوي تعویض شوي مشتقات او دغسي نوري اروماتیکي حلقي دي او X هلوجن دي د مثال په توګه:



Brombenzene m-chlornitrobenzene P-Jodtoluene o-chlorbenzoic acid

هر یو هلوجن لرونکی مرکب چې اروماتیکي حلقه ولري اریل هلوجننید نده د مثال په توګه Benzylchlorid داریل هلوجنید له جملې څخه نه شمیرل کیږي، داځکه چې هلوجن په مستقیم ډول د بنزین حلقي سره پیوست ندي. بنزیل کلوراید د تعویض شوي Alkylhalogenid ساختمان او خواص لري.



Benzylchlorid

په اریل هلوجنید کې د وینیل هلوجنید په شان هلوجن د دوه ګونې اړیکي پر کاربن نصب دی او په کیمیاوي خواصو کې سره ورته دي.

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-X$$

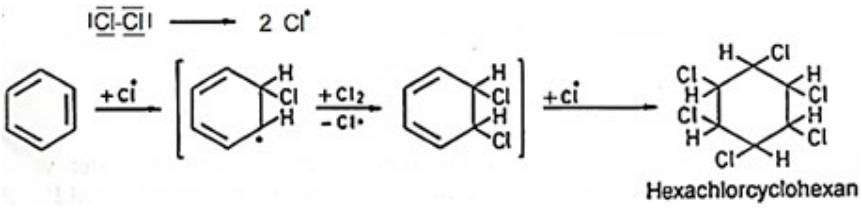
Vinylhalogenid

دواړه سلسله مرکبات د هلوجن ترځنګ یوبل فعال ګروپ هم لري، په اریل هلوجنید کې اروماتیکي حلقه ده چې الکتروفیلي تعویضي تعاملات ورباندې اجرا کیدلي شي او په وینیل هلوجنید کې د کاربن – کاربن دوه ګونې اړیکه ده چې الکتروفیلی جمعي تعاملات ترسره کولی شي.

اروماتیکي هایدروکاربنونه د الیفاتیکی هایدروکاربنو په پرتله د هلوجن په مقابل کې ضعیف کیمیاوي فعالیت لري. سره د دي جمعي او تعویضي تعاملات د خاصو مختلفو شرایطو لاندې د بنزین په حلقه کې ترسره کیږي.

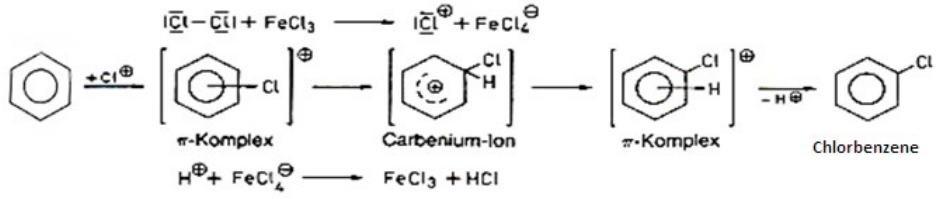
1.6.2 د هلوجن جمعي تعامل د بنزین سره :

کلورین یا برومین د بنزین سره د UV وړانګو په واسطه جمعي تعامل ترسره کوي. د تعامل په شروع کې د هلوجن مالیکول د UV وړانګو په واسطه د هلوجن په اتوموماتیږي چې د رادیکالي ځنځیري میخانکیت له مخې د بنزین سره جمعي تعامل کوي . د څو مختلفو مراحلو وروسته اخیرنی مرکب هکزا کلورسایکلوهکزان (بنزین هکزا کلورید) $C_6H_6Cl_6$ او همدارنګه هکزا بروم سایکلو هکزان (بنزین هکزا برومید) $C_6H_6Br_6$ حاصلیږي د مثال په توګه:



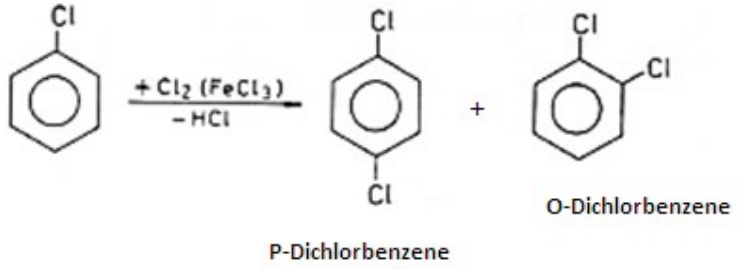
2.6.2. د هلوجن الکتروفیلي تعویضي تعامل د بنزین سره (هلوجنیشن Halogenation) :

د بنزین حلقي مستقیم هلوجنیشن د $AlCl_3$ او $FeCl_3$ په موجودیت کې اجرا کیږي. د یوه الکتروفیلي تعویضي معیار په توګه د هلوجن کتیون د بنزین حلقي د π- الکترونو باندې نصب کیږي او π- کامپلکس منځ ته راځي . د π - کامپلکس په Carbenium – Ion بدلیږي چې د یوه پروتون د جداکیدو وروسته دوباره اروماتیکي سیستم حاصلیږي د مثال په توګه:

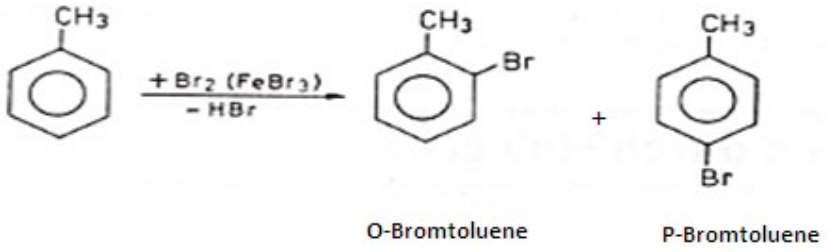


د بنزین حلقي برومینیشن پورتنی کلورینیشن ته ورته دئ. د اساسی محاصلی په توګه کلور یا بروم بنزین (٪90-80) او د جانبی محاصلی په توګه د پارا(P) او O-Dihalogenbenzene حاصلیږي.

که د کلورین دوه مالیکوله د بنزین د یوه مالیکول سره تعامل وکړي د O-Dichlorbenzene ترځنګ په زیاته اندازه P-Dichlorbenzene لاس ته راځي. په کمه اندازه m-Dichlorbenzene هم حاصلیږي.

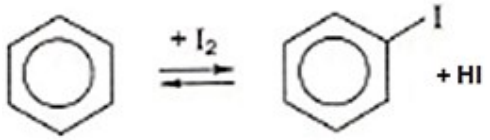


د Toluene (میتایل بنزین) دبرومینیشن څخه د O- Bromtoluene او P-Bromtoluene مخلوط حاصلیږي.



د اروماتیکي هایدرو کاربنو مستقیم ایودینیشن د پورتنیو هلوجنیشن په څیر نشو اجراکولی. داځکه چې کیمیاوي تعادل د اولیه موادو په طرف (په ګټه) دئ. د ا تعامل

یواځې د ښوري تیزابو او سیماب (II) اکسید په موجودیټ کې ترسره کیدلی شی چې هایدروجن ایودید د کیمیاوي تعادل څخه جداکوي او په دي ترتیب د معکوس تعامل مخنیوئ کیږي د مثال په توګه:



Iodbenzene

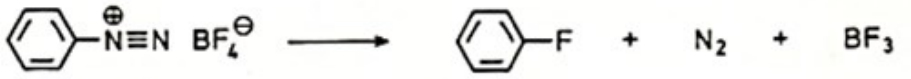
$$4HI + 2HNO_3 \longrightarrow 2I_2 + N_2O_3 + 3H_2O$$

$$2HI + HgO \longrightarrow HgI_2 + H_2O$$

څرنګه چې فلورین یوډیر فعال عنصر دي د اروماتیکي هایدروکاربنو سره په مستقیم ډول رادیکالي جمعي تعامل کوي او د سایکلو هکزان مشتقات حاصلیږي.

په عمومي توګه د فلورین د مالیکول hemolytic جداکول دفلورین په اتومو باندې (رادیکال) د انرژي له لحاظه ډیر مناسب دي. د فلورین مالیکول heterolytic جداکیدل د فلورین په کتیون او فلورید په انیون باندې په کیمیاوی لحاظ غیرممکن دي.

فلوربنزین د یوه نکلیوفیلی تعویضي تعامل په نتیجه کې د فینیل دای ازونیم تیترافلوربورات د حرارتی تجزیې څخه د Balz- Schiemann دتعامل په واسطه حاصلیږي.



Phenyldiazonium Tetrafluoroborat

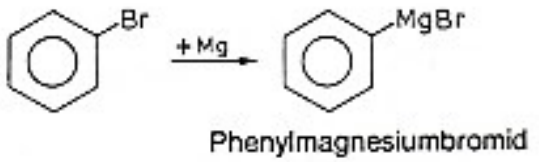
Fluorbenzene

3.6.2. خواص :

مونو هلوجن بنزین بی رنګه مایع دي چې فزیکي خواص یې د الکایل هلوجنید په څیر د هلوجن د اتومي وزن سره تغیر کوي د مثال په توګه د ایشیدو نقطه یې د فلوربنزین څخه د ایودبنزین خواته په لاندې ډول لوړیږي:

فلوربنزین $85C^0$، کلوربنزین $132C^0$، بروم بنزین $156C^0$ او ایودبنزین $188,5C^0$.

الکایل هلوجنید ته ورته اریل برومید او ایودایدهم په آسانۍ سره د مګنیزیم د ایتري محلول سره د ګریګنارد مرکب جوړوي چې د هغې په واسطه د ګریګنارد د مرکب معمولی تعاملات ترسره کیدلی شي.



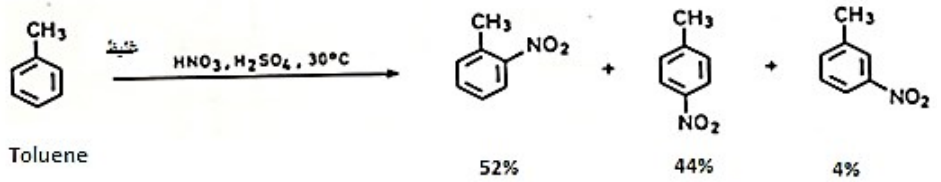
Phenylmagnesiumbromid

7.2 ددوهمي الکتروفیلي معوضي نصب کیدل د بنزین په حلقه کې:

دبنزین په حلقه کې ددوهمي الکتروفیلي معوضي نصب کیدل په عمومي توګه د اولي معوضي په څرنګوالی (تابعیت) پورې اړه لري. که لومړي معوضه د بنزین حلقه فعاله کړي یعنې الکتروني کثافت دبنزین په حلقه کې زیات کړي نو دوهمي الکتروفیلي معوضه په زیاته اندازه د Ortho (O) او یا Para (P) په موقعیت کې ځای نیسی. هغه اولی معوضی چې د بنزین حلقي الکترونی کثافت زیاتوی، په لاندې ډول دي:

$-NR_2$,-NHR,$-NH_2$,-OH,-OR,~NHCOR,-I,-Br ,-Cl,-F,$-CH_3$,$-CH=CH_2$

د مثال په توګه که تولوین (Tolouene) نایتریشن کړو نو دهغې څخه ٪52اورتو – نایتروتولوین،٪44پارا-نایتروتولوین او ٪4میتا-نایتروتولوین حاصلیږي.

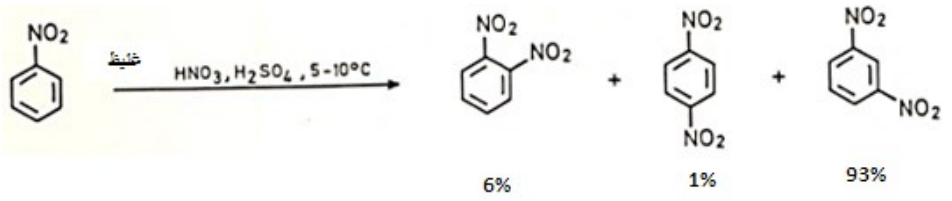


Toluene 52% 44% 4%

که چیرې لومړی معوضه (بې غیر د هلوجن څخه) د بنزین د حلقي د غیر فعالیدو سبب وګرځی نو پدې حالت کې دوهمي معوضه په زیاته اندازه د meta (m) په موقعیت کې نصب کیږی. هغه اولي معوضي چې د بنزین په حلقه کې الکتروني کثافت کموی او دبنزین دحلقي د غیرفعالیدو سبب ګرځي په لاندې ډول دي:

$\overset{\oplus}{-NR_3}, \overset{\oplus}{-NH_3}, -NO_2, -C\equiv N, -SO_3H, \sim CF_3, -CCl_3, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -CONH_2$

د مثال په توګه د نایتروبنزین ، نایتریشن په لاندې ډول دی:



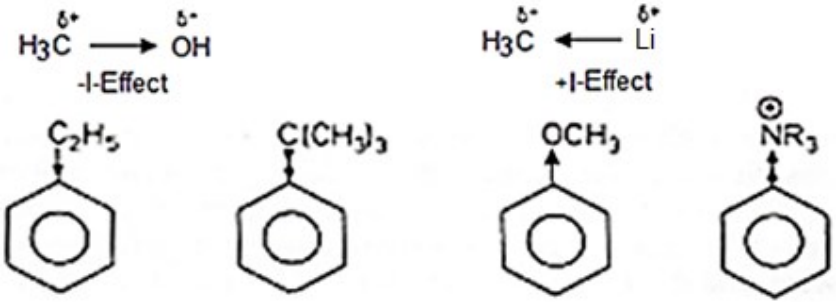
همدارنګه د نایتروبنزین د کلورینیشن څخه اساسی مرکب میتا- کلورنایترو بنزین حاصلیږی او دهغې تر څنګ 17,6٪ اورتو- کلورنایتروبنزین او 1,5٪ پارا- کلور نایتروبنزین لاس ته راځي.

داچې اولي معوضه الکتروني کثافت دبنزین په حلقه کې کموي او یا زیاتوی په دوو مهمو فکتورو اندوکتیف ایفکت Induktive Effect (I -Effect) او میزومیری ایفکت Mesomerie Effect(M-Effect) پوري اړه لري.

8.2. اندوکتیف ایفکت (I-Effect)

هغه اتومونه یا فعال ګروپونه چې د هغې برقی منفیت (الکترونیکا تیفتیت Elektronegativity)د کاربن په پرتله زیات وي نو د قطبی کوولانسی اړیکې الکترونونه د کاربن څخه ځان خواته کشوي او پر کاربن الکتروني کثافت کمیږي ، پدې حالت کې ویل کیږی چې د غه اتوم یا فعال ګروپ منفي اندوکتیف ایفکت (I-Effect -) لري. لاکن ددې پر خلاف هغه اتومونه یا فعال ګروپونه چې برقی منفیت یې د کاربن په پرتله کم وي نو د قطبی کوولانسی اړیکې الکترونونه د کاربن خواته کشیږي او الکتروني کثافت په کاربن زیاتیږي. پدی حالت کې ویل کیږي چې دغه اتوم یا فعال ګروپ مثبت اندوکتیف ایفکت(I-Effect+) لري.

د اندوکتیف ایفکت اثر د قسما مثبت چارچ ($\delta+$) او قسماً منفي چارچ ($\delta-$) اویا دیوه ویکتور په واسطه ښودل کیږي د مثال په توګه:



په فلزي عضوي مرکباتو کې د فلز اتومونه او همدارنګه په خاصو حالتو کې د مثال په توګه په اروماتو او Carbenium - Lon کې د الکایل ګروپونه I-Effect+ لري.

$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > -CH_3$$

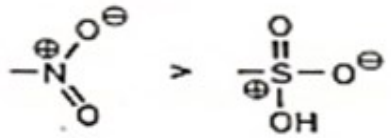
لاکن ددې پر خلاف ډیر زیات ګروپونه I-Effect - لري چې په لاندې ډول ښودل کیږي:

$$-\overset{\oplus}{N}R_3 > -\overset{\oplus}{O}R_2$$

$$-F > -OR > -NR_2$$

$$-F > -Cl > -Br > -I$$

$$-C\equiv C-R > -C_6H_5 > -CR=CR_2$$

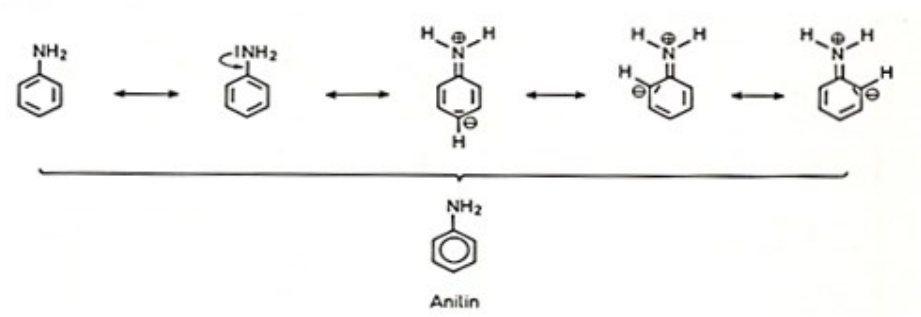




$$-CCl_3 > -CHCl_2 \; -CH_2Cl >> -CH_2CH_2Cl$$

9.2. میزومیري ایفکت (Mesomerie-Effect)

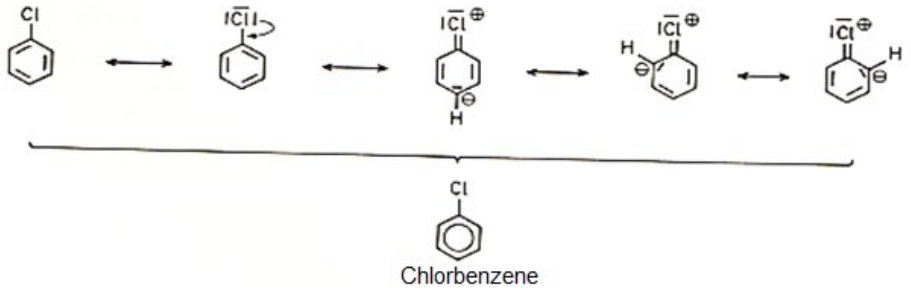
میزومیری ایفکت (ریزونانس ایفکت Resonance Effect) هغه وخت مینځ ته راځي چې د یوی معوضي جوړه ناپیلی الکترونونه او یادیوي دوه ګونې اړیکې پی (π) الکترونونه د بنزین حلقي په میزومیري کې شریک شي. او یا په بل عبارت دغه ایفکت هغه وخت ممکن دی چې د بنزین حلقي د کاربن اتومو دP- اربتالونه د معوضي د اربتالو سره تداخل (Overlapping) وکړلی شي. دغه تداخل هغه وخت په ښه توګه ترسره کیږي چې معوضه هم دP اربتال ولري. میزومیري ایفکت هم د اندوکتیف ایفکت په څیر که د بنزین په حلقه کې الکتروني کثافت زیات کړي د مثبت میزومیري ایفکت ((M-Effect +)اوکه الکتروني کثافت کم کړي د منفي میزومیري ایفکت ((M-Effec -) په نوم یادیږي د مثال په توګه انیلین په نظر کې نیسو:



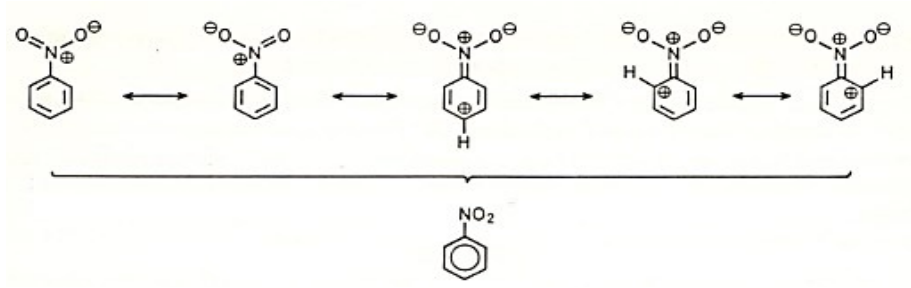
د انیلین د امین ګروپ نایتروجن خپل یوه جوړه ناپیلی الکترونونه د بنزین د حلقي سره شریک کوي او د بنزین حلقي الکتروني کثافت زیاتیږي(M-Effect +).

څرنګه چې د امین ګروپ نایتروجن مثبت چارج نیسی نو دM-Effect + ترڅنګ I - Effect هم لري په انیلین کې د امین ګروپ د M-Effect + دI - Effect - څخه قوی ده

M-Effect + نولدې سببه د امین ګروپ الکترونی کثافت دبنزین په حلقه I - Effect > کې زیاتوی. لاکن ددې پرخلاف په هلوجن بنزین کې د مثال په توګه په کلوربنزین کیM- + Effect د I - Effect - په پرتله ضعیف ده M-Effect + > I - Effect نو لدې کبله هلوجن سره ددې چې M – Effect+ هم لري. په عمومي توګه الکتروني کثافت د بنزین په حلقه کې کموي.



په نیتروبنزین کې د نایتروګروپ ډیر قوی I – Effect- لري داځکه چې نایتروجن د سیمی پولاری N - O اړیکې په لر لو سره مثبت چارج لري او د بنزین حلقي الکترونونه دځان خواته کشوي. د نیترو ګروپ د M – Effect –او I – Effect- په لرلو سره الکتروني کثافت د بنزین په حلقه کې کموي.



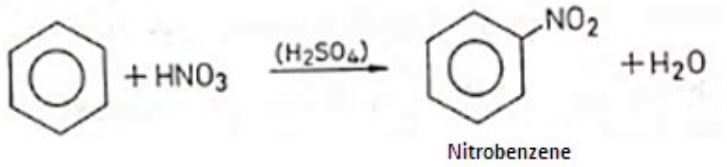
10.2. اروماتیکی نایترو مرکبات

اروماتیکی نایترو مرکبات د ډیرې پخوا زمانې را هیسی په صنعت کې ډیر اهمیت لري چې له هغې څخه د رنګونو، انفلاقی موادو او دواګانو د جوړولو لپاره ګټه اخیستل کیږي. زیاتره اروماتیکي نایترو مرکبات بی رنګه یا زیړ جامد مواد دي ، لاکن ځینی مونونایترو اروماتیکي مرکبات په معمولی تودوخه کې د مایع په حالت پیدا کیږي.

په عمل کې اروماتو د ټینګو ښوری تیزابو د مخلوط (دنیترین تیزابو Nitrier) په واسطه نایتریشن Nitration کیږي. لاکن دود کوونکی ښوري تیزاب (چې 12٪ - 6 NO_2 لری) ، نیترونیم تیترا فلور بورات $[\overset{\oplus}{N}O_2]\overset{\ominus}{B}F_4$ او اسیتیل نیترات $H_3CCOONO_2$هم د نایتریشن لپاره استعمالیږي.

1.10.2.نـایـتـروبـنـزیـن

د بنزین او ټینګو ښوري تیزابو او یا د نیترېر تیزابو (ټینګ $HNO_3+H_2SO_4$ ټینګ) د ګرمولو څخه اساسی مرکب نایتروبنزین (85٪) حاصلیږي.



Nitrobenzene

د نایتریشن معیار د NO_2Nitronium –Ion ده چې د نیترېر تیزابو څخه په لاندې ډول جوړیږي (Huges او Ingold,1946):

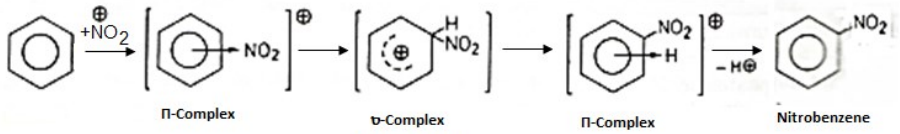
$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2\,HSO_4^{\ominus}$$

که نایتریشن د ټینګو ښوري تیزابو په واسطه تر سره شی نو د $[\overset{\oplus}{N}O_2]$ Nitronium–Ion په لاندې ډول حاصلیږي.

$$2\,HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_2O + NO_3^{\ominus}$$

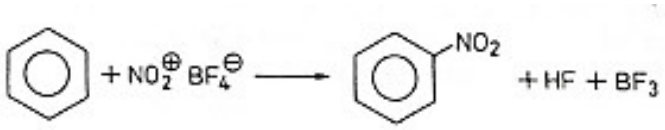
نایتریشن (Nitration) هم د هلوجنیشن او الکایلیشن په څیر الکتروفیلي تعویضي تعامل ده چې میخانکیت یې په لاندې ډول ده . لومړی $[\overset{\oplus}{N}O_2]$Nitronium –Ion الکتروفیل په اروماتیکي هسته نصب کیږي او π - Complex جوړیږي. کله چې No_2 دیوه مشخص کاربن سره د سګما(σ) اړیکه جوړه کړي نو د π - Complex په سګما σ - Complex (Carbenium-Ion) بدلیږي او اروماتیکي سیستم له منځه ځي.

د یوه پروتون په جداکیدو دوباره اروماتیکي سیستم منځ ته راځي او نایتروبنزین حاصلیږي.



Π-Complex σ-Complex (Carbenium Ion) Π-Complex Nitrobenzene

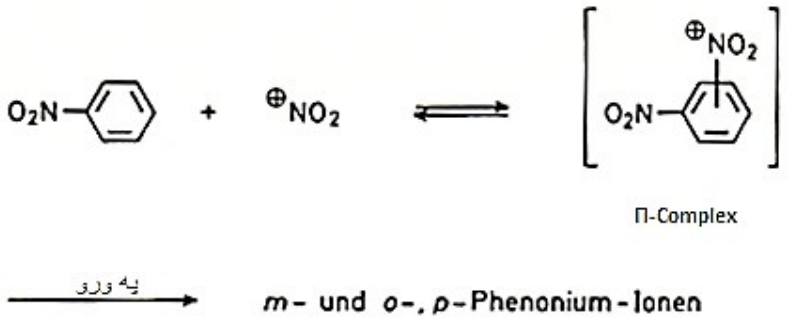
بنزین د نیترونیم تیترا فلور بورات په واسطه هم نایتریشن کیدلی شي.



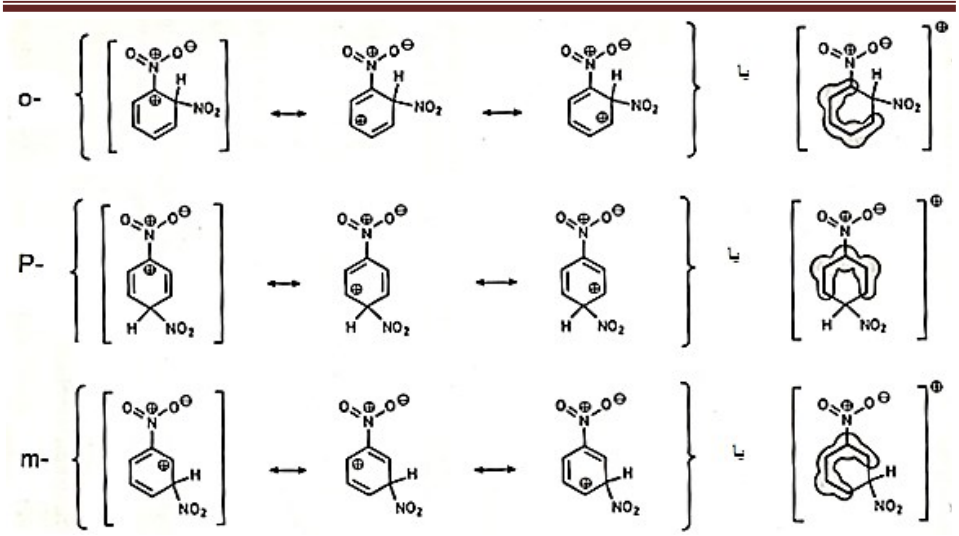
نایترو بنزین یوه زیړ رنګه مایع ده چې د سانتي ګیراد په 211^0 کې په ایشیدو راځي او د ترخو بادامو د تیلو په شان بوی لري ، په اوبو کې په ډیره کمه اندازه حلیږی ، لاکن د اوبو د بخار سره الوزی(فرار کوی) . د نایتروبنزین بخار زهری اثر لري.

2.10.2. د نایتروبنزین نایتریشن :

لکه چې د مخه وویل شول په نایتروبنزین کې د نایترو ګروپ د قوی منفي اندوکتیف ایفکت(I-Effect-) او منفي میزومیري ایفکت (M-Effect-) په لرلو سره الکتروني کثافت د بنزین په حلقه کې کموی. له همدې کبله د نایتروبنزین نایتریشن د بنزین نایتریشن په پرتله په مشکل تر سره کیږي. د یو شان شرایطو لاندې د نایتروبنزین نایتریشن (د میتا دای نیتروبنزین استحصال) د نبزین د نایتریشن (د نایترو بنزین استحصال) په پرتله نږدې لس زره واری په ورو اجرا کیږي. د دریمی نایترو ګروپ نصب کیدل د نبزین په حلقه کې په ډیره سختی د مشکلو شرایطو لاندې تر سره کیږي.(3)

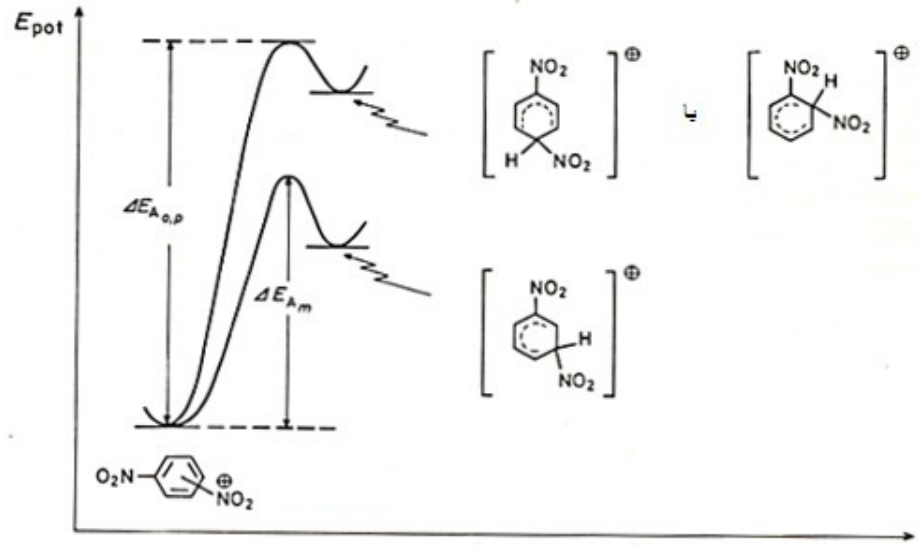


د تعامل سرعت او هم داچې د نایترو دوهمي ګروپ په کوم موقعیت کې ځای نیسی د Phenonium–Ion په جوړښت پوری اړه لري.



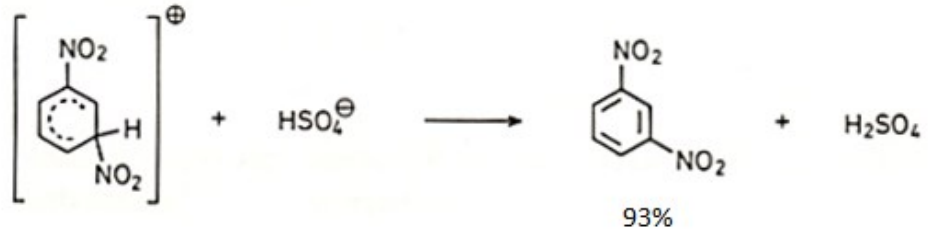
د (2.2.) شکل: د نایتروبنزین د نایتریشن د Phenonium – Ion دایزومیري ساختماني فورمولونه

د پورتنیو Phenonium – Ionen د ساختماني فورمولو څخه په ښه توګه څرګندیږي چې د اورتو او پارا - Phenonium – Ionen په قوس [ ] کښې نیول شوي ایزومیر کې دوه څنګ پر څنګ اتومونه مثبت چارج لري چې د Phenonium ایونو دبی ثباتی سبب ګرځی ، لاکن په m-Phenonium – Ion کې مثبت چارج په ښه ډول تقشیم شوئ ده او دوه څنګ پر څنګ اتومونه مثبت چارج نلری او د p - Phenonium – Ion ، o- په پرتله ډیر ثابت ده او د هغي د جوړیدو لپاره کمه انرژي پکار ده . همدا علت دئ چې د m-Phenonium – Ion جوړیدل د اورتو او پارا Phenonium – Ion په نسبت برتری لري.



د (3.2.) شکل: د نایتروبنزین په نایتریشن کې د Phenonium – Ion د ایزومیر جوړیدل

د نایترو بنزین د نایتریشن په اخیری مرحله کې د Phenonium – Ion څخه یو پروتون جدا کیږي او د دوباره اروماتیکي سیستم په مینځ ته راتلو سره 1,3 Dinitrobenzene (m-Dinitrobenzene) حاصلیږي.

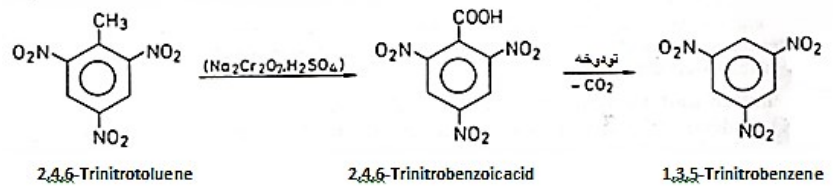


د 93٪ m-Dinitrobenzene ترڅنګ 6٪ O-Dinitrobenzene او 1٪ P-Dinitrobenzene هم لاس ته راځي. میتا –دای نایترو بنزین یوه زیړ رنګی ماده ده چې دویلی کیدو ټکی یې 90c° ده په اوبو کې نه حلیږی ، لاکن د اوبو د بخار سره فرار کوي.

3.10.2. 1,3,5 – تری نایتروبنزین (1,3,5-Trinitrobenzene) :

1, 3, 5- تری نایتروبنزین د بنزین د مستقیم نایتریشن څخه نه حاصلیږی. لاکن د 2,4,6- تری نایتروبنزویک اسید د دي کاربوکسیلیشن څخه لاس ته راوړل کیږي. 2, 4, 6- تری

نایتروبنزویک اسید د 2, 4, 6- تری نایتروتولوین د اکسیدیشن څخه د سوډیم دای کرومات او د ټینګو ګوګرو تیزابو په واسطه استحصالیږی (محاصله نږدي 45٪).

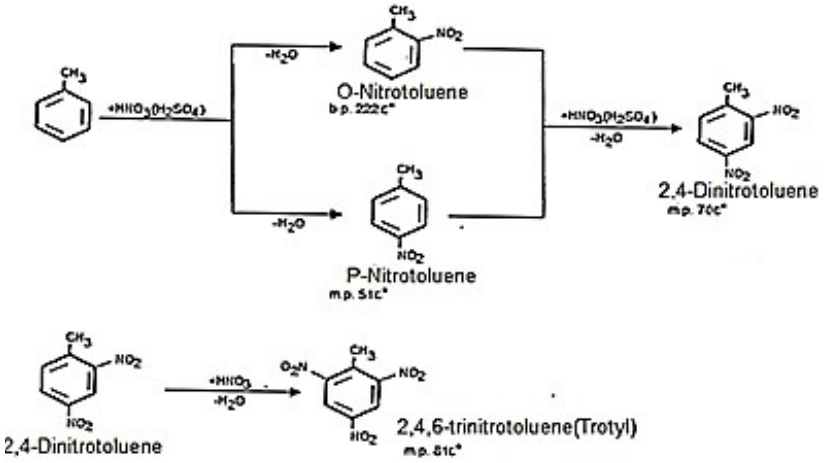


2,4,6-Trinitrotoluene 2,4,6-Trinitrobenzoicacid 1,3,5-Trinitrobenzene

د 1,3,5 –تری نایتروبنزین انفلاقی خاصیت د 2,4,6- تری نایتروتولوین په پرتله قوی ده، اما څرنګه چې په مشکل سره استحصالیږی نو لدې کبله د انفلاقی موادو په توګه ورڅخه کار نه اخیستل کیږي.

4.10.2. 2,4,6 – تری نایتروتولوین (2,4,6-Trinitrotoloene) :

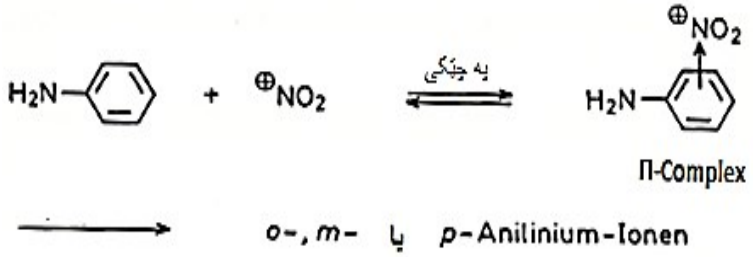
دبنزین په پرتله تولوین په آسانۍ نایتریشن کیږی. د تولوین د نایتریشن څخه د تودوخې په 0^0C کې 65٪ O- Nitrotoluene 30٪ P- Nitrotoluene او په کمه اندازه 5٪ m-Nitrotoluene حاصلیږي. اورتو- او پارا - نایتروتولوین د تدریجی تقطیر په واسطه جداکیږي چې د هغې د نایتریشن څخه لومړی 2,4- دای نایتروتولوین او بالآخره 2,4,6- تری نایتروتولوین لاس ته راځي چې د انفلاقي موادو په توګه چې د (Trotyl) اویا TNT په نوم یادیږي ورڅخه ګټه اخیستل کیږي.



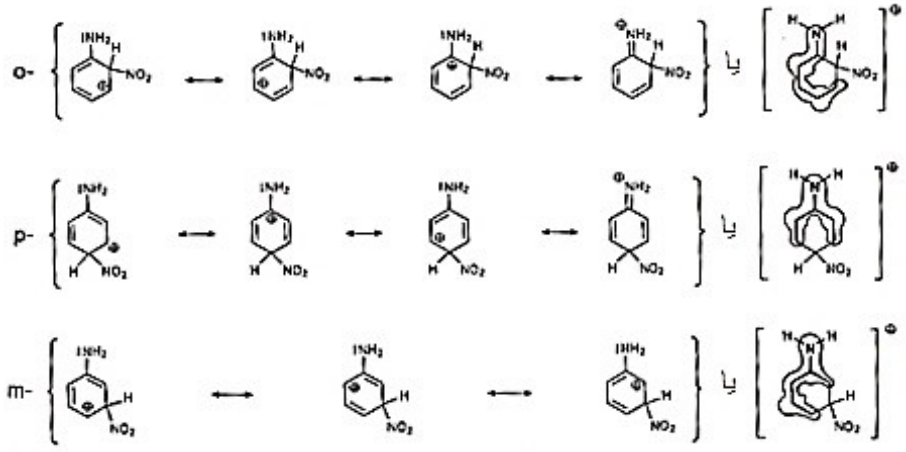
د تولوین د نایتریشن څخه د جانبی مرکب په توګه فینیل نایترومیتان $C_6H_5-CH_2-NO_2$ هم حاصلیږي.

5.10.2. د انیلین نایتریشن

په انیلین کې د امین ($-NH_2$) ګروپ د ضعیف منفي اندوکتیف ایفکت (I-Effect-) او قوی مثبت میزومیري ایفکت (M- Effect +) په لرلو سره د بنزین حلقه فعاله وي، داځکه چې په انیلین کې الکتروني کثافت د بنزین په پرتله زیات دئ. له همدې سببه په انیلین باندې د بنزین په پرتله د نیترونیم ایون ($\overset{\oplus}{N}o_2$ – Ion, Nitronium) الکتروفیل په آسانۍ نصب کیږی، لومړی π - Complex جوریږي چې وروسته دتعامل د سرعت په تعین کوونکی مرحله کې په o-، m- او یا P-Phenonium-Ionen باندې بدلیږي.

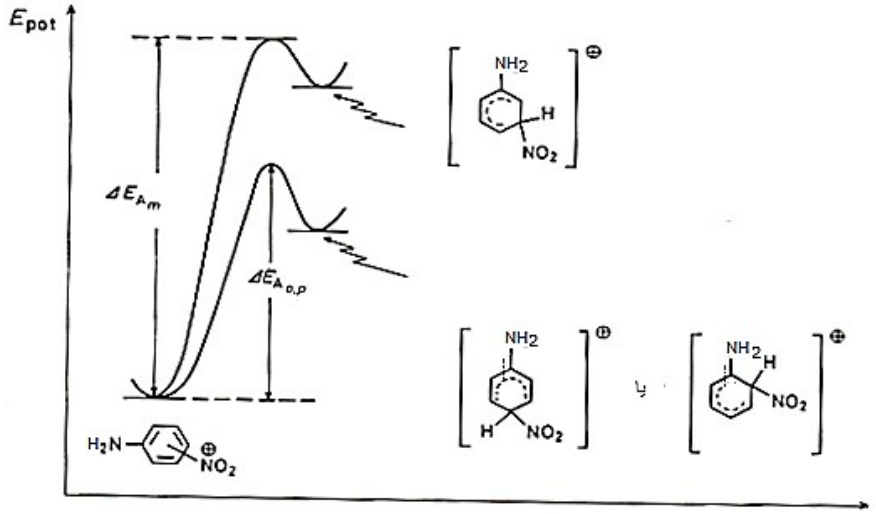


د انیلین د نایتریشن د Phenonium ایونو د ایزومیرو ساختماني فورمولونه په لاندې ډول دي:



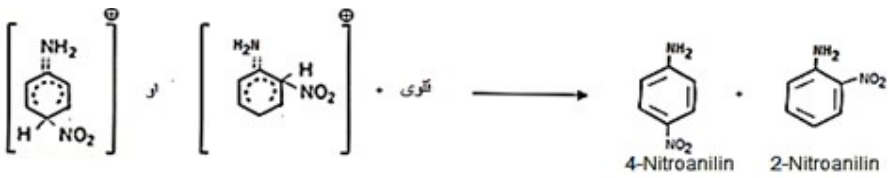
د(4.2) شکل : د انیلین د نایتریشن د Phenonium ایونو د ایزومیرو ساختمانی فورمولونه

د انیلین په نایتریشن کې د ایونو د ساختمان او انرژي دیاګرام څخه په ښه توګه څرګندیږي چې د اورتو او پارا O'P-Nitroanilinium ایونونه ثابت دي اودوي خپل مثبت چارج په ښه ډول تقسیم (دیلوکلایز) کولی شی او دامین ګروپ هم پکې برخه اخلي. همدا علت دئ چې د اورتو او پارا Nitroanilinium ایونو د جوړیدو لپاره د m-Nitroanilinium-Ion په پرتله کمه انرژي پکاریږي.



د(5.2.) شکل: د انیلین دنایتریشن د انرژي دیاګرام

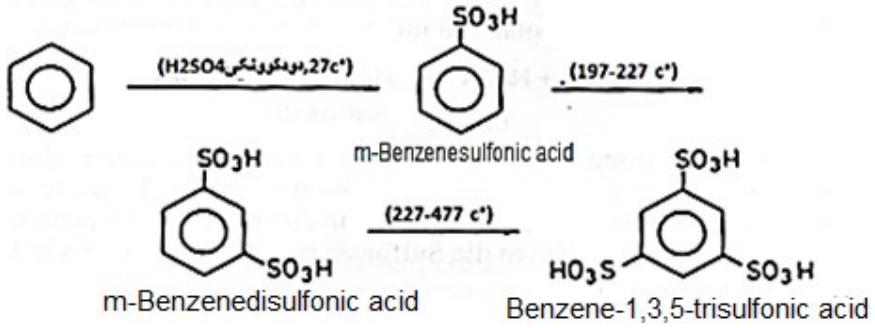
د انیلین دنایتریشن په اخیری مرحله کې د اورتو او پارا Nitroanilinium ایونو څخه یو پروتون جداکیږی او د دوباره اروماتیکی سیستم په مینځ ته راتلو سره اساسي مرکبات 4- Nitroanilin او 2- Nitroanilin حاصلیږي.



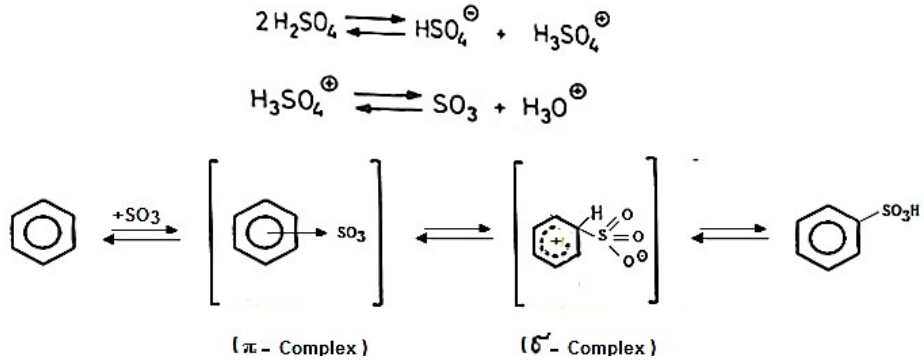
که د انیلین نایتریشن په تیزابی محلول کې ترسره شي نو پروتون د امین پر ګروپ نصب کیږي او د امونیم ګروپ جوړیږی چې د بنزین د حلقي د غیرفعالیدو سبب ګرځی چې د هغې په نتیجه کې د نایترو ګروپ د میتا (m) په موقعیت کې ځای نیسی.

11.2. سلفونیشن (Sulfonation)

د بنزین د سلفونیشن څخه د ټینګو (غلیظو) ګوګړو تیزابو او یا د دودکوونکی ګوګړو تیزابو (Oleum) په واسطه بنزین سلفونیک اسید او د تودوخې په لوړو درجو کې میتا – بنزین دای سلفونیک اسید او بنزین تری سلفونیک اسید حاصلیږي.



د سلفونیشن د تعامل میخانکیت هم نورو الکتروفیلي تعویضي تعاملاتوته ورته دی. د (Ingold) دکینیتکی تجاربو له مخې مونومیر سلفرتری اکسید(SO_3)د سلفونیشن د معیار په توګه دبنزین پرحلقه الکتروفیل نصب کیږي او π- Complex منځ ته راځی. د - πComplex څخه جوړشوئ د Betain په شان منځنی مرکب په بنزین سلفونیک اسید باندي بدلیږي.



اروماتیکي سلفونیک اسید بی رنګه ، کرستلی او قوي اوبه جذب کوونکي مواد دي چې په اوبو کې په آسانۍ حلیږي او په مکمله توګه په خپلو ایونو منفک کیږي.

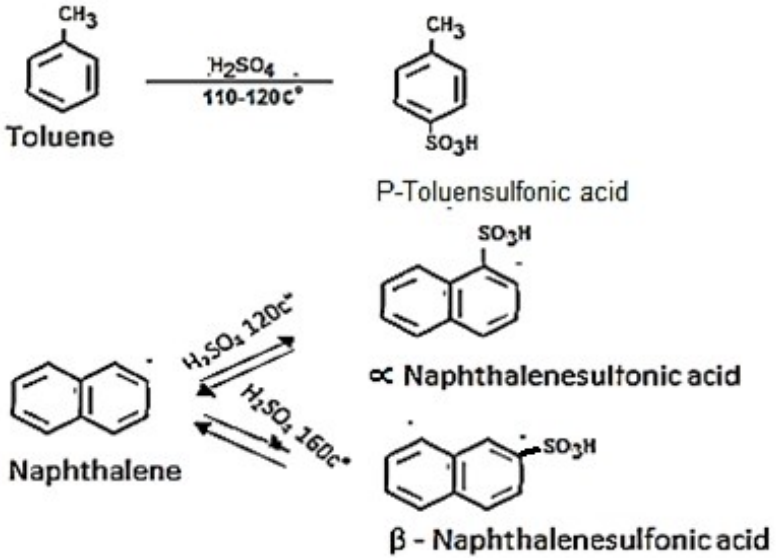
$$Ar-SO_3H + H_2O \rightarrow Ar-SO_3^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

د بنزین سلفونیک اسید تیزابیت (PKa=0.70) نږدې د ګوګړو د تیزابو په اندازه دئ، لاکن 2.4 – دای نایتروبنزین سلفونیک اسید د ګوګړو د تیزابو په پرتله قوی تیزابی خاصیت لري . څرنګه چې بی اوبو سلفونیک اسید په مشکل حاصلیږي نو له دې کبله د سوډیم کلورید د مشبوع محلول سره د سلفونات په څیر جدا کیږي.

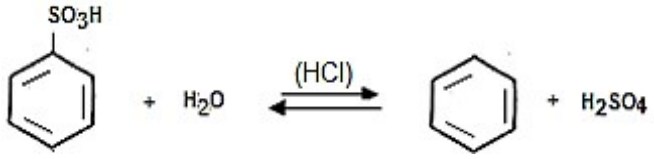
$$C_6H_5-SO_3H + NaCl \rightarrow C_6H_5-SO_3^{\ominus}Na^{\oplus} + HCl$$

Natriumbenzenesulfonat

د بنزین په څیر تولوین او نفتالین هم سلفونیشن کیدلی شی.



که بنزین سلفونیک اسید ته د مالګی د تیزابو د نري محلول سره $150\text{-}180^0C$ پوری تودوخه ورکړل شي نو د سلفونیل ګروپ ($-SO_3H$) د هایدروجن سره عوض کیږی (دي سلفونیشن Desulfonation) ، یعنی سلفونیشن د معینو شرایطو لاندې یو رجعی تعامل دی.



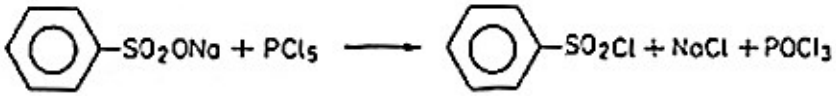
د اروماتیکي سلفونیک اسید مشتقات :

اروماتیکي سلفونیک اسید هم د کاربن تیزابو او الیفاتیکي سلفونیک اسید په څیر سلفونیل کلورید ، سلفونیک اسید ایستر ، سلفون امید او دغسې نور مرکبات جوړوي.

1.11.2. سلفونیل کلورید

1.1.11.2د سلفونیل کلورید استحصال:

a. د اروماتیکي سلفونیک اسید اویا د سودیم سلفونات د تعامل څخه د فاسفور پنتا کلورید سره ، د مثال په توګه:



Natriumbenzenesulfonat — Benzenesulfonylchlorid
m.p. 14,5c°

b. په تخنیک کې بنزین سلفونیل کلورید د بنزین د کلورسلفونیشن څخه د زیات مقدار کلورسلفونیک اسید په واسطه حاصلیږي. لومړی بنزین د SO_3 په واسطه سلفونیشن کیږي او بنزین سلفونیک اسید جوړیږي چې د کلورسلفونیک اسید سره بنزین سلفونیل کلورید جوړوي.

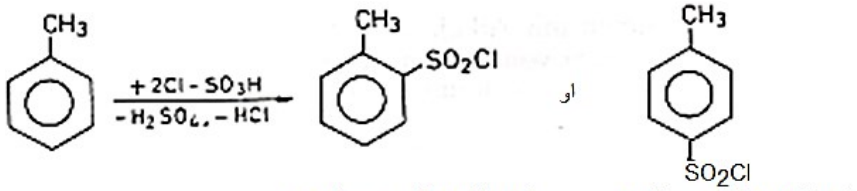
$$Cl\text{-}SO_3H \rightleftharpoons SO_3+HCl$$

$$C_6H_6+SO_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}OH$$

$$C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}OH+Cl\text{-}SO_3H \longrightarrow C_6H_5\text{-}SO_2Cl+H_2SO_4$$

Benzenesulfonylchlorid

د تولوین د کلورسلفونیشن څخه د اروتو –او پارا –تالوین سلفونیل کلورید مخلوط لاس ته راځي.

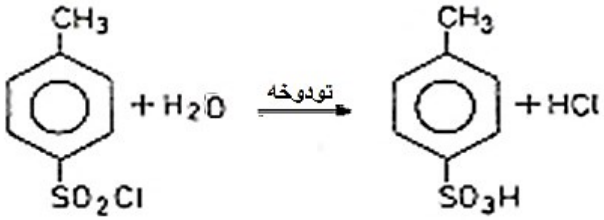


O-Toluenesulfonylchorid
m.p. 10c°

P-Toluenesulfonychlorid
m.p. 68c°

2.1.11.2.خواص :

د اروماتیکي سلفونیل کلورید د ایشیدو ټکئ (b.p.) د اړوند سلفونیک اسید په پرتله ټیټه ده او په ټیټ فشار کې د تقطیر او یا د کرستل کولو د عملیي (Umkristallisation) په واسطه پاکیږي. د اوبو سره په ورو تعامل کوي ، که چیرې د ډیر وخت لپاره تودوخه ورکړل شي نو په سلفونیک اسید بدلیږي د مثال په توګه:



Tosylchlorid

P-Toluenesulfonic acid
m.p. 160,5c°

د P-Toluenesulfonyl– ($H_3C\text{-}C_6H_5\text{-}So_2\text{-}$) بقیه د (Ts) Tosyl-Gruppe په نوم هم یادیږي او په ورته ډول Tscl=Tosylchlorid.

د اروماتیکی سلفونیل کلورید (Arensulfonylchlorid) د ارجاع کولو څخه Arensulfinicacid او یا تیوفینول Thiophenol حاصلیږی د مثال په ډول:

$$2\,C_6H_5-SO_2Cl \xrightarrow[-ZnCl_2]{+2\,Zn\ \text{ایتر}} (C_6H_5-SO_2)_2Zn \xrightarrow[-ZnCl_2]{+2\,HCl} 2\,C_6H_5-SO_2H$$

Benzenesulfinic acid

$$C_6H_5-SO_2Cl + 6\,H \xrightarrow{(LiAlH_4)} C_6H_5-SH + HCl + 2\,H_2O$$

Thiophenol

Arensulfinic acid غیرثابت مرکبات دي چې په هوا کې په آسانی په Arensulfonic acid اکسیدی کیږي.

تیوفینول بی رنګه، بدبویه او ذهري مایع ده چې په 170^0C کې په ایشیدو راځی او په هوا کې په آسانی په دای فینیل دای سلفید باندې اکسیدی کیږي.

$$2\,C_6H_5-SH + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow C_6H_5-S-S-C_6H_5 + H_2O$$

Diphenyldisufid

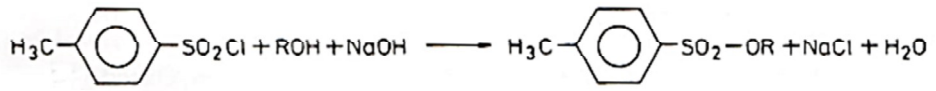
د فریدل -کرفت د تعامل په اساس بنزین سلفونیل کلورید د بنزین سره په دای فینیل سلفون باندې بدلیږي.

$$C_6H_5-SO_2-Cl + C_6H_6 \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5-SO_2-C_6H_5 + HCl$$

Diphenylsulfon
m.p. 128c°

2.11.2. سلفونیک اسید ایستر (Sulfonic acid ester):

اروماتیکي سلفونیل کلورید د الکولو او یا فینول سره د القلي د نری محلول او یا د پیریدین په موجودیت کې تعامل کوي او سلفونیک اسید ایستر حاصلیږي د مثال په توګه:



Tosylchlorid P-Toluenesulfonic acid ester

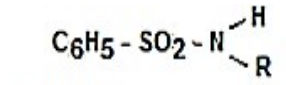
3.11.2. سلفون امید Sulfonamide (Sulfamide):

د سلفونیل کلورید او د امونیا د اوبلن محلول د تعامل څخه اروماتیکی سلفون امید (Arensulfonamide) لاس ته راځي د مثال په توګه:

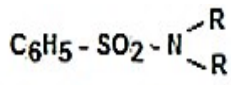
$$C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}Cl + {}_2NH3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + NH_4Cl$$

Benzenesulfonamid
m.p 151c°

همدارنګه اولی – او دوهمي امین د سلفونیل کلورید سره تعویضی بنزین سلفون امید جوړوي د مثال په ډول:



N-Alkyl-benzenesulfonamid
(په القلي کې حلیږي)



N,N-Dialkyl-benzenesulfonamid
(په القلي کې غیر منحل ده)

N - الکایل بنزین سلفون امید په القلي کې حلیږي او پر نایتروجن نصب شوئ هایدروجن د القلي د فلز په واسطه عوض کیږي. ددي طریقي پر اساس اولی او دوهمي امین دیوه اوبل څخه جدا کیږي.

12.2. لـنـډيـز :

الکتروفیلي تعویضي تعاملات د ارو ماتو له مشخصو او ځانګړو تعاملاتو څخه دي چې په هغې کې اروماتیکی سیستم چې د ریزونانس په واسطه ثابت دئ له منځه نه ځي. پدې تعاملاتو کې لومړی یو الکتروفیل د اروماتیکی حلقي د پای(π) الکترونو سره یوه ضعیفه (سسته) اړیکه جوړوی او د π-Komplex منځ ته راځي. د تعامل په دوهمه مرحله کې د غه الکتروفیل د اروماتیکی حلقې په یوه مشخص کاربن باندې نصب کیږی او Phenonium Ion – چې د زیګما – کامپلکس (σ-Komplex)په نوم هم یادیږی تولیدیږی . د اروماتیکی حلقي د دغه کاربن SP^2 هایبرد اوربیتال په SP^3هایبرد اوربیتال بدلیږی او د Phenonium-Ion مثبت چارج د حلقي د نورو کاربنو ترمنځ چې SP^2 هایبرد اوربیتال لری دیلوکلایزکیږی.

د تعامل په دریمه مرحله کې د Phenonium-Ion څخه یو پروتون جداکیږی اروماتیکي سیستم دوباره منځ ته راځي او پدې توګه الکتروفیلي تعویضي تعامل تر سره کیږی.

13.2. پوښتنې :

1. الکتروفیلي تعویضي تعاملات څه ډول تعاملات دي توضیح یې کړی.
2. د الکتروفیلي تعویضي تعامل ترځنګ ولي جمعي تعامل نه تر سره کیږی ، علت یې څه دی ؟
3. د Friedel–Crafts–Alkylation د تعامل میخانکیت د یوه مثال په واسطه واضح کړی.
4. د کوم تعامل له مخې کولی شو چې اسیتوفینون (Acetophenon) لاس ته راوړو ؟
5. رادیکالي تعویضي تعامل د کومو شرایطو لاندې تر سره کیږی د Toluene او کلورین رادیکالي تعامل څخه کوم مرکبات لاس ته راځي؟
6. ولې د الیل او بنزیل رادیکالو ثبات زیات دي ، تشریح یې کړی؟
7. د بنزین حلقي مستقیم هلوجنیشن د یوه مثال په واسطه توضیح کړی.
8. د کلوربنزین د کلورینیشن څخه کوم مرکبات لاس ته راځي ؟
9. ولې د اروماتیکي هایدروکاربنو مستقیم ایودینیشن نه ترسره کیږی، علت یې څه دی ؟
10. څنګه کولی شو چې ایودبنزین او فلوربنزین لاس ته راوړو ؟
11. د بنزین په حلقه کې د دوهمي الکتروفیلي معوضي نصب کیدل د اولي معوضي په کومو خواصو پوره اړه لري، توضیح یې کړي ؟
12. اندوکتیف ایفکت (Inductive-Effect) تعریف کړی؟
13. میزومیری ایفکت (Mesomerie- Effect) کوم وخت مینځ ته راځي د یوه مثال په واسطه یې واضیح کړی؟
14. کومي اولی معوضي د بنزین حلقي الکتروني کثافت زیاتوی اوکومي اولی معوضي د بنزین حلقي الکتروني کثافت کموی، توضیح یې کړی؟
15. که اولی معوضه د بنزین حلقي الکتروني کثافت زیات کړي دوهمه معوضه په زیاته اندازه د اولی معوضي په کوم موقعیت کې نصب کیږی ؟
16. که چیری نایتروبنزین نایتریشن کړود نایترو دوهمي ګروپ په کوم موقعیت کې ځای نیسی او ولې ؟

17. د 2,4,6-Trinitrotoluene (Trotyl) د استحصال طریقه ولیکی ؟

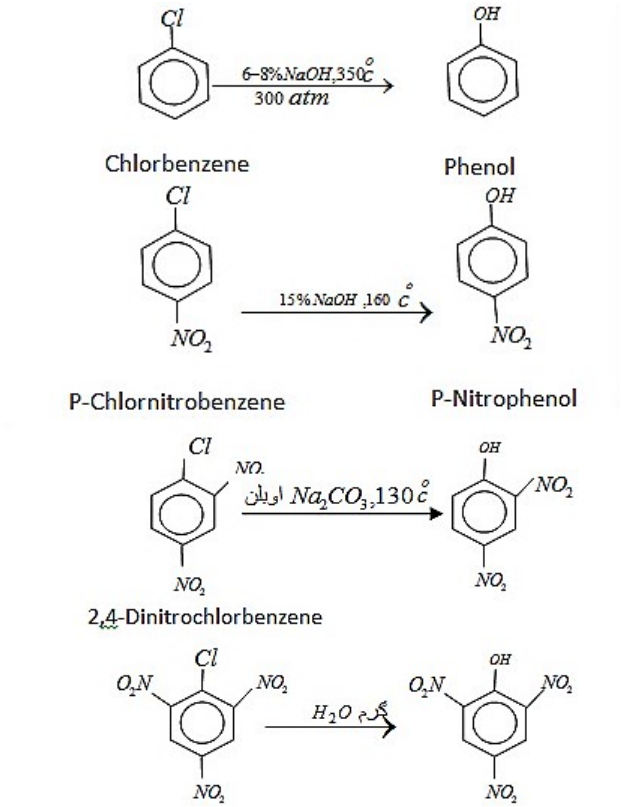
18. انیلین او نایتروبنزین څه ډول میزومیري ایفکت لري د هغوی میزومیري سرحدی فورمولونه رسم کړی ؟

دریم فصل

اروماتیکی نکلیوفیلی تعویضی تعاملات Nucleophilic Aromatic substitution

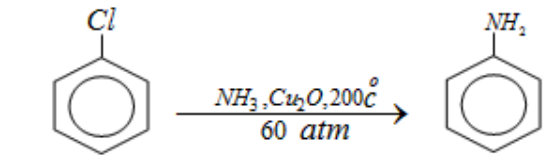
3.سریزه :

اریل هلوجنید دنکلیوفیلی معیارولکه $NH_3, \overset{\ominus}{O}R, \overset{\ominus}{O}H$ او $\overset{\ominus}{C}N$ په مقابل کښې کم فعالیت څرګندوی.له همدي کبله نکلیوفیلی اروماتیکی تعویض د مرکباتو د سنتیز لپاره د نکلیوفیلی الیفاتیکی تعویض او الکتروفیلی اروماتیکی تعویض په پرتله لږ اهمیت لری. سره لدې هم که داروماتیکی حلقې په مشخصو موقعیتو کښې ځینې خاص موعضي وجود ولری نو د اریل هلوجنید د هلوجن د فعالیدو سبب ګرځی د مثال په توګه کلوربنزین د تودوخی په $350c^{\circ}$ اودفشار لاندې دسودیم هایدرواکساید داو بلن محلول سره په فینول بدلیږی.که کلورین ته د پارا او اورتو په موقعیت کښی د نا یترو NO2-ګروپ وجودولري نو دکلورین فعالیت زیاتوی اودتعامل پرسرعت ډیراثر اچوی دمثال په توګه P- Chlornitrobenzeد تودوخې په $160^{0}C$کښی دسودیم هایدرواکساید او بلن محلول سره په Nitrophenol اوړي(8).



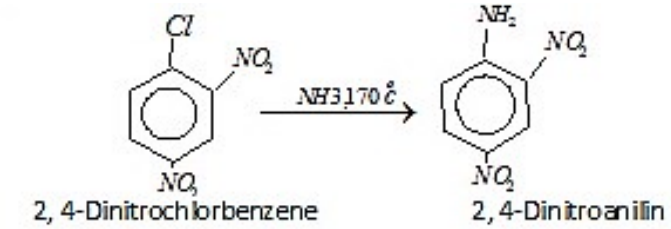
2,4,6-Trinitrochorbenzene 2,4,6-Trinitrophenol (Picricacid)

ددې پرخلاف که د نايترو ګروپ کلورين ته د ميتا (m) موقعيت کښې واقع وي نو په عمل کښې د تعامل پر سرعت کومه اغيزه نه کوي. 2,4-Dinitrophenol د 2,4-Dinitrochlorbenzen اود ګرم سوديم کاربونات او بلن محلول څخه حاصليږي. که 2,4,6-Trinitrochlorbenzen د اوبو سره يو ځای شي نو په اړوند فينول بدليږي. په ورته توګه نوره نکليوفيلی معيارونه لکه امونيا اويا سوديم ميتانولات هم په ډير مشکل دسختو شرايطو لاندې دکلوربنزين اويا بروم بنزين سره تعامل کولی شي د مثال په توګه.

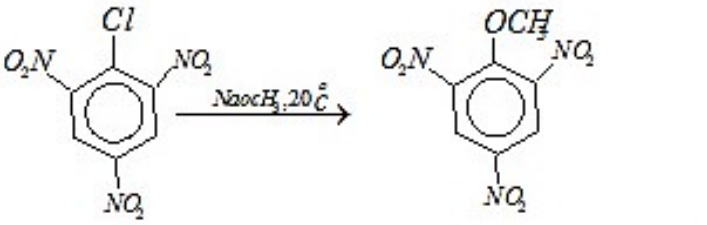


Chlorbenzenene Anilin

که چیری د بنزین حلقه کښې کلورین ته د پارا او اورتو موقعیتو کښې د نایترو یو ګروپ او یا په نبه ډول دوه یا درې د نایترو ګروپونه موجود وي نو تعامل په ډیره اسانۍ اجراکیږي.



2, 4-Dinitrochlorbenzene 2, 4-Dinitroanilin



2, 4, 6-Trinitrochlorbenzene 2, 4, 6-Trinitroanisol

د نایترو ګروپ په څیر د $-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ ، $-SO_3H$ ، $-COOH$ ، $-CHO$ ، $-CN$ ، $-COR$ ګروپونه هم که هلوجن ته د اورتو اویا پارا موقعیت ولري نو د هلوجن فعالیت زیاتیږي په عمومي توګه ټول الکترون رانیوونکي (Electron acceptor) ګروپونه چې په الکتروفیلی تعویضی تعامل کښی دغیر فعالیدو سبب ګرځي اود تعامل سرعت کموی اودوهمه معوضه د میتا (m) په موقعیت کښی نصب کوی؛ په نکلیوفیلي تعویضی تعامل کښې د تعامل سرعت زیاتوی او د هلوجن دفعالیدو سبب ګرځي.

ددې پرخلاف الکترون ورکوونکي (Electron donatur) ګروپونه ددې سبب ګرځي چې الکترو فیلی تعویضی تعاملات په ښه توګه ترسره شي، لاکن دنکلیوفیلی تعویضی تعاملاتو مخنیوی کوی.

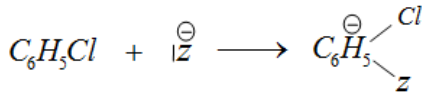
په اروماتو کې د نکلیوفیلی تعویضی تعاملاتو میخانکیت په دوه ډوله ده:

1. بی مالیکولار تعویضی میخانکیت (Bimolecular Substitution Mechanism)
2. حذفی جمعی میخانکیت (Elimination Addition Mechanism)

ددی لپاره چې پورتني فکتورونه په ښه توګه تو ضیح شي نودنکلیوفیلی اروماتیکی تعویض میخانکیت ترڅیړنې لاندې نیسو:

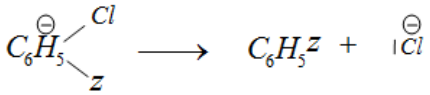
1.3. بی مالیکولار تعویضی میخانکیت (Bimolecular Substitution Mechanism):

په اروماتو کښې د نکلیوفیلی تعویض بی مالیکولار تعویضی میخانکیت په لاندې ډول دئ.



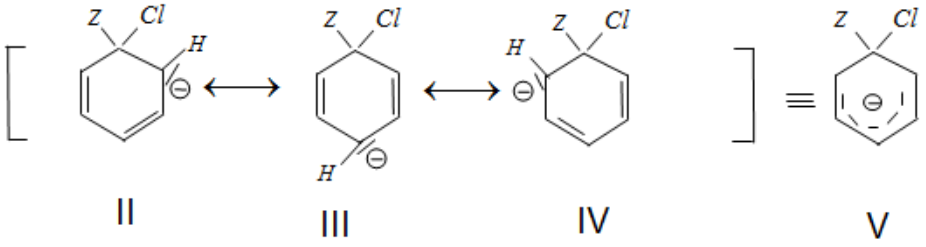
(1) په ورو

I



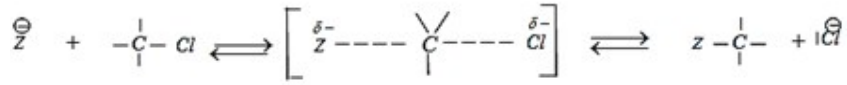
(2) په چټکی

پورتنۍ تعامل په دوو مرحلو کښې اجرا کیږی. لومړی نکلیوفیلی معیار دبنزین پر حلقه نصب کیږی او کرب انیون (Carbanion) منځ ته راځي. په دوهمه مرحله کښې د کرب انیون څخه د هلوجن انیون جدا کیږي او اخیری محا صله لاس ته راځي منځنۍ Carbanion (I) د II ، III ، او IV میزومیری ساختمانو یو ریزونانس هیبرید Resonanzhybrid ده چې زیاتره دیوه میزومیری ساختمان (V) په واسطه ښودل کیږي

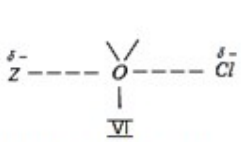


II III IV V

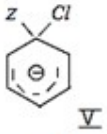
په نکلیوفیلی الیفاتیکی تعویضی تعاملاتو (SN^2) کښې منځنی مرحله دانتقالی (عبوری) حالت (Transition state) په نوم یادیږی چې په هغې کښې کاربن هم د نکلیوفیلی معیار او هم د خارجشوی ګروپ سره وصل وي. د انتقالی حالت ساختمان (VI) چې په هغې کښې کاربن د پنځواتومو سره اړیکی لری غیر ثابت ده . په عمومي توګه نکلیوفیلی الیفاتیکی تعویضی تعامل (SN^2) په لاندې ډول ده ، چې په یو مرحله کښې اجرا کیږي.



Transition state



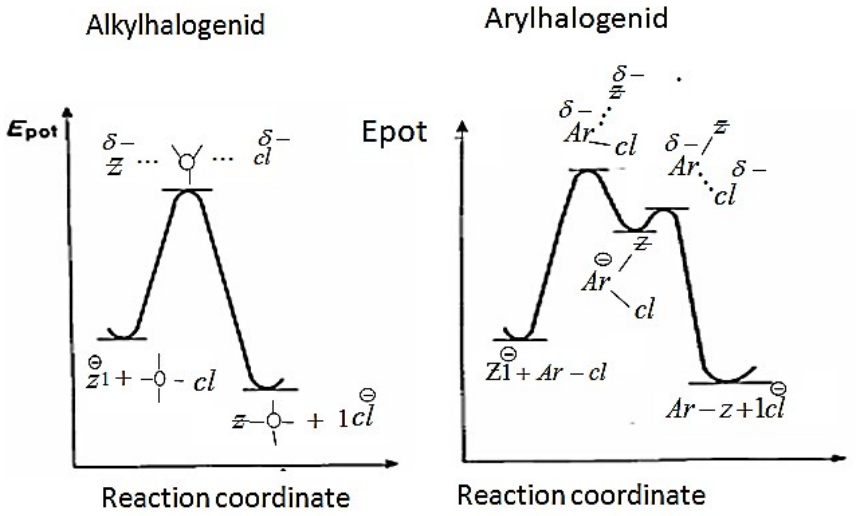
VI



V

Aliphatic SN^2- Reaction	Aro matic Substitution
C pentavalent	C tetraeder
Transition State	Intermediate منځنی محاصله

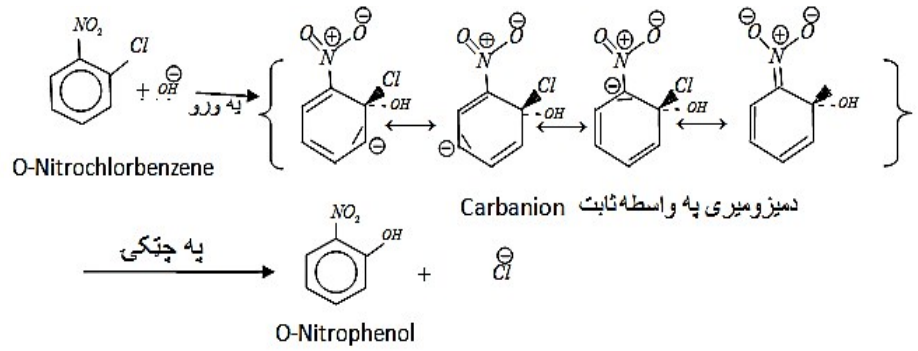
د الیفاتیکی SN^2 تعامل پر خلاف په نکلیو فیلی اروماتیکی تعویض کښې منځنی محاصله یو حقیقی مرکب دئ چې کاربن ئې د تیترائیدر ساختمان لري او منفي چارج په ټوله حلقه کښې ویشل کیږی او نسبی ثابت ده .د الیفاتیکی SN^2 او نکلیوفیلی اروماتیکی تعویض دانرژي دیاګرام په لاندې توګه دي.



د(1.3.) شکل :

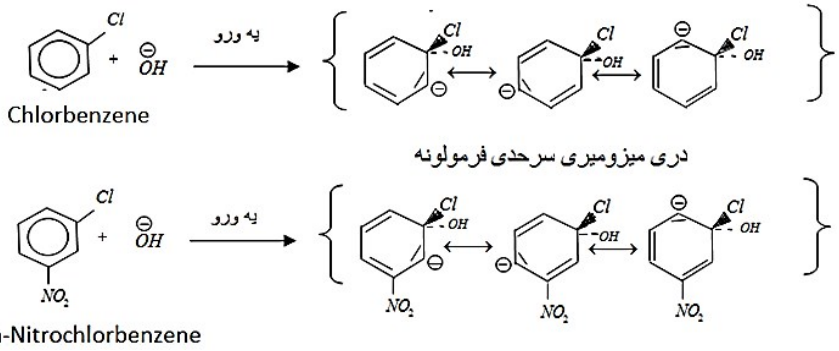
انرژی دیاګرام: نکلیوفیلی اروماتیکی تعویضی تعامل انرژی دیاګرام نکلیوفیلی الیفاتیکی (SN^2)تعامل

که هلوجن ته د اورتو(O) اویا پارا(P)په موقعیت کښې الکترون رانیوونکئ (Electron acceptur) ګروپ لکه نایترو NO_2- واقع وي نو د هلوجن ارومات نکلیوفیلی تعویضی تعامل د یوه نکلیوفیلی معیار سره د ملایمو ،اسانو شرایطو لاندې تر سره کیدلی شی او د $SN Ar^2$په توګه ښودل کیږي. ددې تعاملاتو دښه پوهیدو لپاره لاندې مثال په پام کښی نیسو.



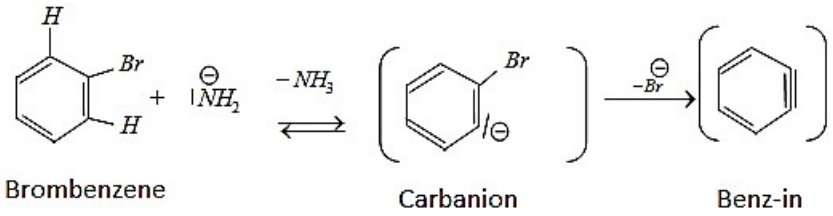
په پورتني تعامل کښې لومړی مرحله چې Carbanion منځ ته راځي په ډیر ورو اجراکیږی اود تعامل د سرعت تعین کوونکې مرحله ده. دکرب انیون د جوړیدو لپاره هم اروماتیکی مرکب او هم نکلیوفیلی معیار ($\overset{\ominus}{O}H$) په تعامل کښې برخه اخلي نو له همدې کبله د بی مالیکولار تعویضی تعامل ($Sn\ Ar^2$)په توګه ښودل کیږي. د اورتو (O)- او p- Nitrochlorbenzene څخه حاصل شوی Carbanion ډیر ثابت دئ دا ځکه چې دهغې منفي چارج د میزومیری په واسطه پرزیاتو اتومو دیلو کلایز کیږی او پدی توګه منفي چارج په ښه ډول ویشل کیږی .د نایتروجن اتوم هم په میزومیری کښې برخه اخلي او د میزومیری څلور سرحدې فورمولونه لیکلئ شو.

د Chlorbenzene او m-Nitrochlorbenzene د Carbanion لپاره یوائې دری میزومیری سرحدې فورمولونه منځ ته راځي.



2.3. حذفي – جمعي میخانکیت **Elimination-Addition Mechanism** : لکه چې مونږ داریل هلوجنید دبی مالیکولارتعویضی میخانکیت کښې ولیدل چې الکترون رانیوونکې (Electron acceptor) ګروپونه د نکلیوفیلی تعویض په اجراکولو کښې کمک کوی. که چیری اروماتیکی حلقه الکترون رانیوونکې ګروپونه ونلری نو دیوی قوی قلوی په واسطه نکلیوفیلی تعو یض تر سره کیدلی شي . پدې حالت کشي نکلیوفیلی تعویض د بی مالیکولار میخانکیت (Bimolecular Mechanism)نلری ، بلکه د Arin (دبنزین په خاص حالت کښې Benz in) میخانکیت (Elimination – Addition Mechanism) پر اساس اجرا کیږي. بروم بنزین دیوی قوی قلوی لکه سودیم امیدسره دمایع امونیاپه محلول کښې دElimination-Addition Mechanismپر اساس په

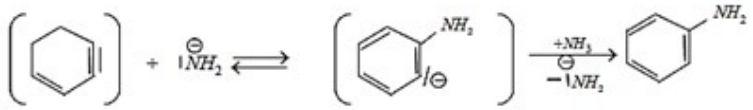
انيلين بدليږي.تعامل په دوو محلو کښې تر سره کيږي.په لومړی مرحله کښې چې سرعت تعين کوونکې مرحله ده د Amid ايون په واسطه هلوجن ته د اروتو په موقعيت کښې واقع هايدروجن دپروتون په شکل جدا کيږي او Carbanion جوړيږی . دکرب انيون څخه دبرومين انيون په جداکيدو سره Benz-in (Dehydrobenzene) منځ ته راځي (Elimination).



Brombenzene Carbanion Benz-in

(Arin)

په دوهمه مرحله کښې چې په چټکی اجرا کيږی، د Amid ايون د Arin سره جمعی تعامل (Addition) کوي او انيلين حاصليږي.

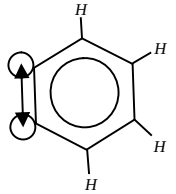


Arin Carbanion Anilin

3.3. د benz-in جوړښت:

Cyclooctinکوچنی cycloalkinدئ چې يو څه ثابت دئ.

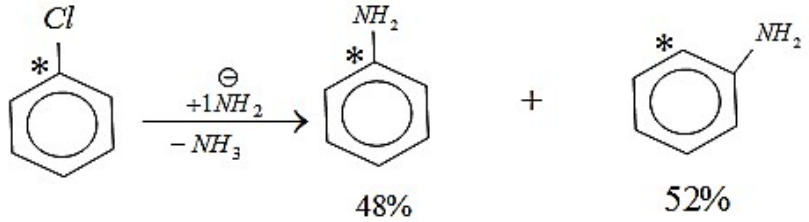
Benz-in (Dehydrobenzene) منځنی محاصله ده چې ډير فعال (غير ثابت) دئ او دهغې دري ګونه اړيکه د Alkin دمعمولی خطی دری ګونې اړيکې او ساختمان څخه توپير لري . په Benz-in کښې دريمه اړيکه ددوو څنګ پر څنګ کاربن اتومو د sp^2 هايبريد اربتالو له څنګ (اړخيز) تداخل (overlapping) په نتيجه کښې منځ ته راځي. دغه اړخيز تداخل ډير اغيزمن نده او نوی جوړه شوی اړيکه ضعيفه وي. له همدې کبله Benz-in يو ډير فعال(غير ثابت) مالیکول دئ (1).



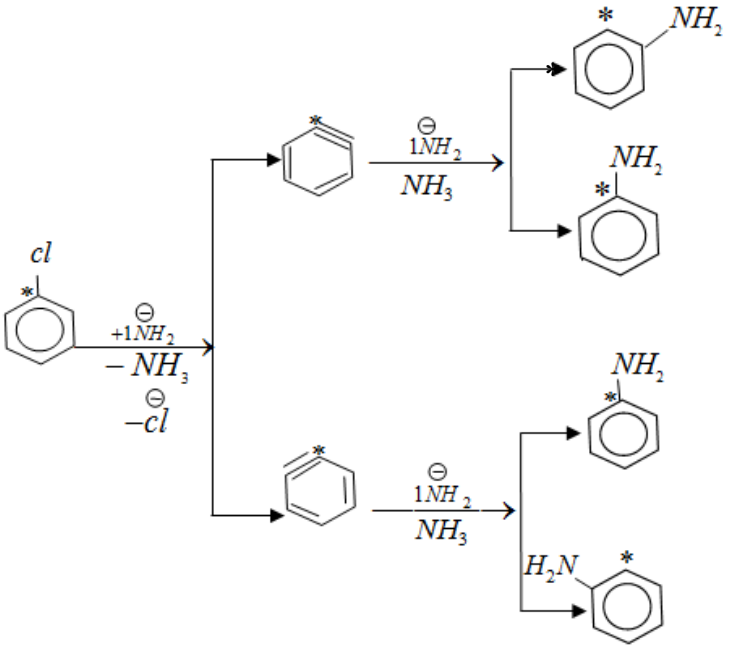
د Benz-in په مالیکول کې د π اړیکه چې د sp^2 هایبرید اربتالوداړخیز تداخل څخه منځ ته راځي داروماتیکی π الکترونی وریځو د سطحی څخه خارج واقع ده او د هغوی سره په دوه اړخیزه اغیزه (عمل او عکس العمل) کښې نه راځي چې د مالیکول د ثبات سبب وګرځي.
داچې Arine دیومنځنې غیر ثابت مالیکول په څیر منځ ته راځي، دیوه قوی Dienoephil په توګه د Diels-Alder تعاملاتو په واسطه په ثبوت رسیدلی شي.

4.3. د Arin دمیخانکیت یو بل عملي ثبوت:

نشاني شوئ Chlorbenzene چې په هغې کښې کلورین د ^{14}C سره وصل وي دامونیا په محلول کښې دپوتاشیم امید سره تعامل ورکول کیږي. دتعامل په نتیجه کښې ٪48 هغه انیلین چې دامین ($-NH_2$) ګروپ د ^{14}C (C-1) او ٪52 هغه انلین چې دامین ګروپ د C-2 سره وصل وي، حاصلیږي.

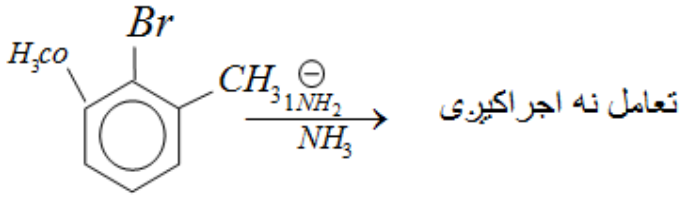


په Benz in کښې نشاني شوی کاربن او دهغې تر څنګ د کاربن اتومونه یو شان دي، هم په نشاني شوی کاربن(C-1) او هم په C-2 نصب کیدلی شي. دتیوری له نظره دحاصل شوو انیلین تناسب باید 50:50 وای. څرنګه چه د کنیتکی Isotopie-Effect په نتیجه کښې دتعامل سرعت په ^{14}C باندې لږ څه کم ده، نو له همدې کبله هغه انیلین چه د $-NH_2$ ګروپ نشاني شوی کاربن (C-1) سره وصل دئ، لږ څه کم حاصلیږي.

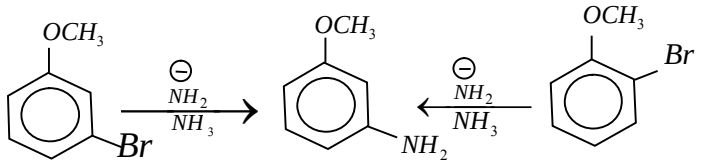


* : نشاني شوی کاربن ^{14}C

هغه مرکبات چې هلوجن ته د Ortho په موقیعت کې دوی معوضی ولري تعامل نشی کولی. دمثال په توګه د 2- Brom-3-methylanisol . ددي علت دادئ چې دغه اریل هلوجنید داورتو په موقیعت کښې هایدروجن نلری نو له همدې کبله Arin (Benz-in) نشی جوړیدلی.

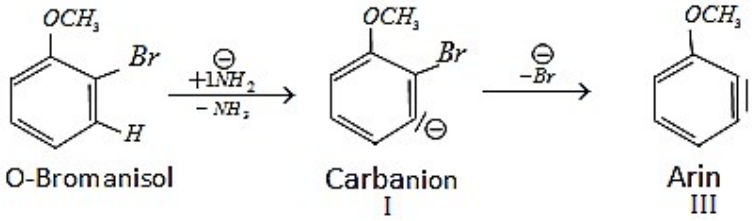


د Arin میخانیکیت دښه پوهیدلو لپاره لاندې مثال په پام کښې نیسو:
د m-Bromanisol او o-Bromanisol څخه یوشان محاصله (m-Aminoanisol) m-Anisidin لاس ته راځي.

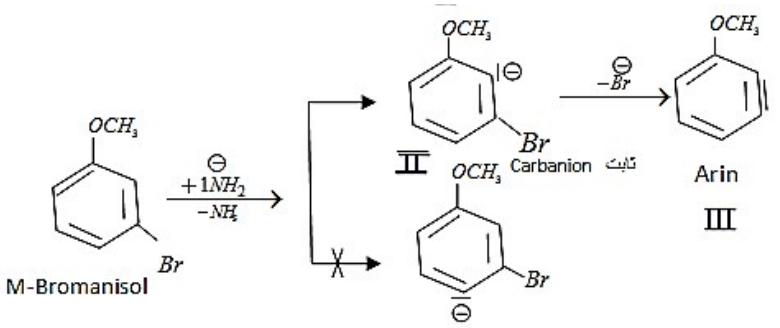


M-Bromanisol M-Anisidin O-Bromanisol

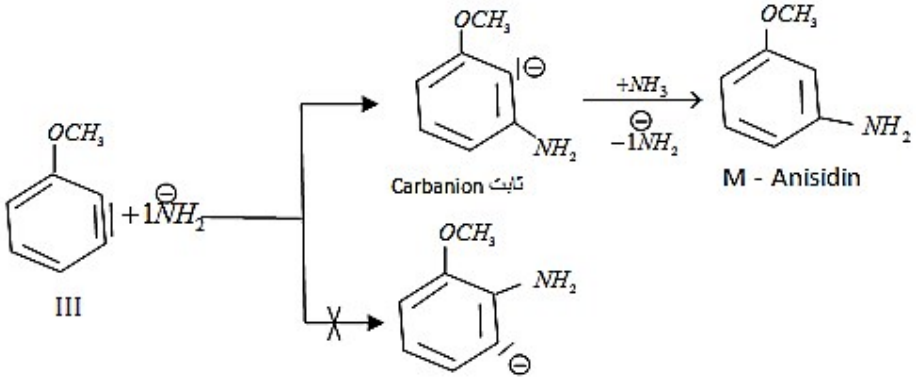
ددی علت دادئ چې ددواړو مرکباتو يعنې m-Bromanisol او o-Bromanisol په منځنۍ مرحله کښې يو شان Arin جوړيږي. ددې لپاره چې موږ دتعامل پر جهت د Elimination او Addition پر مرحلو پوه شو، ضروری ده چې دالکترون رانيوونکې Methoxy ګروپ اندوکتيف ايفکت په پام کښې ونيسو. څرنګه چې په Carbanion I او II کښې ناپيلی الکترونی جوړې دپای(π) الکتروني وريځو دسطحی څخه خارج دي، نو له همدې سببه دناپيلی الکتروني جوړو او د π الکتروني وريځو ترمنځ کوم ريزونانس (Resonanz) نشته. يواځې دميتوکسی ګروپ اندوکتيف ايفکت دسګما σ) اړيکو په واسطه اثر کولۍ شي O-Bromanisol دخپل ساختمان په نتيجه کښې يواځې د Arinmolecul III جوړوی. د m-brominosol څخه هم د Arinmolecul III حاصليږی، داځکه چې په لومړی مرحله کښې منفي چارج پر هغه کاربن منځ ته را ځي، چې يوه الکترون رانيونکې ګروپ ته نږدې واقع وي.



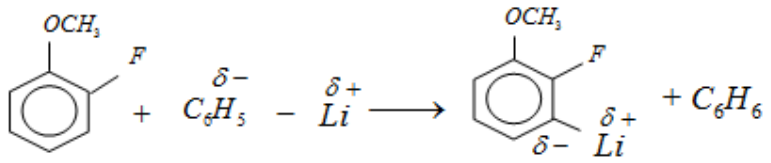
O-Bromanisol Carbanion I Arin III

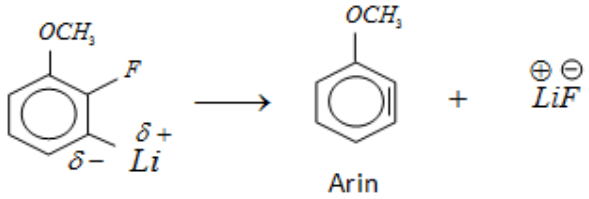


په دوهمه مرحله کښې د $\overset{\ominus}{N}H_2$ – جمعی تعامل (Addition) د Arin سره په لاندې ډول دئ:

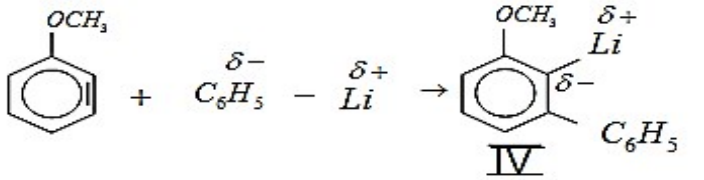


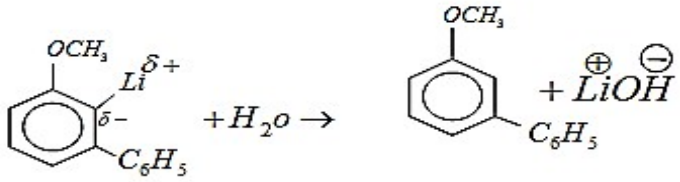
دليتيم عضوي مرکباتو په واسطه هم د Arin مالیکول جوړیدلی شي. د o-Flouranisol او Phenyllithium تعامل په پام کښې نیسو. لومړی د $C_6\overset{\ominus}{H}_5$ قلوی په واسطه یو پروتون جداکیږی او حاصل شوئ Carbanion دفلورین انیون دجداکیدو وروسته په Arin بدلیږي.





دفينيل ليتيم دنصب کيدو څخه په Arin باندې دليتيم عضوي مرکب IV حاصليږي. دغه سلسله تعاملات دامید انیون، امونیا او اریل هلوجنید تعاملاتو ته ورته دي. توپير يې په دې کښې دئ چې دلته د IV ليتيم عضوي مرکب په جوړيدو سره تعامل ختميږي، داځکه چې دتعامل ددوام لپاره يو قوي تيزاب ته ضرورت ده. دتعامل مخلوط ته او به ور اچول کيږي او په دې توګه دتعامل اخيري محاصله لاس ته راځي.





5.3. لنډيز:

اروماتيکي نکليوفيلي تعويضي تعاملات د اروماتيکي الکتروفيلي تعويضي تعاملاتو په پرتله د عضوي مرکباتو د سنتيزلپاره لږ اهميت لری سره لدې هم که د اروماتيکي حلقي په مشخصو موقعيتو کې ځينی خاص معوضی وجود ولری نو د اريل هلوجنيد د هلوجن د فعاليدو سبب ګرځی او د سوډيم هايدرو اکساييد د اوبلن محلول سره په فينول بدليږي.

په عمومي توګه ټول الکترون رانيوونکي (Electron acceptor) ګروپونه چې په الکتروفيلی تعويضي تعامل کې د غير فعاليدو سبب ګرځي او د تعامل سرعت کموی او دوهمه معوضه د ميتا (m) په موقعيت کې نصب کوی، په نکليوفيلي تعويضي تعامل کې د تعامل سرعت زياتوی او د هلوجن د فعاليدو سبب ګرځي. ددې پرخلاف الکترون ورکوونکې(Electron donator) ګروپونه ددي سبب ګرځي چې الکترو فيلي تعويضي تعاملات په ښه توګه ترسره ښې، لاکن د نکليوفيلي تعويضي تعاملاتو منځيوی کوی. د اروماتيکي نکليوفيلي تعويضي تعاملاتو ميخانکيت په دوه ډوله دی.

- بی مالیکولار تعويضي ميخانکيت(Bimoleculare Substitution Mechanism)
- حذفی- جمعي ميخانکيت(Elimination – Addition Mechanism)

6.3.پـوښتـنـې :

۱. په عمومی توګه اروماتیکي نکلیوفیلي تعویضي تعاملات څه ډول تعاملاتو ته ویل کیږی؟

۲. الکترون رانیوونکی ګروپونه د اروماتیکي نکلیوفیلي تعویضي تعاملاتو د تعامل پرسرعت څه اغیز لري، دیوه مثال په واسطه یې توضیح کړی؟

۳. الکترون ورکوونکی ګروپونه د اروماتیکي نکلیوفیلی تعویضي تعاملاتو د تعامل پرسرعت څه اغیزی لری، د یوه مثال په واسطه یې واضیح کړی؟

۴. بی مالیکولارتعویضي میخانکیت په څومرحلو کې ترسره کیږی، د تعامل میخانکیت یې ولیکی.

۵. په کوم حالت کې نکلیو فیلي تعویضي تعاملات د حذفی جمعي میخانکیت پر اساس ترسره کیږی، د تعامل میخانکیت یې ولیکی.

۶. د Benz-in د غیرثابت مالیکول دری ګونه اړیکه د Alkin د معمولی خطی دری ګونې اړیکې سره څه توپیر لری ؟

۷. څرنګه ثبوت کیدلی شی چې اروماتیکي نکلیوفیلي تعویضي تعامل د Arin میخانکیت (حذفی-جمعي میخانکیت) غوره کړیدی د یوه مثال په واسطه یې واضیح کړی.

څلورم فصل

فېنول (Phenole)

4. سرېزه :

ددغه سلسلې نوم دفېن (Phen) څخه چې دبنزين پخوانی نوم وه (Laurent,1837) مشتق شوی ده .په فينول کې دهايدروکسی (OH-)گروپ مستقيم دبنزين دحلقوی سره وصل وي د اروماتيکي هايدروکسی مرکباتوځينی خواص دالکولوسره توپيرلري داځکه چې دروماتيکی π–الکترونی سيستم د OH گروپ پرفعاليت اثرلري دمثال په توگه فينول دالکولو په پرتله قوی تيزابی خواص لري.

C_6H_5OH $Pk_a=10$ C_2H_5OH $Pk_a=17$

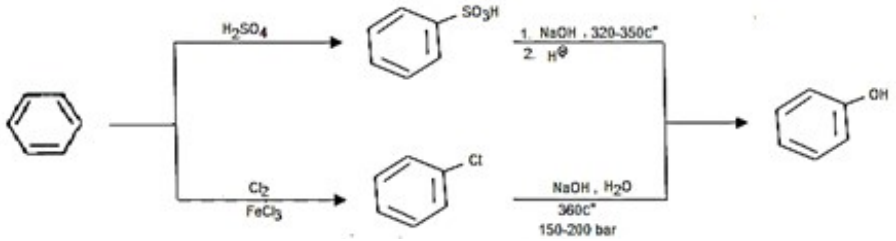
د OH– گروپ دشميرله مخې فينول په يوقيمته , دوه قيمته او دري قيمته فينولو باندي ويشل کيږي.

1.4 يوقيمته فينول

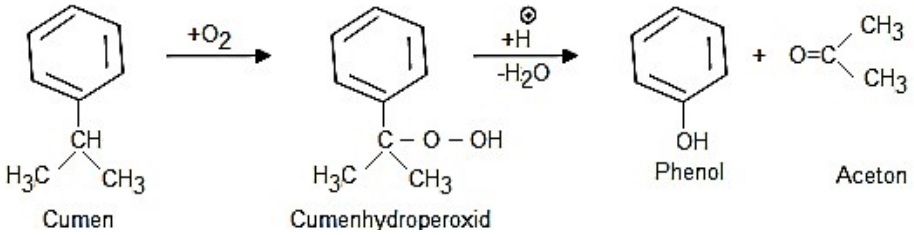
فينول (هايدروکسی بنزين) C_6H_5OH ددغه سلسلي اساسي مرکب شميرل کيږي چه اولين وار Runge په 1834 کې دډبروسکرودقيرځخه جدا کړ اگرچه زيات مقدارفينول تراوسه پوري ددډبروسکرودقيرځخه لاسته راوړل کيږي اما د فينول ورځنی ضرورت نه پوره کوي نولدي سببه په تخنيک کي فينول دنوروطريقو په اساس هم استحصاليږي(11).

1.1.4. دفينول استحصال

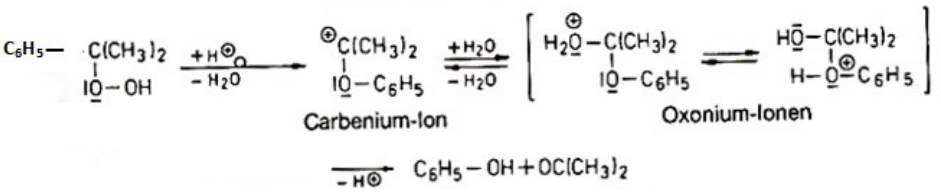
په تخنيک کې فينول دبنزين څخه حاصليږي. بنزين لومړی يا سلفونيشن کيږ ی يعنې دگوگړو دټينگوتيزابو سره په بنزين سلفونيک اسيد بدليږ ی چې ورسته دسوديم هايدرواکسيد سره دتودوخې په لوړه درجه کې سوډيم فينولات جوړيږی. دسوډيم فينولات څخه دتيزابو په واسطه فينول حاصلږي بنزين ياکلورينيشن کيږي اوتوليدشوي کلوربنزين دسوديم هايدرواکسيد داوبلن محلول سره دتودوخې په لوړه درجه اوفشارلاندې په فينول بدليږی.



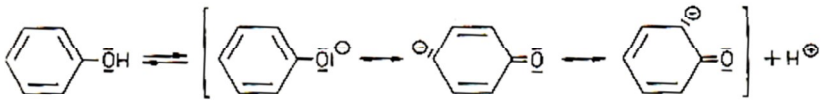
په اوسني وخت کی فينول زياتره د (Cumen (IsopropyIbenzene) څخه لاسته راوړل کيږی (HOCK 1945) . کومين لومړی دهواداکسيديشن په واسطه په کومين هايدروپراکسيد بدليږي چې دنريو تيزابو سره په فينول او اسيتون باندې جدا کيږي.



دپورتني تيزابي کتالستي تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دی. لومړی پروتون دکومين هايدروپراکسيد دهايدرواکسيد (OH -) پرگروپ نصب کيږی ديوه مالیکول اوبو جدا کيدوورسته داکسيجن اتوم Sextett الکتروني حالت نيسی او دفينيل گروپ دجوړه الکترونوسره دانيون په توگه داکسيجن اتوم ته چې الکترونی خلا لري انتقال کوي پرجوړ شوي Carbenium-ion يومالیکول اوبه نصب کيږي اود Oxonium مالگه جوړوی چې په فينول، اسيتون اوپروتون باندې تجزيه کيږي.



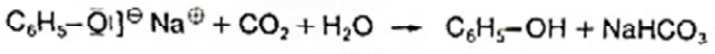
2.1.4. دفينول خواص: خالص فينول بی رنگه ستني ډوله کرستلي مواد دي چې مخصوص بوی لري اودويلي کيدو ټکه يې 41^0C ده، په هوا کې ضعيف سوررنگ نيسی په اوبو کې په کمه اندازه په الکولو او ايتر وکې په آسانی حاصليږي لکه چې دمخه وويل شول فينول دمشبوع اليفاتيکي الکولو په پرتله قوی تيزابي خاصيت لري ددي علت دادی چې داکسيجن اتوم يوه جوړه ناپيلی الکترونونه دفينولات انيون په ميزومیری کې شريک کيږي او منفي چارج دبنزين په حلقه کې ديلوکلايز کيږی چې دفينولات دانيون دثبات سبب گرځي.



فينول دالقلي په نري محلول کې فينولات جوړوي او حليږي.

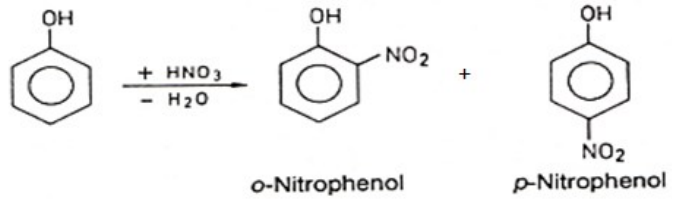


دفينولات دهايدروليزمحلول القلي خواص لري چې دهغې څخه دکاربن دای اکسايددتيريدو په واسطه دوباره فينول حاصليږي.

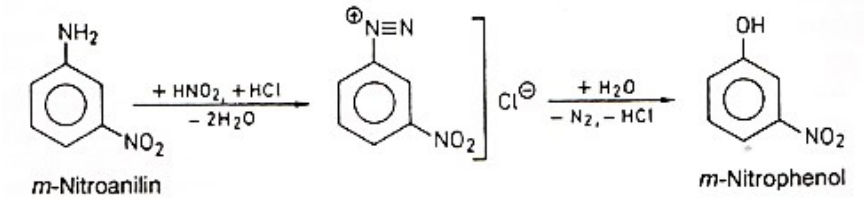


نايتروفينول (Nitrophenole) :

دفينول دنايتريشن څخه په عادي تودوخه کې دنبوری دنريوتيزابو په واسطه يومخلوط چې نږدي ٪ 35 O-Nitrophenole او ٪ 15 P-Nitrophenole لری لاسته راځي

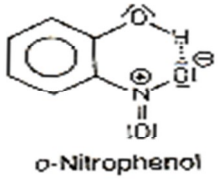


اورتو-نايتروفينول داوبودبخاردتقطير په واسطه دپارا –نايتروفينول څخه جداکيږي ميتا-نايتروفينول دميتا –نايتروانيلين ددای ازوتيشن (Diazotation) څخه حاصليږي لومړی ددای ازونيم مالګه جوړيږی چې داوبوسره دتودوخي په لوړه درجه کې په ميتا – نايتروفينول بدليږي.

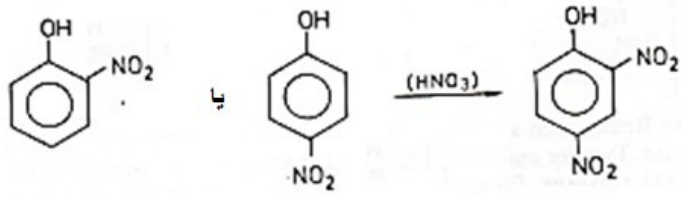


O-Nitrophenole زيړرنګي تخريش کوونکي ماده ده چې دويلی کيدوتکه يې 45^0C ده ميتا –او پارا- نايتروفينول بې رنګه مواد دي ميتا- نايتروفينول په 93^0C او پارا نايتروفينول په 114^0C کې ويلی کيږی اورتو –او پارا –نايتروفينول (Pka=7.15) دميتا –نايتروفينول (Pka =8.35) په پرتله قوي تيزابی خاصيت لري.

داورتو-نايتروفينول فزيکی خواص دميتا – اوپارا – نايتروفينول سره توپيرلري ددي علت دادی چې دهـــــايدروکســـــيل ګروپ دنايترو ګروپ داکســـــيجن دجوړه ناپـــــيلی الکـــترونوسره انترامالیکولار (Intramolecular) هايدروجنی اړيکي جوړوی چې داډول حلقي د Chelate په نـوم يادیږي.



دا ورتو-اوپارا-نایتروفینول اودښوری دټینګوتیزابو څخه(2.4- Dinitro-Phenol) لاسته راځي چې دویلی کیدو ټکی(m.p) یې 114^0C او Pka=4.02 ده(3).



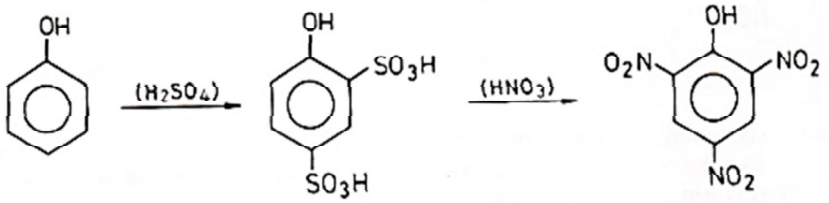
2,4-Dinitrophenol

2,4,6-Trinitrophenol (Picric acid).3.1.4:

پیکریک اسید د فینول دنایتریشن څخه دنیترېرتیزابو په واسطه په سختی سره حاصلیدلی شی داځکه چې یومقدارفینول د نایتریشن دمخه داکسیدیشن په واسطه تجزیه کیږي له همدې کبله په تخنیک کې لومړیله فینول څخه دګوګړوتیزابو سره

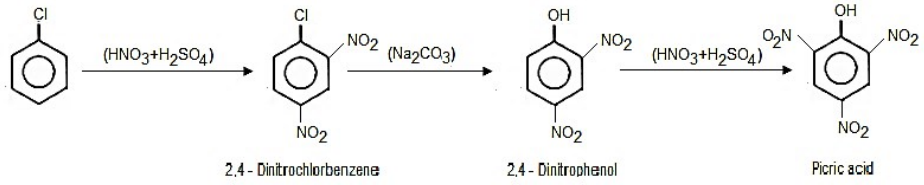
(4-Hydroxy-1.3-Benzenedisulfonic acid) Phenol-2.4-Disulfonic acid)

لاس ته راوړل کیږي اوورپسې دنایتریشن عملیه ترسره کیږي دنایتریشن دعملیی سره سم سلفوتیل ګروپ دنایتروپه ګروپ اوړي.



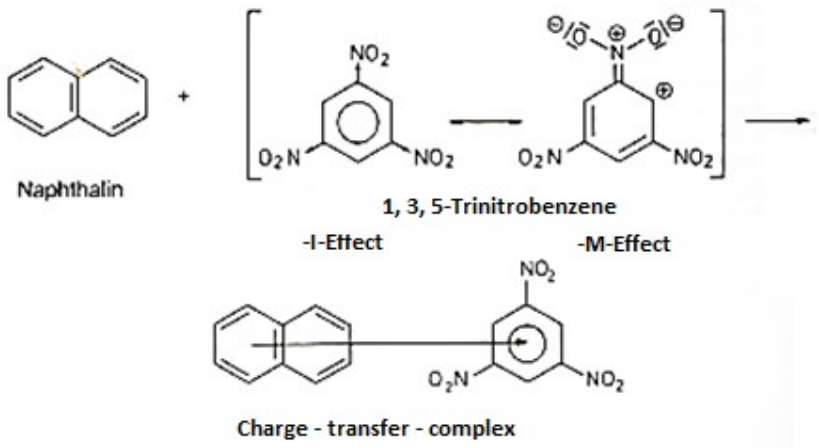
Phenol-2,4 – disulfonic acid Picric acid

دیوی بلی طریقې له مخې پیکریک اسیددکلوربنزین دنیترېرتیزابو(HNO3+H2SO4) سره 2.4 -دای نایتروکلوربنزین جوړوي چې دهغې دکلوراتوم په القلي محیط کې په آسانی سره دهایدروکسیل(HO-) په ګروپ عوض کیږي دحاصل شوی مرکب دنایتریشن څخه پیکریک اسیدلاسته راځي.



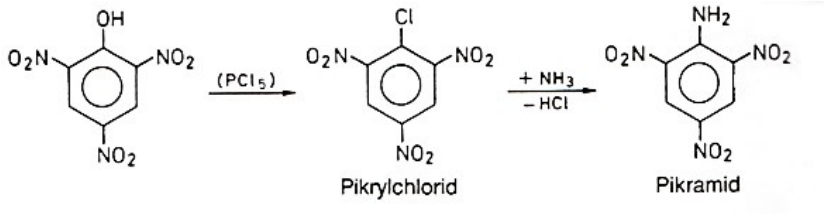
پیکریک اسیدنسبي قوي تیزابي خواص (Pka=1.02) اوتریخ حوند (تریخ =Pikros) لري چې په اوبو کې دپانوپه څیرزیړرنګي کرستل جوړوي او ذهری خاصیت لري پیکریک اسید اودهغې دامونیم مالګه دانفلاقی موادو په توګه استعمال کیږي. پیکریک اسید وعضوي قلوی سره زیاتره کرستلی پیکرات جوړوي چې په مشکل حلیږی همدا رنګه دمتراکم شوي اروماتیکي هایدروکاربنود مثال په توګه دنفتالین سره په مقداری توګه رنګه مرکبات جوړوي.

په ورته ډول 1.3.5 - Trinitrobenzene چې په هغه کې دبنزین حلقه دنایتروګروپ د I– او M-Effect– له شببه الکتروني خلا لري دنفتالین د π–الکتروني سیتم سره π- Complex جوړوي اوپه دې توګه تریوه حده دغه الکتروني خلا کمیږي دغه ډول π- Complex د Charge–transfer–complex په نوم یادیږي.



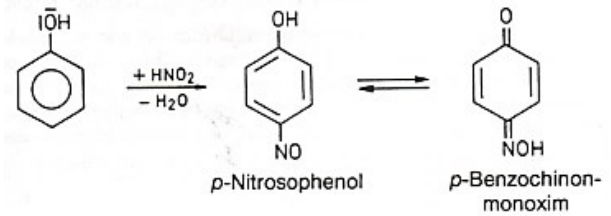
4.1.4. پيکريل کلويد(Picrylchlorid)

دپيکر يک اسيد اوفاسفورپنتاکلوريددتعامل څخه پيکريل کلوريدحاصليږي پيکريل کلوريددتيزابو دکلوريدپه څيرعمل کوي اودامونيا سره Pikramid جوړوي چې دويلي کيدوټکه(m.p) يې 190^0C ده.



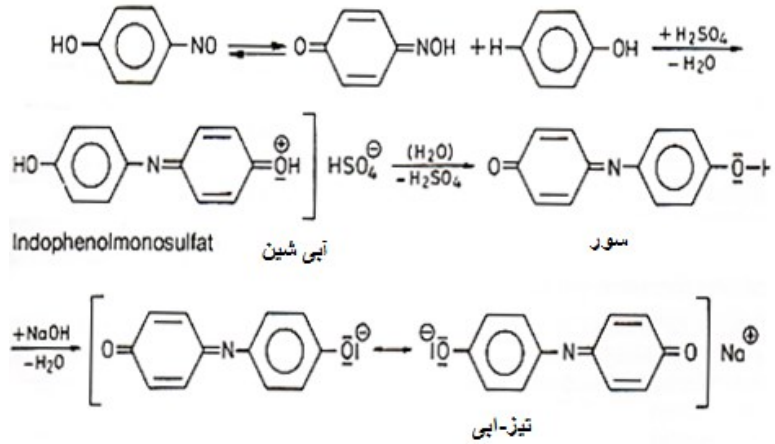
5.1.4. نيتروزوفينول (Nitrosophenole)

دفينول اونايترس تيزابودتعامل څخه پارا- نيتروزوفينول حاصليږي چې دهغې ترڅنګ په کمه اندازه اورتو- نيروزوفينول هم لاسته ته راځي.



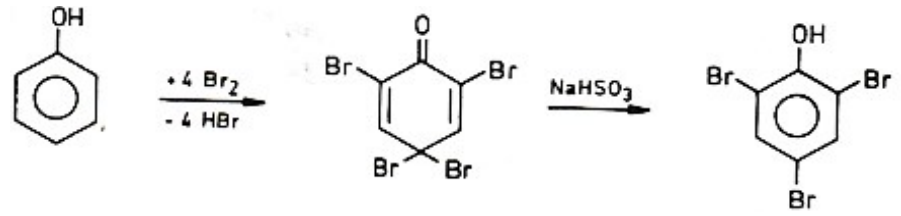
پارا-نيتروزوفينول ستنې ډوله زيړرنګي کرستلی مواددي چې دويلي کيدوټکه يې 133^0C ده په هواکې په چټکی نصواری رنګ نيسي او د P-Benzochinonmonoxim سره توتوميږده.

که چيري دفينول اودنايتريس تيزابو تعامل دټينګو ګړوتيزابو په موجوديت کې ترسره شي نو جوړشوی پارا-نيتروزوفينول سمدستي دفينول سره تراکم کوي اوپه محلول کې آبي شين ايندوفينول مونوسلفات Indophenolmonosulfat حاصليږي که دغه تيزابي محلول داوبوسره نري(رقيق) کړونومحلول سوررنک اخلي چې دالقلي په اظافه کولوسره تيزآبي رنګ نيسي.



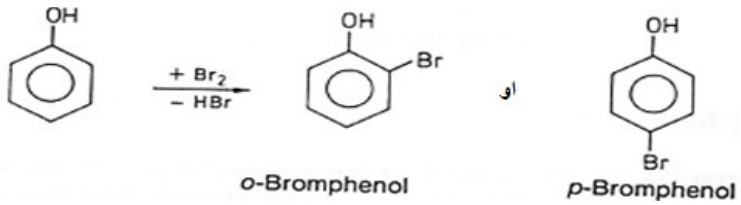
6.1.4. هلوجن فینول

فینول دبرومین داوبلن محلول سره په آساني برومینیشن کیږي تعامل د 2,4,6-Tribrom-Phenol په حاصلیدونه ختمیږی بلکه دهغې دبرومینیشن څخه 2,4,4,6-Tetrabrom-Cyclohexadienon لاسته راځي چې په مشکل حلیږي اورسوب کوي. دغه مرکب دسوډیم هایدروجن سلفیت ($NaHSO_3$) سره په 2,4,6-Tribrom-Phenol بدلیږي.



2, 4, 6-Triborm-Phenol **2, 4, 4, 6-Tetrabramcyclohexadienon**

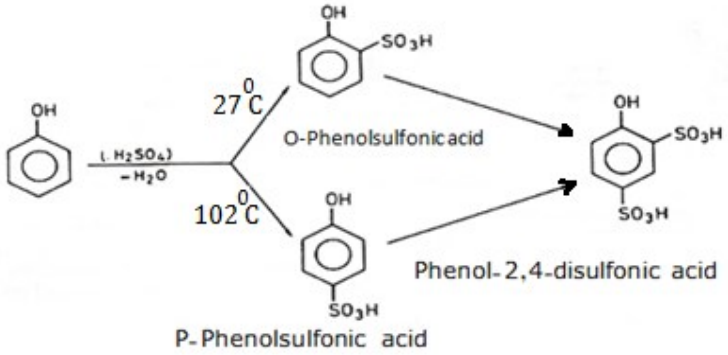
که چیری دفینول برومینیشن په بی اوبو محلول کې اجراشی نواورتو-اوپارا- بروم فینول حاصلیږي.



o-Bromphenol او *p*-Bromphenol

7.1.4. فينول سلفونيک اسيد(Phenolsulfonic acid)

دفينول دسلفونيشن څخه دټينګوګوګړوتيزابوسره په عادي تودوخه کې اورتو- فينول سلفونيک اسيداودسانتي ګيرادنږدي په 100 درجوکې پارا-فينول سلفونيک اسيد حاصلږي که سلفونيشن نوره هم دوام وکړي نو فينول - 2.4 - دای سلفونيک اسيد لاسته ته راځي.



8.1.4. الکايل فينيل ايتر(فينول ايتر)

فينول ايتر د Williamson دطريقي په اساس دسوډيم فينولات اوالکايل هلوجنيددګرمولوڅخه دايتانولو اويا په اوبلن محلول کې لاسته راوړل کيږي دمثال په توګه:

$$C_6H_5-\ddot{O}|^{\ominus}Na^{\oplus} + X-R \rightarrow C_6H_5-O-R + NaX$$

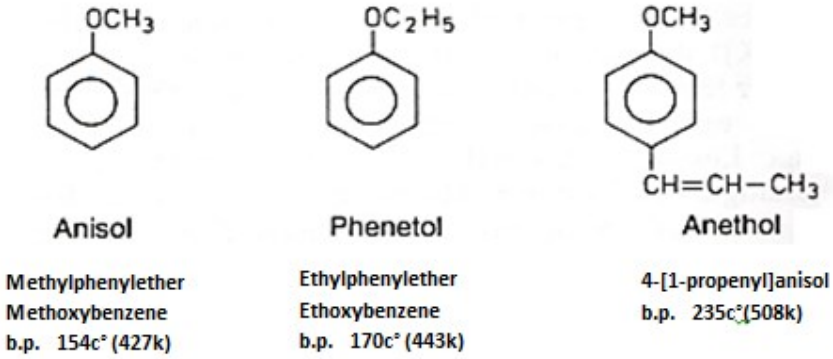
په تخنيک کې فينول ايتردفينول دالقلي محلول او ددای الکايل سلفات څخه حاصليږي.

$$C_6H_5-\ddot{O}|^{\ominus}Na^{\oplus} + (H_3CO)_2SO_2 \rightarrow \underset{\text{Anisol}}{C_6H_5-O-CH_3} + (H_3CO)SO_3]^{\ominus}Na^{\oplus}$$

څرنګه چې فينول تيزابي کرکترلري کيدای شی چې ددای ازوميتان په واسطه ميتا يليشن شی يعني دميتايل ګروپ دفينول پراکسيجن نصب شی اوانيزول حاصل شي.

$$C_6H_5-O-H + |\overset{\ominus}{C}H_2-\overset{\oplus}{N}\equiv N| \rightarrow C_6H_5-O-CH_3 + N_2$$

Phenetol, Anisol او Anethol د مهمو الکايل فينيل ايترو څخه شمېرل کيږي.

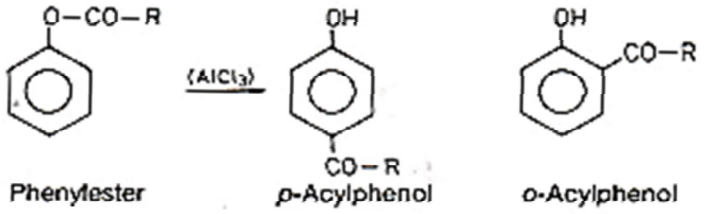


فینیل ایستر(فینول ایستر) د تیزابو د کلوریدا او یا د تیزابو د انهایدریدا او فینولو څخه د پتاشیم کاربونات او یا د پیریدین په موجودیت کې حاصلیږي د مثال په ډول:

$$C_6H_5-OH + Cl-COR \rightarrow C_6H_5-O-COR + HCl$$
$$C_6H_5-OH + (H_3CCO)_2O \rightarrow C_6H_5-O-COCH_3 + H_3CCOOH$$

9.1.4. د Fries تعامل (1908):

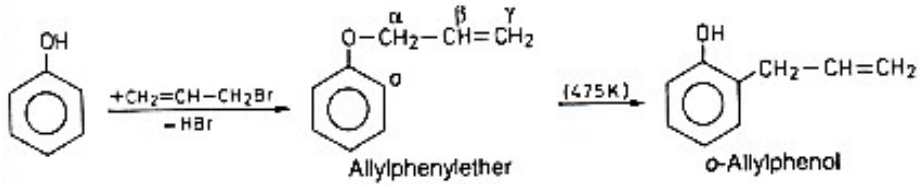
دالیفاتیکي یاداروماتیکي کاربن تیزابو فینل ایستر دتودوخي په واسطه دالومینیم کلورید ($Zncl_2$' BF_3 یا $Ticl_4$)سره په وچو نایتروبنزین کې په پارا- یااورتو-اسیل فینول باندي بدلیږي. که دتعامل تودوخه د 100^0C څخه ټیته وي نود Acyl بقیه داکسیجن اتوم څخه دپارا موقعیت ته اوکه د 100^0C څخه لوړه وي نوداورتوموقعیت ته انتقال کوي.



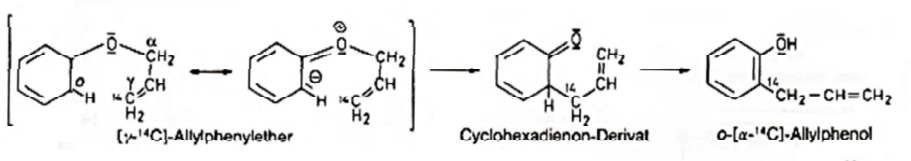
دفریس Rearrangement د اسیل فینولو د استحصال لپاره ډیر اهمیت لري.

10.1.4. Claisen-Rearrangement (1912):

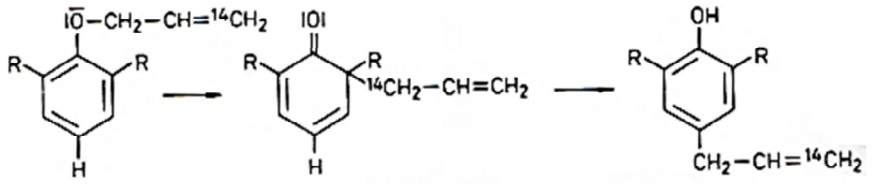
اليل فينيل ايتر چې دفينول اواليل بروميدځخه ديتاشيم كاربونات په موجوديت كې حاصليږي دتودوخې نږدې په 200^0C كې په مقداری ډول په اورتو-اليل فينول O-Allylphenol اوړي.



دايزوتوپودطريقې له مخې څرګندیږي چې دغه داورتو Rearrangement Intramolecular ترسره کیږي چې په هغې کې د Allyl دبقیی مکمل Inversion (سرچپه کیدل) اجراکیږي(1).

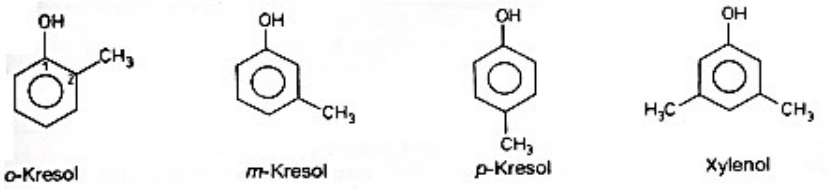


كه په اليل فينيل ايتر كې داورتو موقعيت ديوې بقيې په واسطه نيول شوي وي نو پدې حالت كې P-Allylphenol لاسته راځي. دپارا Rearrangement هم انترامولیکولار Intramolecular اجراکیږي لومړی داورتو Rearrangement په واسطه Cyclohexadienon جوړیږي چې په چټکی سره پهP-Allylphenol بدلیږي دالیل دبقیي دوه ځلي Inversion ترسره کیږي.



11.1.4. دفينول مشتقات

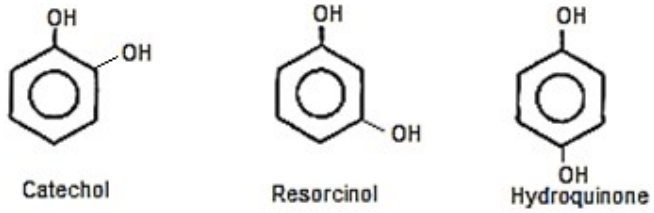
دتولوين دهايدروکسی مشتقاتو دري ايزوميردکريزول (kresole) اودکزيلول (Xylol)هايدوکسی مشتق دکزيلينول (Xylenole) په نوم يادېږي.



کريزول دمکروب وژلو ياضدعضوني (Antiseptic) مادي په توګه استعماليږي چې په مايع صابون کې دحليدوورو سته د Lysol په نوم يادېږي.

2.4. دوه قيمته فينول

دداي هايدروکسی بنزين دری ساختماني ايزوميرپه لاندې ډول دي:

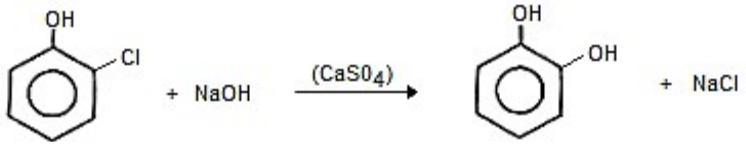


1.2.4. د Catechol (O-Dihydroxybenzene) استحصال:

a) د Phenol-O-Sulfonic acid دالقلي مذابی څخه:



b) په تخنيک کې Catechol داورتو –کلورفينول او 20٪ NaOH دګرمولو څخه د $CuSO_4$ په موجوديت کې دفشارلاندې دتودوخې نړدې په 200^0C کې حاصليږي.



c) د Guajacol او ٪48 HBr ګرمولو څخه:

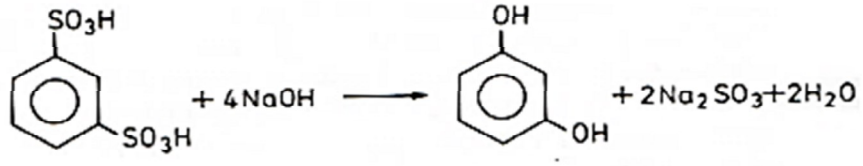


Guajacol

Catechol یوه کرستلي ماده ده په اوبوکې په اسانی حلیږي اودویلی کیدوټکی یې 104^0C ده په القلي محلول کې قوي ارجاع کوونکی خواص لري دمثال په توګه دنقری دمالګي امونیایی اویادمسو دمالګي القلي محلول ارجاع کوي نولدې کبله په فوتوګرافي کې دعکاسی محلول لپاره ورڅخه کاراخیستل کیږي.

2.2.4. Resorcinol (m-Dihydroxybenzene):

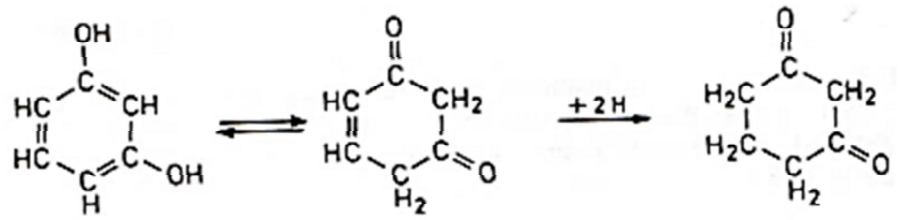
ریزارسینول دطبیعی ژاولې دتقطیر محصول دی او د m-Benzenedisulfonic acid دالقلي مذابه څخه لاسته ته راوړل کیږي.



m-Benzendisulfonic acid Resorcinol

ریزارسینول یوه بی رنګه کرستلی ماده ده چې په 110^0C کې ویلی کیږی په اوبو ایتانول او ایتروکې په آسانی حلیږی په تودوخه کې دنقری دنیترات امونیایي محلول ارجاع کوي

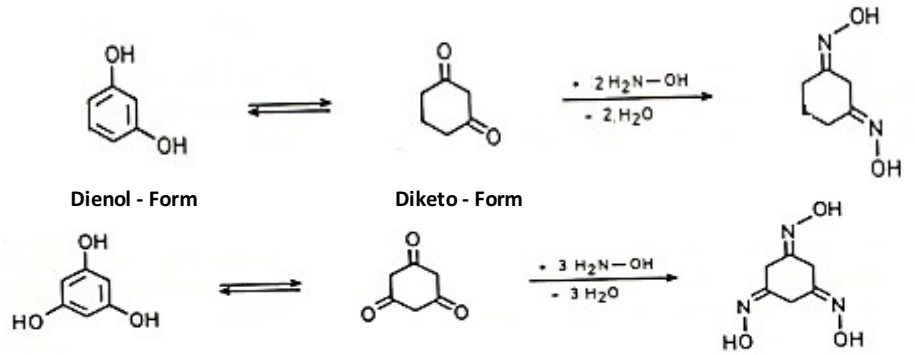
دريزارسينول اوبلن محلول د $FeCl_3$ په واسطه بنفش رنگ اخلي په ريزارسينول کې (Keto-Enol-Tautamerie) مينځ ته راځي اوپه آســـاني دســـــوډيم امالگـــم اواوبو څخـــه دهايدروجن دوه اتومـــــونه اخـــلی اوپه (Dihydroresorcinol 1.3-Cyclohexandion) باندي بدليږي.



Dienol-Form Diketo-Form Dihydroresorcinol

Resorcinol

په Resorcinol او Phloroglucinol کې د Keto-Form دهايدروکسيل امين سره د Oxim جوړولوپه واسطه ثبوت کيدلی شی.



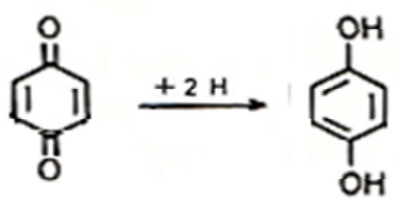
Phoroglucinol

Triend-Form Triketo-Form 1,3,5- Cyclohexantriontrioxim

ريزارسينول دمکروب وژني ياضدعفونی(Antiseptic) اودرنگونوپه صنعت کې دمهم اوليه موادوپه توگه استعماليږي.

3.2.4. Hydroquinone (P-Dihydroxybenzene)

Hydroquinone د P-Benzoquinone دارجاع کولو څخه د H_2SO_3 اویاد تازه حاصل شوی هایدروجن په واسطه حاصلیږي.

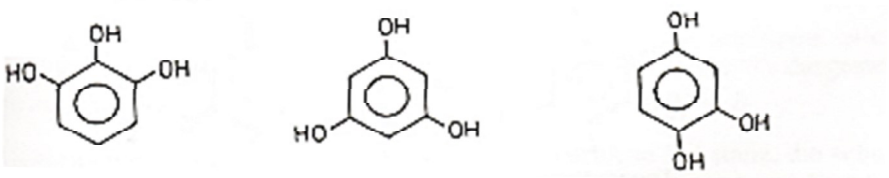


P-Benzequinone Hydroquinone

Hydroquinone بی رنګه ستني ډوله کرستلونه جوړوي اودویلی کیدوټکه یې 172^0C ده. دارجاع کوونکي خواصوپه لرلوسره په فوتوګرافي کې د عکاسی محلول په توګه استعمالیږي . د Resorcinol پرخلاف Hydroquinone او Catechol په لنده هواکې د Autoxidation په واسطه نصواری سور رنګ اخلي.

3.4. دري قیمته فینول

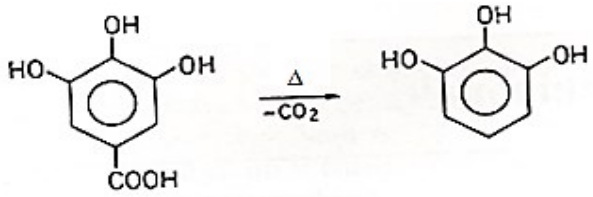
ددري قیمته فینولو دري ساختماني ایزومیرپه لاندې ډول دي:



Pyrogallol (vic.) Phloroglucinol (sym.) Hydroxyhydroquinone (asym.)

1.3.4. پیروګالول (1.2.3-Trihydroxybenzene) Pyrogallol :

پيروګالول په 1786کال کې Scheele د Gallic acid ددې کربوکسيليشن څخه دتودوخي په واسطه لاسته راوړ اوپه اوسني وخت کې هم دهمدغې طريقې په اساس حاصليږي.

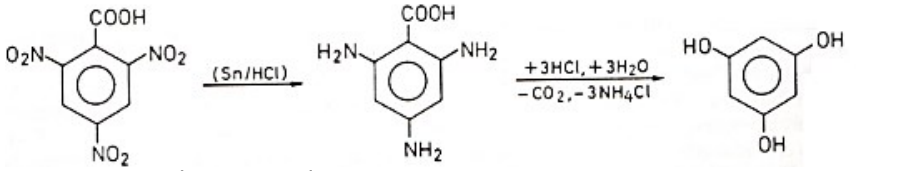


Gallic acid Pyrogallol

پيروګالول په اوبوکې په آسانی حل کيدونکي کرستلی پوډردي چې دتودوخې په 133^0C کې ويلی کيږی اود $Fecl_3$ سره آبی رنګ اخلي په القلي محلول کښې قوي ارجاعی خاصيت لری نولدې سببه په فوتو ګرافی کې دعکاسی محلول په حيث استعماليږي.

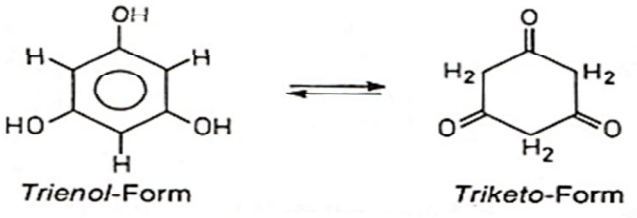
2.3.4. Phloroglucinol (1.3.5-Trihydroxybenzene)

فولوروګلوسينول دتيزابي هايدروليزپه واسطه د2.4.6 Triaminobenzonic acid څخه چې د2,4,6-Trinitrobenzoic acid دارجاع څخه لاسته راځي حاصليږي.

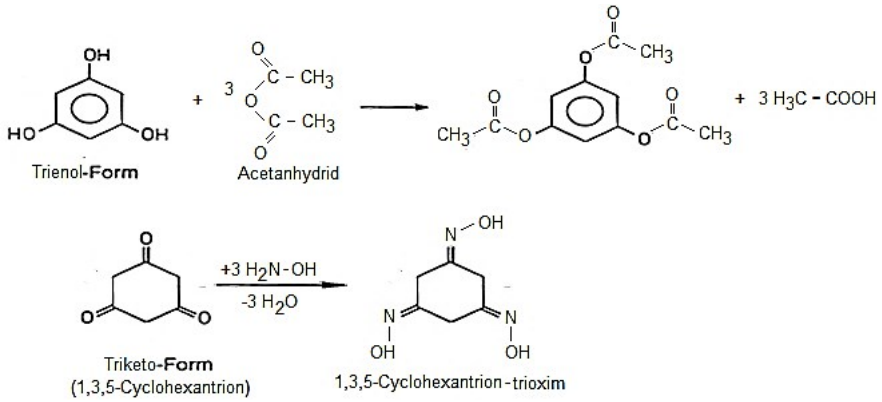


2,4,6-Trinitrobenzoic acid **2,4,6-Triaminobenzoic acid** **Phloroglucinol**

Phloroglucinol دیوی خوانه د $Fecl_3$ سره آبی بنفش رنګ، ددای ازومیتان سره تری میتایل ایتر اوداسیت انهایدرید سره دتري اسیتیل مشتقات جوړوی اود بلی خوانه د هایدروکسیل امین سره Trioximحاصلږي. ددې څخه څرګندیږی چې فولوروګلوسینول په دواړوحالتوکې یعنې د Trienolاود Triketoپه حالت کې تعامل کولی شي.



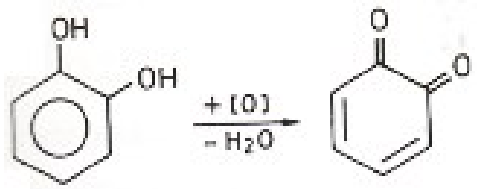
Phloroglucinol



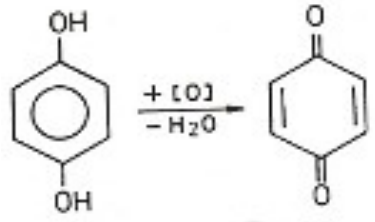
دفولوروګلوسینول د UV شپکړخه په ښه ډول معلومیږي چې په ازادحالت کې فولوروګلوسینول یواځې د Trienol-Form په شکل پیدا کیږي.

4.4. قینون Quinone:

قینون ددوه قیمته فینولو داکسیدیشن دمحصولاتو څخه دي د Catechol داکسیدیشن څخه O-Benzoquinone اود Hydorquinone داکسیدیشن څخه P-Benzoquinone حاصلیږی.



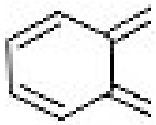
O-Benzoquinenone



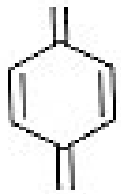
P-Benzoquinenone

اورتو-اوپارا-قينون د-1.2 او Diketon-1.4 له جمعي څخه دي چې په هغه کې ددوه ګونواړيکو حلقوی کنجوګيشن وجودلري لاکن m-Benzoquinone يا 1.3 Quinone وجودنلري داځکه چې په هغې کې ددوه ګونواړيکوحلقوی کنجوګيشن دميتلين دګروپ په واسطه قطعه کيږي له همدې سببه 4-Cyclohexen-1.3-dion کوم قينون نده بلکه د Resorcinol يو Diketo from ده.

په O-او P-Benzoquinone کې اروماتيکي سيستم له مينځه ځی اوقينوييدی سيستم مينځ ته راځي چې په هغې کې O= د NH= ,NR= يا CH_2 = او CR_2 = سره عوض کيدلی شي.

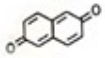
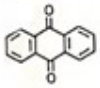


O-Quinone System



P-Quinone system

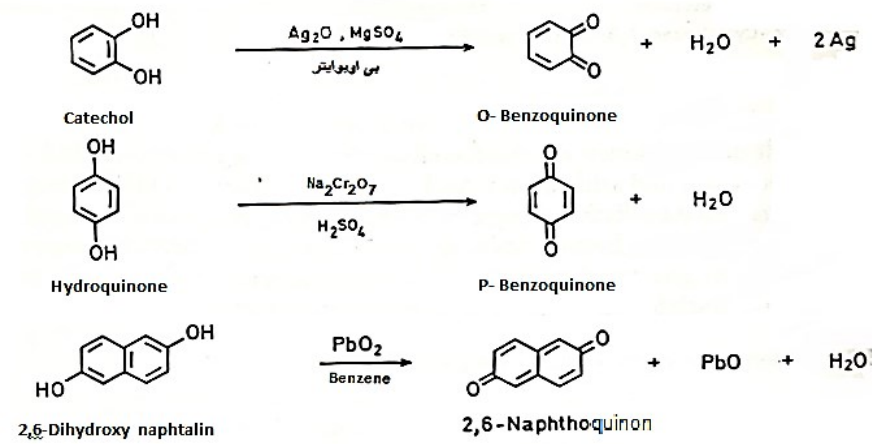
په لاندې جدول کې د Quinone یوځو مثالونه ښودل شوي دي.

ساختمانی فورمول	نوم	رنګ	دویلی کیدونکی m.p. (c°)
	P-Benzoquinone	زیړ	116
	O- Benzoquinone	سور	(تجزیه کیږی)60-70
	1,2-Naphthoqinone	سور	115
	1,4-Naphthoqinone	زیړ	126
	2,6-Naphthoqinone	نارنجی	135
	9,10-Anthraquinone	زیړ	286
	9, 10-Phenanthren quinone	نارنجی	209

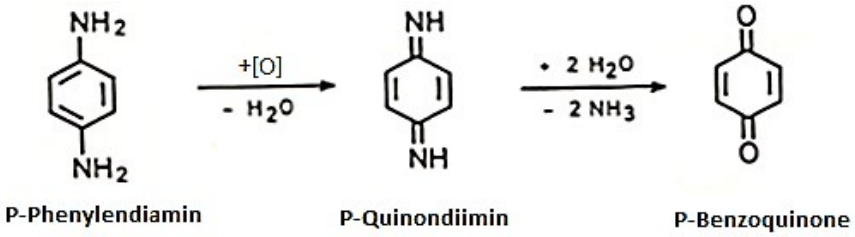
جدول:دیوځو Quinone نومونه رنګ اودویلیکیدوټکي(m.p)

1.4.4.د Quinone استحصال

1- د فینولو او د اولي اروماتیکي امینو د اکسیدیشن څخه:



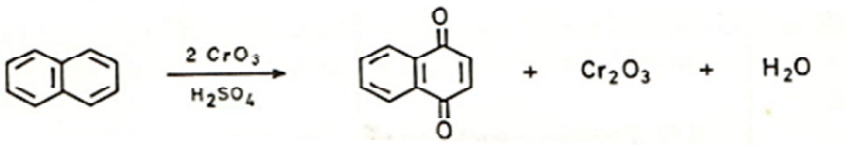
د1,4-Diamine داکسیدیشن څخه هم 1.4-Quinone حاصلیږي چې دمنځني مرکب په توګه P- Quinondiimin جوړیږي.



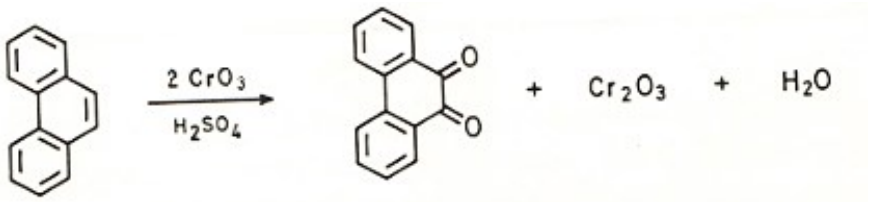
P-Phenylendiamin P-Quinondiimin P-Benzoquinone

P-Benzoquinon په زیا ته اندازه دانیلین داکسیدیشن څخه د CrO_3 یاد MnO_2 اوګوګړو تیزابو سره لاسته ته راوړل کیږي همدارنګه ځینی مونوفینول هم په Quinone باندې اکسیدی کیږي.

2- دارومانتیکي هایدروکاربنواکسیدیشن : په عمومي توګه دنفتالین – انتراسین اوفینانترین دسلسلي Quinone دارومانتیکي هایدروکاربنو داکسیدیشن څخه د CrO_3او H_2SO_4 په واسطه حاصلیږي دمثال په ډول:

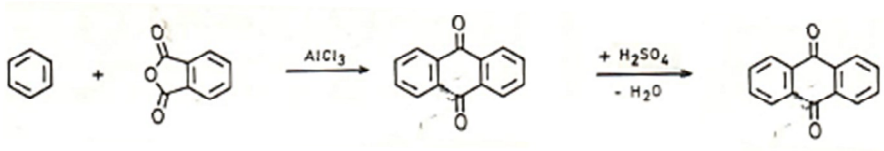


Naphthalin 1,4 - Naphthoquinone



Phenanthren 9,10-Phenanthren-quinone

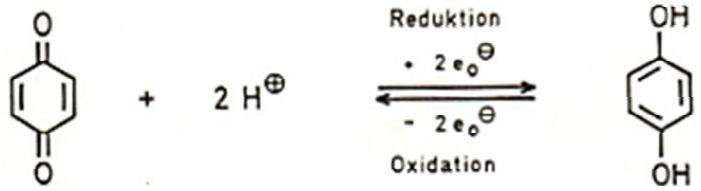
3- دفريدل-كرفت داسايليشن څخه دفتاليک اسيدانهايدريد په واسطه:
خطی متراکم شوي 9,10-Anthraquinone داروماتيکي هايدروکاربنو داسايليشن څخه دفتاليک اسيدانهايدريد په واسطه لاسته ته راوړل کيږي.



Phthalic acid-anhydrid Benzophenon-o-Carboxylic acid 9,10-Anthra-quinone

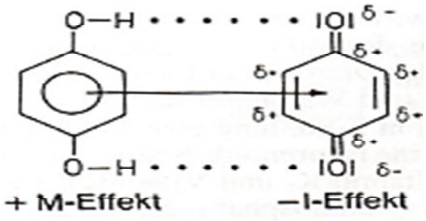
2.4.4. د P-Quinone د Redox تعاملات :

P-Benzoquinoneارجاع (Reduktion) په Hydroquinoneباندې اود Hydroquinone اکسيديشن (Oxidation) په P-Benzoqoinone باندې دريدوکس Redox يومهم تعامل دی(15).



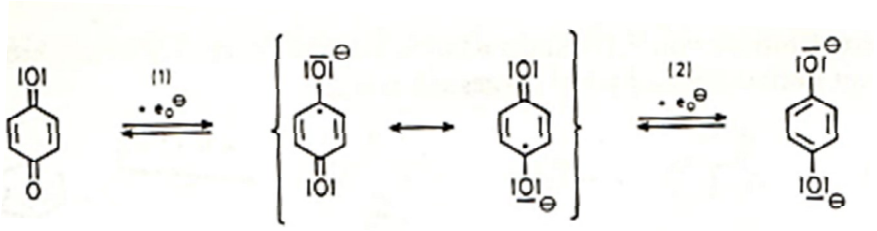
په دواړو تعاملاتوکې دمنځني مرکب په توګه کرستلی Quinhydrone چې په اوبوکې په سختی حليږي اوتورشين رنګ لري مينځ ته راځي همدغه کرستلی مرکب دمعادل وزنو دزيږ P-Benzoquinone اوبی رنګه Hydroquinone دمخلوط کولوڅخه په الکولی محلول کې هم حاصلږي (Wohler 1844). پخواوختو کې دمالیکول (Molekul) مرکب په نوم يادیده اودغسې فکر کيده چې يومول پارا - بنزوقينون اويومول هايدروقينون چې د غه مالیکول جوړوي دهايدروجنی اړيکو په واسطه سره محکم ساتل کيږي په اوسني وخت کې ددغه منځنی مرکب مينځ ته راتلل ددواړوحلقود π – الکتروني سيستم دمتقابل اثر په نتيجه کې بولي. يوه حلقه د OH –کروپ د M+ Effect- له سببه د π الکترونو زياتوالي لري اود (D :Electronendonator) په توګه عمل کوی. او بله حلقه د I– Effect– له سببه

د π – الکترونو کموالی لري اود (Electronenaccepor:A) په توګه عمل کوي او Charge-tranfer-Complex مینځ ته راځي دمثال په توګه:



Quinhydron-,, charge-transfer,,- Complex

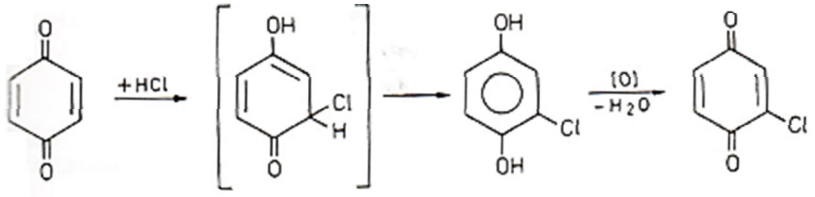
دواړه هایدروجني اړیکي دکامپللکس ثبات نوره هم زیاتوي.
دQuinhydron په فعاله منځنی مرحله کې دالکترونو تبادله د P-Benzoquinone اوHydroquinone ترمینځ ترسره کیږي. په خپله د الکترونو تبادله هم په دوومرحلوکې اجرا کیږي چې لومړی دمیزومیري په واسطه ثابت Semiquinone-Radical چې ثبوت شوي ده مینځ ته راځي.



P-Benzoquinone Semiquinone-Radical Hydroquinone-Dianion

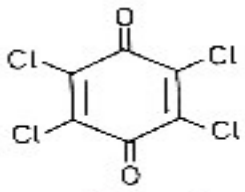
3.4.4. د P-Quinone د 1.4-Additionen:

د هایدوروجن کلورایډ او P-Benzoquinone دتعامل څخه د (محاصله)1.4-Adduct جوړیږي چې په چټکی سره په اروماتیـــــکي Chlorhydroquinone بدلیـــږي چې دهغې داکســـــیدیشن څخهChlor-P-Benzoquinone لاسته راځي.



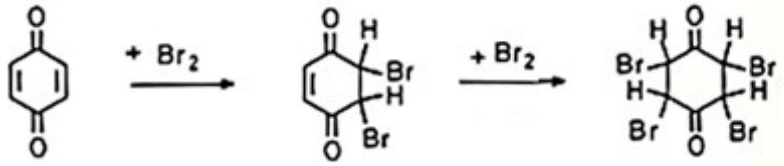
1,4-Adduct Chlorhydroquinone Chlor-P-benzoquinone

که دهايدروجن کلورايد جمعي تعامل اوورپسې داکسيديشن عمليه څوواري ترسره شي نو بالاخره کلورانيل (Tetrachlor-P-Benzoquinone)Chloranil حاصليږي. کلورانيل زيږرنکي پانې جوړوی په 80^0C کې Sublimitionاو په يوه تړلی نل کې په 90^0C کې ويلی کيږي.

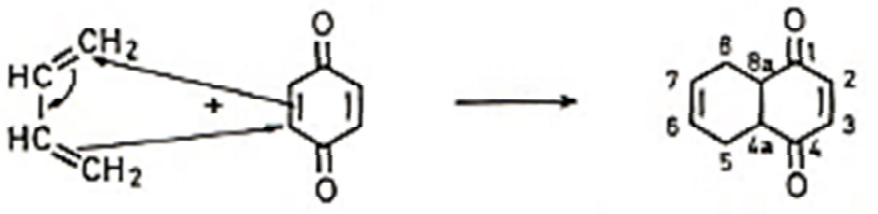


Chloranil

برومين د P-Benzoquinone ددوه کونواړيکو C=C سره عادي جمعي تعامل کوی او 2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-Cydohexandionلاس ته راځي.



د 1.3-Dienen په مقابل کې P-Benzoquinone دیوه Dienophil په څیر عمل کوي:



4a, 5, 8, 8a - Tetrahydro –
1,4 - naphtoquinone

دکربونیل دمرکباتو زیاتره تعـــاملات د Quinone سره هم ترســـــــــره کیدلی شی دمثال په توګـــــــه د P-Benzoquinone اوهایدروکسیل امین دکندینزیشن څخه P-Benzoquinone–dioxim حاصلیږي.



5.4. لـنـډيـز :

په فينول کې دهايدروکسی (OH-) کروپ مستقيم دبنزين دحلقي سره وصل وي ددغه سلسلې نوم د فين (Phen) څخه چې دبنزين پخوانی نوم وه مشتق شوي ده.

داروماتيکي هايدروکسی مرکباتو ځينی خواص دالکولو سره توپيرلری دا ځکه چې اروماتيکي π = الکترونی سيستم د OH- گروپ پرفعاليت اثرلري دمثال په توگه فينول دالکولو په پرتله قوي تيزابي خواص لري ددي علت دادي چې داکسيجن اتوم يوه جوړه ناپيلی الکترونونه دفينولات انيون په مينرو ميري کې شريک کيږی او منفي چارج دبنزين په حلقه کې ديلوکلايزکيږی چې دفينولات انيون دثبات سبب گرځي د OH- گروپ دشميرله مخې فينول په يو قيمته دوه قيمته اودری قيمته فينولو باندې ويشل کيږي.

6.4 پوښتنې :

1. فینول څه ډول مرکبات وته ویل کیږي؟
2. فینول د OH- ګروپ د شمیر له مخې په څو ګروپو ویشل کیږي؟
3. ولی فینول د الکولو په پرتله قوی تیزابي خواص لري ؟
4. فینول د Hock تعامل له مخې د Cumen څخه څرنګه لاسته راځي، دتعامل میخانکیت یې ولیکئ ؟
5. د فینول د نایتریشن څخه کوم مرکبات حاصلیږي ؟
6. څرنګه m-Nitrophenol لاسته راوړل کیږي؟
7. ولی د اورتو - نایتروفینول فزیکی خواص د میتا - او پارا = نایتروفینول سره توپیر لري؟
8. د Picric acid د استحصال یوه طریقه ولیکئ؟
9. د P-Nitrosophenol توتومیر په کوم نوم یاد یږي ساختمانی فورمول یې ولیکی؟
10. فینول ایترخه ډول مرکباتو ته ویل کیږي اود Wiliamson دطریقه له مخې څرنګه لاسته راځي؟
11. د تولوین د هایدروکسي مشتقاتو د درې ایزومیرونوم او ساختمانی فورمولونه ولیکی.
12. د دوه قیمته فینول دری ساختماني ایزومیرکوم دي؟
13. د Catechol د استحصال یو ه طریقه ولیکی.
14. په ریزارسینول (Resorcinol) کې د Keto- Enol-Tautomerie ساختماني فومولونه ولیکی او څرنګه هغه ثبوت کیدلي شي؟
15. د درې قیمته فینول ساختماني ایزومیرکوم دي؟
16. څرنګه فولوروګلوسینول (Phloroglucinol) لاسته راوړلی شو؟
17. د قینون (Quinone) مرکبات په عمومی توګه څنګه لاسته راځي؟
18. قینون څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی توضیح یې کړی؟
19. د P-Benzoquinone د استحصال یوه طریقه ولیکی؟
20. Redox څه ډول تعامل ته ویل کیږي د یوه مثال په واسطه یې واضیح کړی؟

پنځم فصل

اروماتيکي الکول او اريل الکايل امين

5. سريزه :

دواړه سلسله مرکبات دالکايل بنزين څخه مشتق کيږي چې په هغې کې دجانبی ځنځير يو هايدروجن دهايدروکسيل (OH-)او يا د امين (NH_2-) په ګروپ عوض شي.

1.5. اروماتيکي الکول :

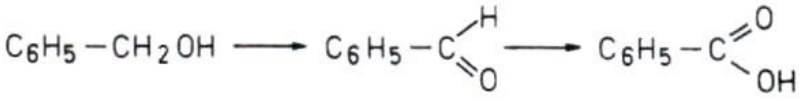
بنزيل- اوسالیسیل الکول، الفا-او بيتا- فينيل ايتانول اوهمدارنګه څمټ الکول (Zimtalcohol) داروماتيکی الکولو له جملی څخه شميرل کيږي.

1.1.5. بنزيل الکول :

بنزيل الکول چې داروماتيکی الکولوساده نماينده ده دبنزيل کلورايد دالقلی هايدرولايز څخه لاس ته راوړل کيږي.

$$C_6H_5-CH_2-Cl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{Benzylalcohol}}{C_6H_5-CH_2-OH} + NaHCO_3 + NaCl$$

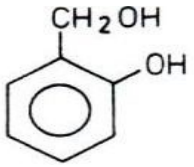
بنزيل کلورايد يوه بی رنګه مايع ده، په اوبوکې لږه حليږی اوښه بوی لري، دايشيدو ټکه ئې 205°C دئ. اليفاتيکی اولی الکولو ته ورته بنزيل الکول هم په بنزالديهايد او بنزوئيک اسيد اکسيدی کيږي.



دبنزيل الکولوځينې ايسترونه چې په ايتری تيلو کې پيدا کيږی دښه بوی ورکوونکې موادو په توګه ورځخه ګټه اخيستل کيږي دمثال په توګه دچمبيل (دياسمين ګل) تيل بنزيل

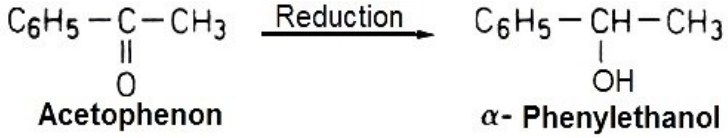
اسيتات لری چې په مصنوعی توګه دبنزيل الکولو اواسيت انهايدراید څخه حاصليږي (20).

2.1.5. سالیسیل الکول:
اورتو ـ هايدروکسی بنزيل الکول (سالیسیل الکول) د پانو په شان کرستل کيږی او د ويلی کيدو ټکه يې 86°C ده.



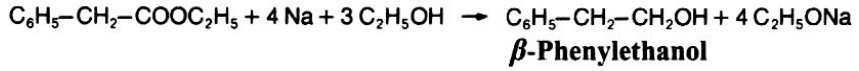
Salicylalcohol

الفا- فينيل ايتانول يوفعال نوری مرکب دئ چې دعطرو (ښه بوی ورکوونکې موادو) په صنعت کې ديوه مهم او منځنې مرکب په توګه استعماليږي. دالفا-فينيل ايتانول Racemform داسيتوفينون $H_5C_6 - CO - CH_3$ دارجاع څخه لاس ته راوړل کيږي.



Acetophenon **α- Phenylethanol**

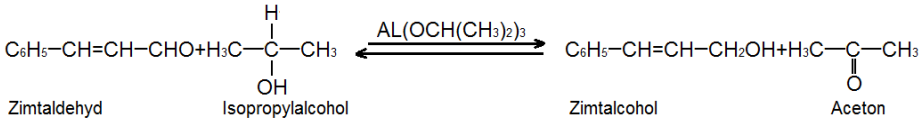
3.1.5. بيتا- فينيل ايتانول:
بيتا- فينيل ايتانول چې دګلاب (سورګل) دتيلو اصلی برخه تشکيلوی د خپلو ايسترو په شان د عطرو په صنعت کې مهم رول لري او د سانتي ګراد په 220° کې ايشيږي.
دفينيل اسيتک اسيد ايتايل ايسترد ارجاع څخه دسوډيم او الکولو سره حاصليږي.



***β*-Phenylethanol**

څمټ الکول [(E)-3-Phenylallylalcohol] دبی رنګه ستنو په شان کرستل کيږي د ويلی کيدو ټکه يې 34°C او د ايشيدو ټکه يې 257.5°C ده. څمټ الکول دخپلو ايسترو په شان دعطرو په صنعت کې استعماليږي. په تخنيک کې د Meerwein-Ponndorf-

Verley د ارجاع له مخې دځمټ الديهايد [(E)-3-Phenylpropenal] څخه استحصاليږي.

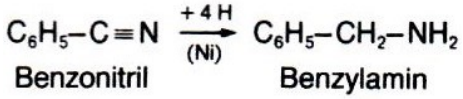


2.5. اريل الکايل امين:

د دغه سلسلې د اساسي مرکباتو څخه بنزيل امين او همدارنګه الفا ـ او بيتا ـ فينيل ايتايل امين دي چې د امين ګروپ د جانبي ځنځير سره وصل دئ.

1.2.5. بنزيل امين:

بنزيل امين د ګابريل د سنتيز (Gabriel-synthese) له مخې د بنزيل کلورايد او يا د کتلستي ارجاع په واسطه د بنزونيتريل څخه حاصليږي.

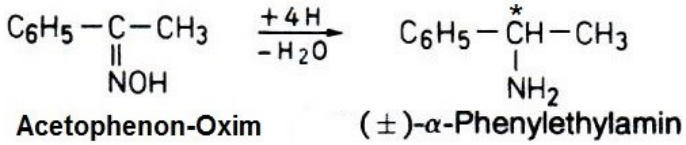


بنزيل امين دود کوونکي مايع ده، د امونيا په شان بوی لري او د ايشيدو ټکه يې 184°C ده، د انيلن پرخلاف په اوبلن محلول کې قوی القلی خواص لري.

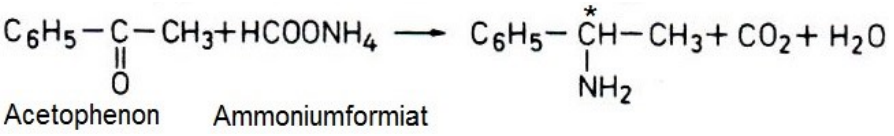
2.2.5. الفا ـ فينيل ايتايل امين:

الفا ـ فينيل ايتايل امين د سانتي ګراد په 186° کې ايشيږي او دوه اينانسيومير (Enantiomer) لري. د استحصال طريقې يې په لاندې ډول دي:

a) د Acetophenon-oxim د ارجاع څخه د ايتانولو په محلول کې د سوديم په واسطه اويا دنری اسيتک اسيد په محلول کې د سوديم الياژ سره حاصليږي.

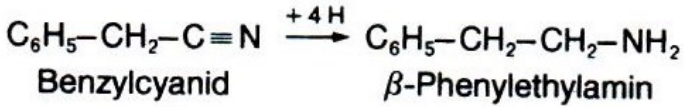


b) داسيتوفينون د ارجاعی کربونيل امينيشن څخه دامونيم فورميات په واسطه د تودوخې په 150 - 180°C کې (Leuckart – Wallach - Reaction):



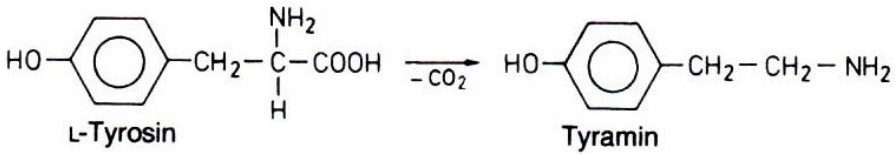
3.2.5. بيتا ـ فينيل ايتايل امين:

بيتا ـ فينيل ايتايل امين په بدن کې د phenylalanin د دې کربو کسيليشن څخه جوړيږي او د وينې د فشار د لوړيدو سبب ګرځي. په لابراتوار کې د بنزيل سيانيد د ارجاع څخه د Raney – Nickel په واسطه د تودوخې په 100 - 130°C او مايع امونيا کې لاس ته راوړل کيږي.

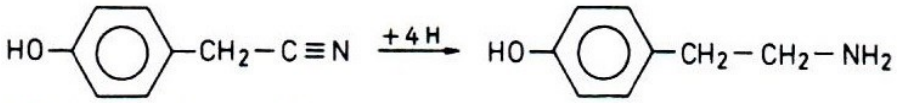


په پورتنی تعامل کې مايع امونيا د جانبی مرکب Di-β-phenylethylamin، $(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH$ د جوړيدو مخنيوی کوي.

د نيتريل لپاره د ښه ارجاعی موادو په توګه د ليتيم الومينيم هايدريد څخه هم کار اخيستل کيږي. Tyramin (P-Hydroxyphenyl-ethylamin) چې په خوسا غوښه کې پيدا کيږي د انزايمی دې کربوکسيليشن په واسطه د L-Tyrasin امينو اسيد څخه جوړيږي.

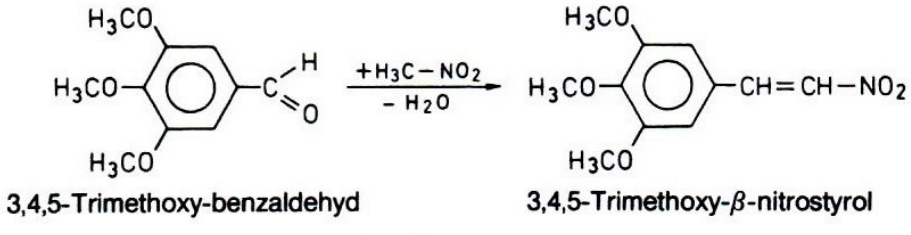


په مصنوعی ډول د P-Hydroxyphenyl-acetonitril دارجاع څخه لاس ته راوړل کيږي.

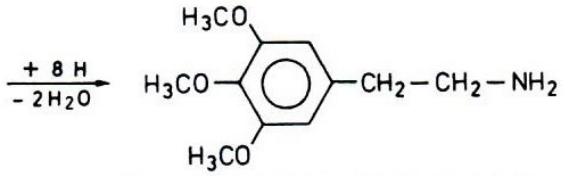


P-Hydroxyphenyl-acetonitril Tyramin

تيرامين دمنشور په شان کرستلونه جوړوي چې د ويلی کيدو تکه يې 164-165°C دئ او د β–phenylethylamin په څير د وينی د فشار د لوړيدو سبب ګرځي.
Mescalin(Mezcalin) د ستنو په شان کرستل کيږي او د ويلی کيدو تکه ئې 35-36°C دئ. ميسکالين يو halluzinogen دئ چې ساختمان يې د سنتيز په واسطه ثبوت شو. د 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd اونيترو ميتان د کندينزيشن څخه 3,4,5-Trimethoxy-β-nitrostyrol حاصليږي چې د هغې د ارجاع څخه Mescalin لاس ته راځي.



3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd 3,4,5-Trimethoxy-β-nitrostyrol



Mescalin (3,4,5-Trimethoxy-phenethylamin)

3.5 لنډيز:

اروماتيکي الکول او اريل الکايل امين د الکايل بنزين څخه مشتق کيږي چې په هغې کې د جانبی ځنځير يو هايدروجن د هايدروکسيل (OH-) اويا دامين (NH_2-) په ګروپ عوض شي. بنزيل ـ او سالیسیل الکول، الفا ـ اوبيتا ـ فينيل ايتانول او همدارنګه څمټ الکول (Zimtalcohol) د اروماتيکي الکولو له جملي څخه شميرل کيږی.

بنزيل امين او همدارنګه الفا-اوبيتا ـ فينيل ايتايل امين د اريل الکايل امين اساسی مرکبات دي.

4.5. پوښتنې :

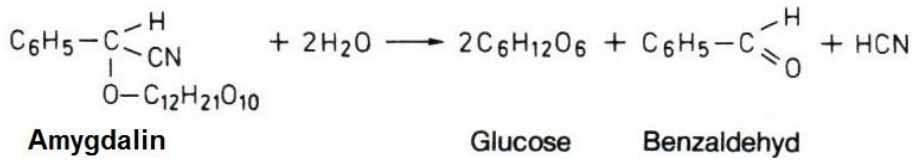
1. اروماتيکي الکول څه ډول مرکباتو ته ويل کيږی توضيح يې کړي؟
2. د اروماتيکي الکولو غوره او مهم مرکبات کوم دي؟
3. د بنزيل الکول د استحصال يوه طريقه وليکئ؟
4. سالیسیل الکول څه ډول ساختمانی فورمول لري؟
5. د الفا۔ فينيل ايتانول او بيتا۔ فينيل ايتانول ساختمانی فورمولونه وليکئ او په صنعت کې د څه لپاره استعماليږي؟
6. څرنګه Zimtalcohol لاس ته راوړل کيږي؟
7. اريل الکايل امين څه ډول مرکباتو ته ويل کيږی توضيح يې کړی؟
8. داريل الکايل امين اساسی مرکبات کوم دي؟
9. بنزيل امين څرنګه لاس ته راځي؟
10. د phenylethylamin - α-(±) د استحصال يوه طريقه وليکئ؟
11. د ميسکالين Mescalin (3,4,5 – Trimethoxy - phenethylamin) ساختمانی فورمول وليکی او د څه لپاره استعماليږي؟

شپږم فصل

اروماتيکي الديهايد او کيتون

6. سريزه:
اروماتيکي الديهايد او کيتون په خپلو تعاملاتو او خواصو کې د الفاتيکی الديهايد او کيتون څخه ډير توپير نه لري. ليکن کله چې اروماتيکي کرکتر د کيمياوي خواصو د تغيريدو سبب ګرځي هغه په خاصه توګه د څيړنې لاندې نيول کيږي.

1.6. اروماتيکي الديهايد: اروماتيکي الديهايد هغه الديهايد دي چې دهغې دالديهايد ګروپ مستقيم د بنزين حلقې سره وصل وي. ددغه سلسلې ساده او مهم استازی بنزالديهايد C_6H_5-CHO ده چې د ترخه بادامو تيلو په نوم هم يادېږي.
بنزالديهايد په ځينو نباتی تيلو کې پيدا کيږي او هم په ذهری ګليکوزيد Amygdalin کې چې په ترخه بادامو کې پيدا کيږي برخه لري. په Amygdalin کې Benzaldehydcyanhydrin وجود لری چې دګليکوزيد په څير ديوه دای سکراید Gentiobiose سره وصل دئ. د Amygdalin دماتولو څخه دنريو تيزابو اويا دايمولزين (Emulsin) انزايم په واسطه دوه موله ګلوکوز يومول بنزالديهايد او يومول سيانيک اسيد حاصليږي.



2.6. دبنزالديهايد استحصال:

1.2.6. د Benzylidendichlorid د هايدرولايز څخه: د Benzylidendichlorid هايدرولايز د پتاشيم کاربونات په واسطه، دسانتی ګراد په 130° او CO_2 اتموسفير کې ترسره کيږي.

$$C_6H_5-CHCl_2+H_2O \longrightarrow C_6H_5-C(=O)H + 2HCl$$

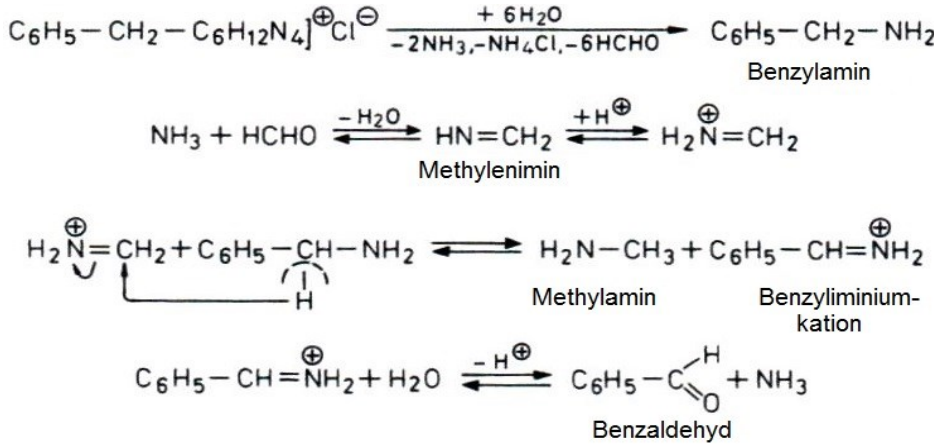
په تخنيک کې خالص بنزالديهايد د تالوين دکتلستی اکسيديشن څخه د هوا د اکسيجن په واسطه لاس ته راوړل کيږي.

2.2.6. د Sommelet تعامل: بنزالديهايد د بنزيل کلورايد او هکزاميتلين تيترامين د ګرمولو څخه دايتانولو په اوبلن محلول کې اويا د نريو سرکې تيزابو (PH 3,0-6,5) په موجوديت کې لاس ته راوړل کيږي (محاصله نږدې 70٪) (1).

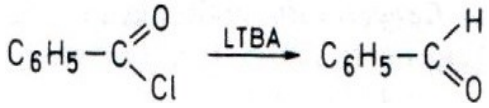
$$C_6H_5-CH_2-(CH_2)_6N_4]^{\oplus}Cl^{\ominus}+6H_2O \longrightarrow C_6H_5-C(=O)H + H_3C\overset{\oplus}{N}H_3]\,Cl^{\ominus}+3NH_3+5H-C(=O)H$$

دتعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ: لومړی د بنزيل کلورايد او Hexamethylentetramin څخه مالګه جوړيږي چې د هايدرولايز په واسطه په بنزيل امين بدليږي. ددغه ترخنګ دامونيا او فورم الديهايد څخه ميتلين ايمين (Methylenimin) جوړيږي چې د تيزابي کولو په واسطه يو پروتون رانيسي او په کتيون بدليږي. د ايزوتوپو د نشاني کولو په واسطه د Deuterium سره ثابته شوی ده چې د بنزيل امين د CH_2 د ګروپ يوهايدروجن د هايدريد انيون (Hydrid-Anion) په توګه د Methylenimin کتيون ته انتقال کوی. ددغې په نتيجه کې ميتايل امين او Benzyliminium-kation منځ ته راځي چې د هغې د هايدرولايز څخه بنزالديهايد حاصليږي.

$$C_6H_5\text{-}CH_2Cl+(CH_2)_6N_4 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}C_6H_{12}N_4]^{\oplus}Cl^{\ominus}$$

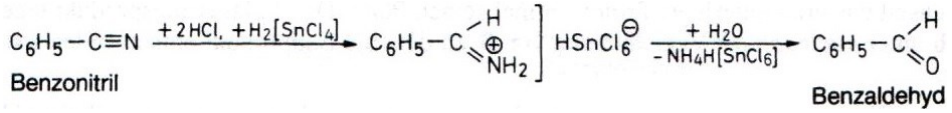


3.2.6.د بنزويل کلورايد د ارجاع څخه:
بنزويل کلورايد په 75°C- کې د $LiAlH[oc(CH_3)_3]_3$ ، Lithium-tri-tert-butyloxyaluminiumhydrid(LTBA) په واسطه په بنزالديهايد ارجاع کيږي. LTBA د Tert-Butylalkohol اوليتيم الومنيم هايدريد څخه په ايتری محلول او عادي تودوخه کې حاصليږي.

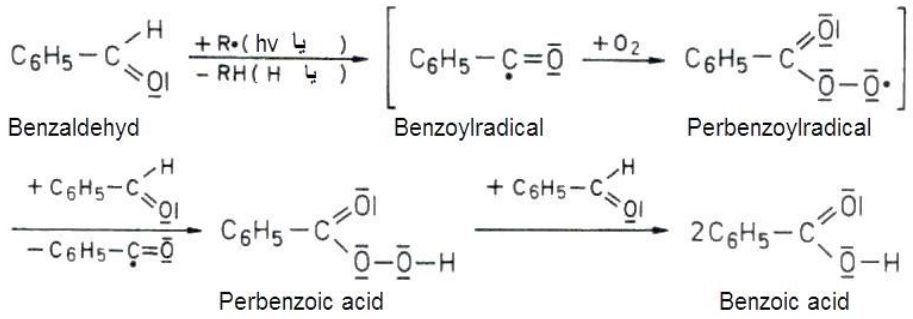


دهمدغه شرايطو لاندې پارا- نيترو بنزالديهايد د پارا- نيترو بنزويل کلورايد څخه لاس ته راوړل کيږي.

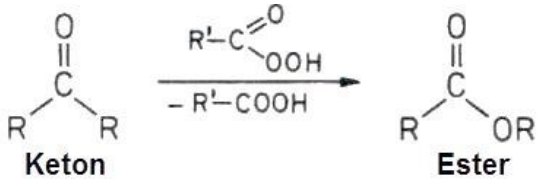
4.2.6. د شتيفين ارجاع (Stephen-Reduction): که د يوه اروماتيکي نيتريل ايتری محلول ته د $H_2[Sncl_4]$ په موجوديت کې د هايدروجن کلورايد ګاز تيرکړو نو لومړی يو منځنی مرکب Aldimin-hexachlorostannat منځ ته راځي چې په اسانۍ په الديهايد هايدرولايز کيږي د مثال په توګه د Benzonitril څخه بنزالديهايد حاصليږي.



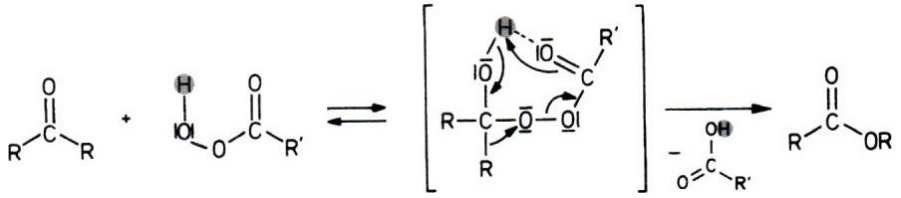
3.6. دبنز الدیهاید خواص: بنزالدیهاید یوه بی رنګه مایع ده چې د ترخه بادامو په شان بوی لري او د ایشیدو ټکی یې 179°C ده. دالیفاتیکی الدیهایدو نږدې ټول خواص لري. د مثال په ډول د نقری دمالګې امونیائي محلول ارجاع کوي لیکن د فهلنګ محلول نشې ارجاع کولی. د سودیم هایدورجن سلفیت او سیانیک اسید، HCN سره بنزالدیهاید معمولی جمعي تعامل کوي. بنزالدیهاید د هوا په واسطه په اسانی اکسیدیشن کیږي. دغه Autoxidation د روشنائې، رادیکال جوړونکو او یا د فلزی ایونو(Fe, Ni, Cu) په واسطه چټک کیږي. د بنزالدیهاید Autoxidation رادیکالی ځنځیري میخانکیت لري چې لومړی د بنزویل رادیکال منځ ته راځي او په لاندې توګه په بنزوئیک اسید بدلیږي.



دمنځنی مرکب په توګه پر بنزوئیک اسید منځ ته راځي چې د اکسیدیشن په مخلوط کې هم ثبوت شوی ده. دپراسید په واسطه کیتونونه په ایسترو باندې اکسیدی کیږي چې د عضوی مرکباتو د استحصال لپاره ډیر مهم ګڼل کیږي.



ددغه Baeyer-villiger د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول ده:

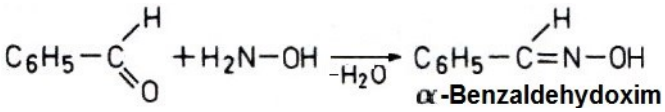


دتعامل په لومړۍ مرحله کې پر اسيد د کيتون په کربونيل ګروپ نصب کيږي او پروتون خپل ځای بدلوي. په منځني مرکب کې دR بقيه د کاربن څخه اکسيجن ته انتقال کوي او ايستر حاصليږي. بنزالديهايد درنګه موادو په صنعت کې او هم د زياتو عضوی مرکباتو د سنتيز لپاره استعماليږی. سربيره پردې بنزالديهايد د بوی او خوند ښه کولو او هم د عطرو (ښه بوی ورکوونکو موادو) په صنعت کې ورځخه ګټه اخيستل کيږي.

4.6.د بنزالديهايد تعاملات:

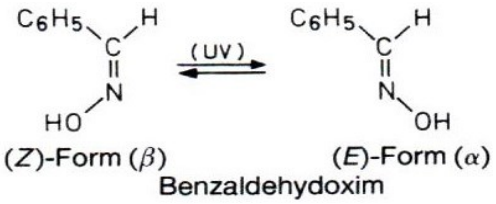
1.4.6. دبنزالديهايد او هايدروکسيل امين تعامل:

دبنزالديهايد او هايدروکسيل امين د تعامل څخه الفا-بنزالديهايداوکزيم حاصليږي چې د ويلی کيدو ټکه يې 35°C ده.



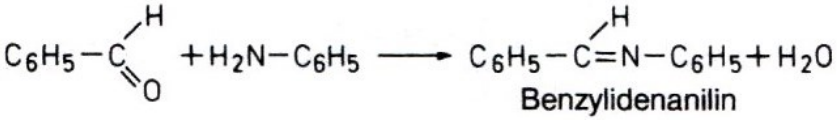
که چيری د الفا-بنزالديهايداوکزيم ايتری محلول ته وچ HCl تير کړو نويوهايدروکلورايد جوړيږي چې دهغې څخه د سوديم کاربونات محلول په وراچولو سره β–Benzaldehydoxim رسوب کوی. د بيتا- بنزالديهايد اوکزيم د ويلی کيدو ټکی 132°C ده. الفا او بيتا اوکزيم په فزيکی او کيمياوي خواصو کې سره تو پيرلري، ليکن دواړه دهايدورلايز په واسطه په

بنزالدیهاید او هایدروکسیل امین بدلیږي د C-C دوه ګونې اړیکې د Z-E ایزومیری په څیر دبنزالدیهاید اوکزیم دوه فضایي ایزومیر موجود دی.

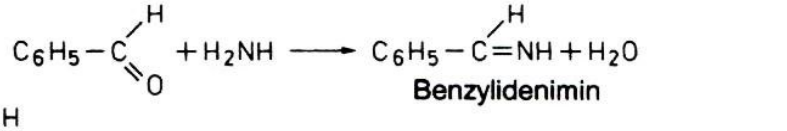


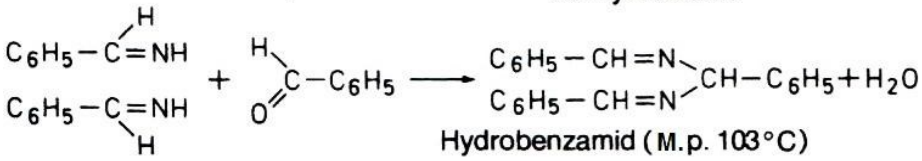
د(Z) ثابت فورم کیدای شي چې د UV وړانګو په واسطه په بنزین کې د (E) په فورم چې زیاته انرژی لري ایزومیریزیشن شي.

2.4.6. دبنزالدیهاید او اولی امین کنډینزیشن: **اروماتیکی** الدیهاید او اولي امین د کنډینزیشن څخه ازومیتین (Azomethin) حاصلیږي د مثال په توګه د بنزالدیهاید او انیلین څخه Benzylidenanilin (Benzanilin) لاس ته راځي چې دویلی کیدو ټکه یې 54°C دئ.

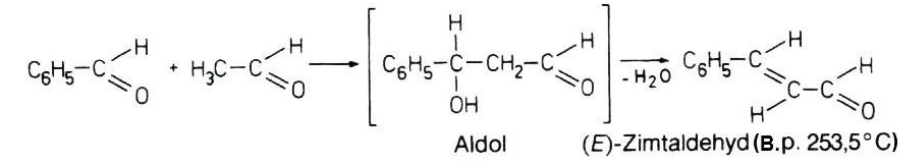


د بنزالدیهاید تعامل د امونیا سره دالیفاتیکی الدیهاید په شان نده. دبنزالدیهاید او امونیا څخه لومړی Benzylidenimin (Benzaldimin) منځ ته راځي چې سمدستي دبنزالدیهاید دیوه بل مالیکول سره یوځای کیږي او N,N´-Benzyliden-bis[benzylidenamin]Hydrobenzamid) حاصلیږي.

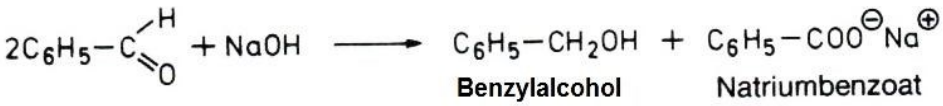




3.4.6. د بنزالديهايد څخه د **Benzyliden** مرکباتو استحصال:
اروماتيکي الديهايد د هغوالديهايد او کيتونو سره چې کم ترکمه دوه فعال هايدروجنونه و لري د سوديم هايدرواکسيد په موجوديت کې د Benzyliden په مرکباتو کنديزيشن کيږي. د منځني جوړ شوی الډول څخه د اليفاتيکی سلسلې په پرتله په اسانۍ اوبه جدا کيږی. ددې علت دادئ چې نوی جوړه شوی دوه ګوني اړيکه هم د کيتونی ګروپ او هم د بنزين حلقې د دوه ګونو اړيکو سره کنجوګيرت ده چې د انرژی له پلوه ډير مناسب سيستم دئ، د مثال په توګه د بنزالديهايد څخه د اسيت الديهايد او يا اسيتون سره- (E) Zimtaldehyd او يا (E)–Benzylidenaceton حاصليږي.

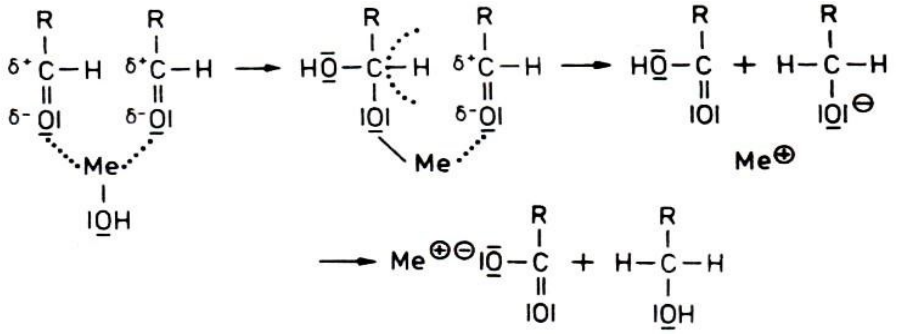


4.4.6. دکنيزارو (**Cannizzaro**) تعامل:
اروماتيکي الديهايد او ياهغه اليفاتيکی الديهايد چې د کربونيل ګروپ ته دالفا په موقعيت کې واقع کاربن کوم فعال هايدروجن ونلري نو Aldol نشي جوړولی، دغسې الديهايد د القلی سره د کنيزارو تعامل اجرا کوي. ددوو مولو الديهايد څخه يو مول اولي الکول او يو مول د کاربن تيزابو مالګه جوړيږي د مثال په توګه بنزالديهايد په بنزيل الکول او بنزوئيک اسيد او يا دهغې په مالګه دسپرو پارسيونيشن Desproportionation کيږي (3).



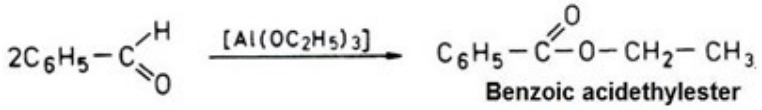
دغه ډول تعامل چې په هغې کې يوه ماده هم اکسيدی او هم ارجاع کيږي يعنې د اکسيديشن لوړه او کمه درجه نيسي د Oxidoreduction په نامه يادېږي.

د پورتنی تعامل(Disproportionation) ميخانکيت تر اوسه په ښکاره توګه ندی څرګند. ليکن د غسې فکر کيږي چې د تعامل په اوله مرحله کې دوه مولهالديهايد د يوه مول القلی سره يو لومړنی کامپلکس جوړوي. په دغه کامپلکس کې د فلز آيون د کربونيل ګروپ د اکسيجنو سره ضعيفه اړيکه جوړوي. دا ددې سبب ګرځي چې د کاربن پر اتومو مثبت چارج قوی شي او دالقلی د $\overset{\ominus}{O}H$ ايون په اسانۍ د کربونيل د ګروپ پر يوه کاربن نصب شي. ددغه سره يوځای د هايدريد انيون ددوهمي کربونيل ګروپ د کاربن اتوم ته انتقال کيږي، چې تيزاب او الکولات جوړيږي. دتيزابو او القلی تعامل په نتيجه کې د تيزابو په انيون او الکولو بدليږي.



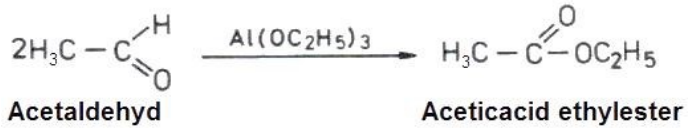
5.4.6. د **Tischtschenko** تعامل:

د Tischtschenko د تعامل له مخې بنزالديهايد د الومينيم ايتيلات کتلست په موجوديت کې په بنزوئيک اسيد ايتايل ايستر بدليږي.

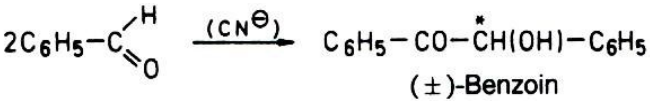


څرنګه چې الکولات داوبو په واسطه تجزيه کيږي نو لدې کبله د الديهايد Disproportionation په بی اوبو چاپيريال او وچو موادو سره ترسره کيږي. دالديهايد

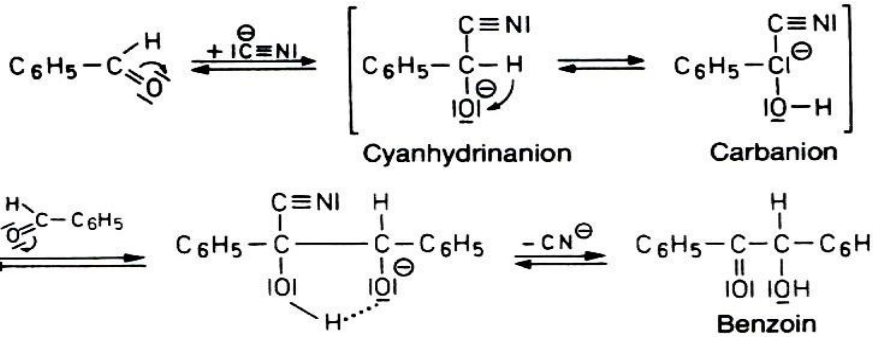
د دسپرو پارسيونيشن څخه جوړ شوی الکول او تيزاب سمدستي په مربوطه ايستر بدليږي.اليفاتيکی الديهايد هم د پورتني تعامل په واسطه په ايسر بدليږي د مثال په توګه داسيت الديهايد څخه اسيتک اسيد ايتايل ايستر حاصليږي.



6.4.6 دبنزوين تعامل **(Benzoincondensation)**: د بنزوين **(Benzoin)** تعامل داروماتيکی الديهايدو د ځانګړی تعاملاتو څخه شميرل کيږي. دوه موله بنزالديهايد د پتاشيم سيانيد د اوبلن الکولی محلول د کتلستی اغيزی لاندې د Benzoin په رسيمات بدليږي.



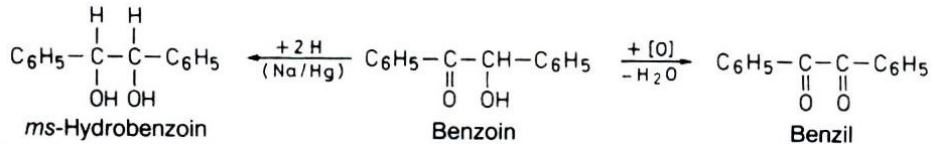
د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ.



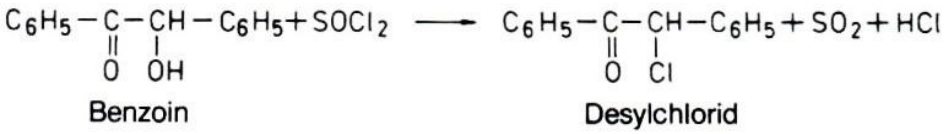
لومړی د بنزالديهايد د کربونيل ګروپ دکاربن سره د سيانيد انيون $\overset{\ominus}{CN}$ نکليوفيلي جمعی تعامل کوي په جوړ شوی سيان هيدرين انيون کې د هايدروجن تيزابيت د سيان (CN) ګروپ په واسطه زياتيږي او ډپروتون په توګه اکسيجن ته انتقال کوي او کرب انيون(Carbanion) جوړيږي. دغه کرب انيون په دوهمي بنزالديهايد نکليوفيل نصب کيږي او يو نوی انيون جوړيږي چې د سيانيد انيون د جداکيدو او دهغې سره سم د پروتون د

انتقال وروسته په Benzoin بدليږي. په پورتني تعامل کې مهمه او تعين کوونکی مرحله دعادی الکتروفيلي بنزالديهايد Umpolung ده په يوه نکليوفيلي تعامل کوونکې باندی دا پدې معنی چې د بنزالديهايد د کربونيل ګروپ کاربن چې په عادي حالت کې قسمی مثبت چارج لري د $\overset{\ominus}{CN}$ د نصب کيدو وروسته منفي چارج نيسي.

بنزوين يوه کرستلی ماده ده چې د ويليکيدو ټکه يې 137°C ده. اليفاتيکی الفا-هايدروکسی کيتونو او قندو ته ورته د فينيل هيدرازين سره اوزازون Osazon جوړوي چې دسانتی ګيراد په 225^0 کې ويلی کيږي. د بنزوين داکسيديشن څخه دښوري تيزابو سره Benzil (1,2-Diketon) حاصليږي (M.p.95°C). بنزوين د سوديم امالګم په واسطه په ميزوهايدرو بنزوين ms-Hydrobenzoin ارجاع کيږی (M.p.137°C).

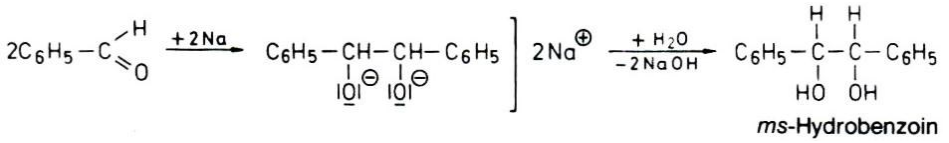


بنزوين د تيونيل کلورايد سره په Desylchlorid بدليږي چې دويلی کيدو ټکه يې 68°C ده.



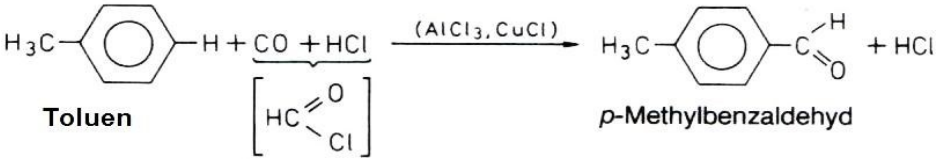
7.4.6. ارجاعی پيوستون **(coupling):**

که فلزی سوديم دبنزالديهايد ايتری محلول سره يوځای شي نو مستقيم meso-Hydrobenzoin حاصليږي.



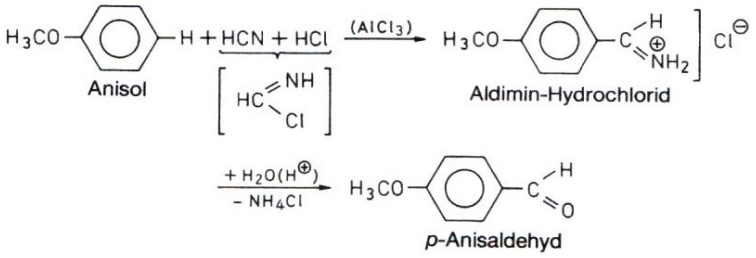
5.6. دبنزالدیهاید مشتقات: **اروماتیکی الدیهاید استحصال د مستقیم فورمیلیشن په واسطه په لاندې ډول ممکن دئ.**

1.5.6. دګټرمن کوخ سنتیز **(Gattermann-koch-synthese) : که د هایدروجن کلورایډ او کاربن مونو اکسید وچ ګازونه د الومینیم کلورایډ $Alcl_3$ او Cucl په موجودیت کې بی اوبو تالوین ته تیرکړو نو پارا- میتایل بنزالدیهاید حاصلیږي. دتعامل په چاپیریال کې لومړی فورمیل کلورایډ جوړیږي چې زیاتره داولی معوضي په پارا موقعیت کې فورمیلیشن اجرا کیږي. دغه تعامل د Friedel-Crafts-Acylation یوخاص حالت دئ.**

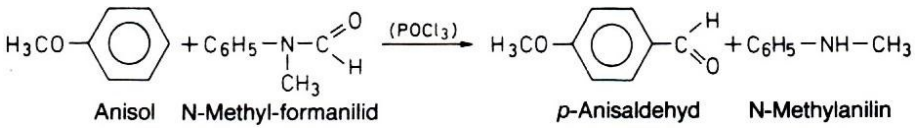


6.6. دفینول او فینول ایتر- الدیهاید: **ددغه الدیهاید د استحصال مختلفی طریقی په لاندې ډول دي.**

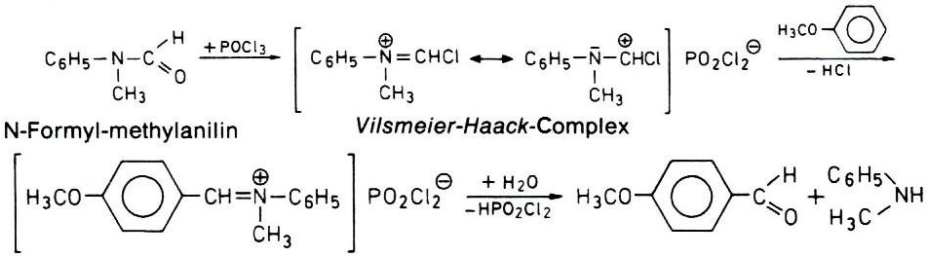
1.6.6. د ګټرمن- الدیهایدسنتیز **(Gattermann-Aldehyds ynthese) : دګټرمن کوخ پورتنی سنتیز په فینول او فینول ایتر باندې یواځې پدې توګه استعمالیدلی شي چې د کاربن مونو اکسید پر ځای د بی اوبو سیانیک اسید څخه کار واخیستل شي. د کتلست په توګه $Alcl_3$ اویا $Zncl_2$ د محلل په توګه ایتر، کلوروفورم، بنزین، کلوربنزین او یا 2,2,1.1- تیترا کلورایتان استعمالیږي. د څو قیمته فینولو فورمیلیشن دفریدل- کرفت کتلست څخه بی غیرهم اجرا کیدلی شي په تعامل کې لومړی یو منځنی Formimidchlorid چې د جداکیدو وړندئ جوړیږي. دغه د فینول او فینول ایترو سره په Aldiminhydrochlorid بدلیږي چې هغه دنریو تیزابو سره دګرمولو په واسطه په الدیهاید هایدرولایز کیږي.**



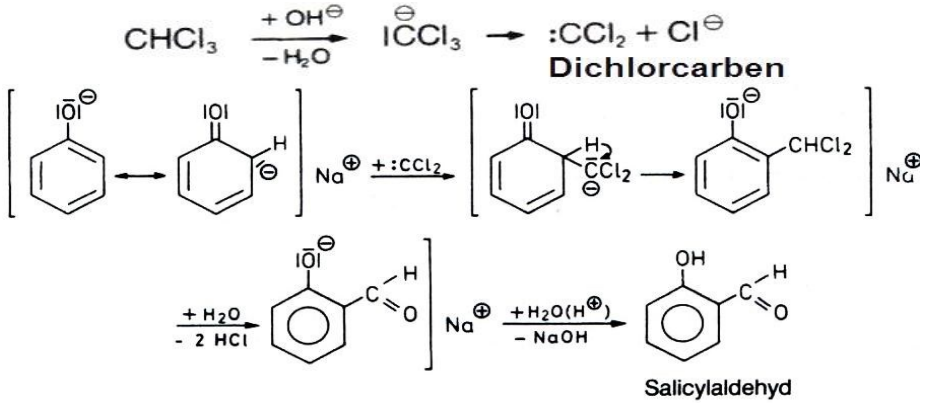
2.6.6. فيلز مايږ- هک سنتيز **(Vilsmeier-Haack-Synthese) : دغه ميتود** داروماتيکی مرکباتو اوپه ځانګړي توګه د فينول ايتر او دای الکايل انيلين د فورميليشن لپاره استعماليږی. وروسته ددغه ميتود په واسطه زيات شمير اليفاتيکی الديهايد هم استحصال شول. که چيری د N-Methyl –formanilid او Phosphoroxy chlorid دمعادل مالیکلولار مقدار و مخلوط د Anisol سره د تودوخې په 10°C کې يو ځای کړو نودهايدرولايز وروسته P-Anisaldehyd حاصليږي.



دغه تعامل هم د فريدل- کرفت- اسيليشن يوځانګړئ حالت دئ چې د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ: دفاسفوراوکسی کلورايد او فورميل ګروپ څخه لومړی د Vilsmeier-Haack-Complex جوړيږي چې دAmidchlorid(مالګه Chlormethyleniminium) په توګه دانيزول په پارا موقعيت کې الکتروفيلي تعامل اجرا کوي. دهغه څخه حاصل شوی مرکب دهايدرولايز په واسطه په p-Anisaldehyd او N-Methylanilin بدليږي.

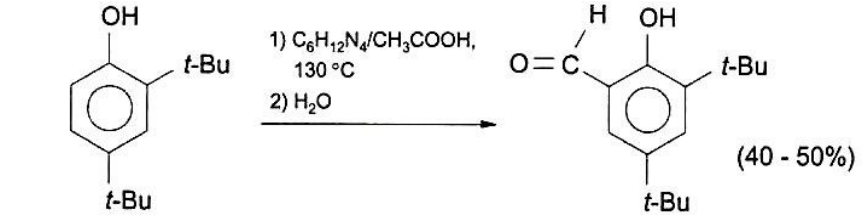


3.6.6. رايمر-تيمان سنتيز (**Reimer-Tiemann-Synthese**) : ددې طريقې له مخې هم اروماتيکي الديهايد لاس ته راوړل کيږي د مثال په توګه که دفينول سره کلورو فورم د القلی په موجوديت او د تودخې په 65-70°C کې يوځای شي نو د پارا-هايدروکسی الديهايد ترځنګ په زياته اندازه اورتورهايدروکسی الديهايد حاصليږي. د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ: د کلوروفورم څخه د القلی په موجوديت کې لومړی دای کلورکربين (دای کلورميتلين) منځ ته راځي چې د فينولات انيون په ميزومير نصب کيږي. دپروتون د انتقال وروسته په القلی محيط کې دداي کلورميتايل ګروپ په الديهايد ګروپ بدليږي چې دتيزابی کولو په واسطه په سالیسيل الديهايد بدليږي. سالیسيل الديهايد داوبو د بخار په واسطه جدا کيږي او پارا-هايدروکسی بنزالديهايد د جانبی مرکب په توګه د پاتی شوی مخلوط څخه لاس ته راوړل کيږي.



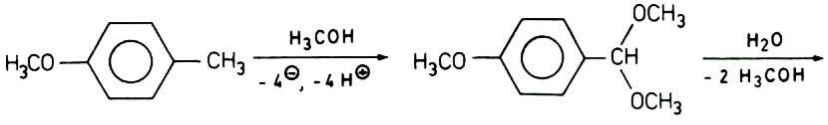
4.6.6. دوف سنتيز **(Duff-synthese) :**

د دوف سنتيز د Sommelet تعامل ته ورته دي. د دوف سنتيز په واسطه فينول دHexamethylentetramin سره داورتو په موقعيت کې فورمولیشن کيږي د مثال په توګه:

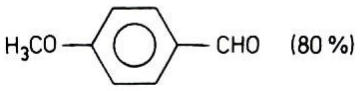


2,4-Di-*tert.*-butylphenol 3,5-Di-*tert.*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd

5.6.6 الکترو اکسیدیشن **(Electrooxidation)** : په تخنیک کې د تالوین د پارا مشتقاتو څخه د الدیهاید د استحصال لپاره ګټه اخیستل کیږي د مثال په توګه:



p-Methoxytoluene *p*-Anisaldehyddimethyl-acetal



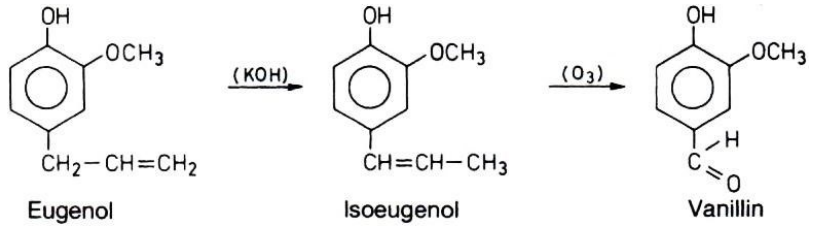
p-Anisaldehyd (B.p. 248°C)

P-Anisaldehyd د ښه بوی ورکوونکو موادو په توګه استعمالیږی.

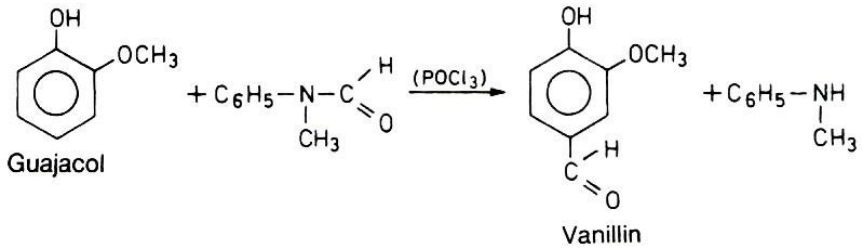
7.6. فانیلین **(Vanillin)** :

فانیلین (4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd) په زیاتو نباتاتو کې د ګلیکلوزید په څیر پیدا کیږي. فانیلین بی رنګه دستنی په شان کرستلونه جوړوي چې دویلی کیدوټکه یې 81°C دئ. د $FeCl_3$ سره بی نفش آبی رنګ ورکوي او په صنعت کې دمصنوعی ښه بوی ورکوونکو موادو د جوړولو لپاره ورڅخه کار اخیستل کیږي. د فانیلین د استحصال طریقې په لاندې ډول دي.

1.7.6. د **Eugenol** څخه : Eugenol دالقلی په موجودیت کې په Isoeugenol ایزومیریزیشن کیږي چې د هغې د جانبی ځنځیر دوه ګوني اړیکه د بنزین حلقې ددوه ګونو اړیکو سره کنجوګیرت ده. د ایزواویګینول (Isoeugenol) د اکسیدیشن څخه د اوزون سره فانیلین حاصلیږي (محاصله 84٪).

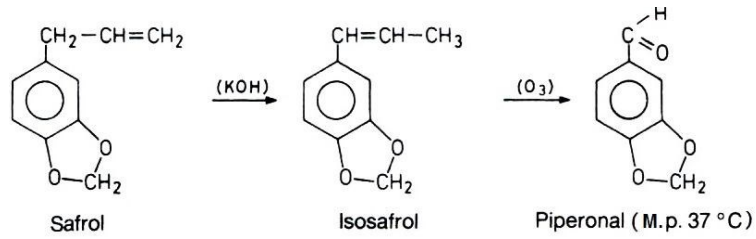


2.7.6. د **Vilsmeier-Haack-Synthese**: دفيلز مايږ- هاک ميتود له مخې ګوياکول (Guajacol) د تو دوخې په 10°C کې په فانيلين بدليږي (محاصله ٪70).



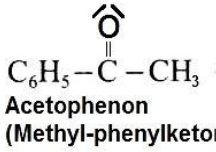
8.6. پيپيرونال **(Piperonal):**

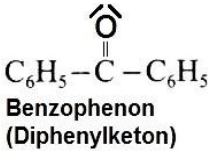
Piperonal (3,4-Methylendioxy-benzaldehyd) چې د ښه بوی ورکوونکې موادو په توګه د هيليوتروپين (Heliotropin) په نامه مشهور ده د زافرول(Safrol) طبيعی موادو څخه لاس ته راوړل کيږي. Safrol دالقلی په موجوديت کې په Isosafrol ايزوميريزيشن کيږي چې داوزون په واسطه په Piperonal اکسيديشن کيږي.



9.6. اروماتيکي کيتون:

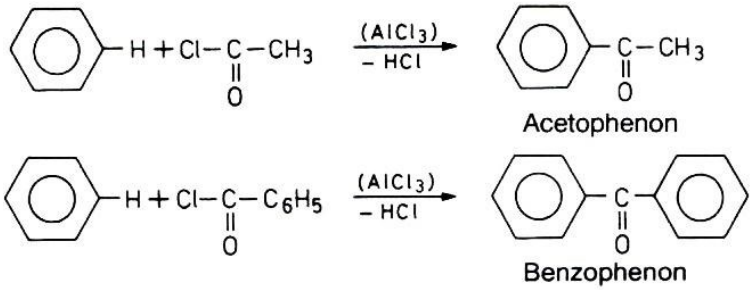
په دغه سلسله مرکباتو کې د مخلوط اليفاتيکی- اروماتيکي کيتونو (Monoarylketon) اوخالصو اروماتيکي کيتونو (Diarylketon) ترمنځ توپير کيږي چې ددوی ساده مثالونه په لاندې ډول دي(2).



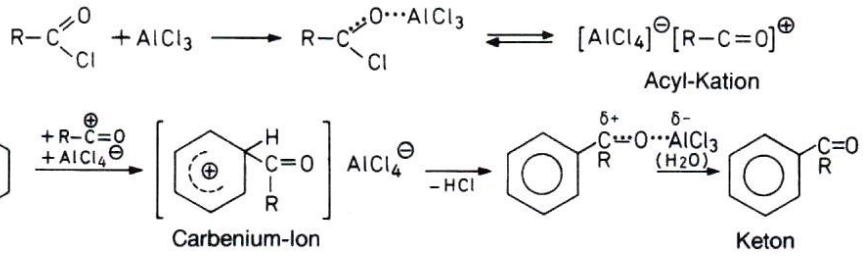


استحصال:

1.9.6. دفريدل-کرفت اسايليشن: **اروماتيکی هايدروکاربنو د تعامل څخه د اليفاتيکی تيزابو کلوراید او يا اروماتيکی تيزابو کلوراید سره د الومينيم کلوراید په موجوديت کې کيتون حاصليږي د مثال په توګه:**



دتعامل ميخانکيت د نورو اروماتيکي الکتروفيلي تعويضي تعاملاتو په څيرده. دليوس تيزابو د مثال په توګه د الومينيم کلوراید په موجوديت کې لومړی د اسيل هلوجنيد څخه د اسيل کتيون (Acyl-kation) منځ ته راځي چې د اروماتيکی هايدروکاربن د مثال په توګه د بنزين پرحلقه الکتروفيل نصب کيږي او Carbenium-Ion جوړيږي چې اروماتيکي سيستم له منځه ځي. دپروتون په جدا کولو سره دوباره اروماتيکي سيستم منځ ته راځي او کيتون حاصليږي.

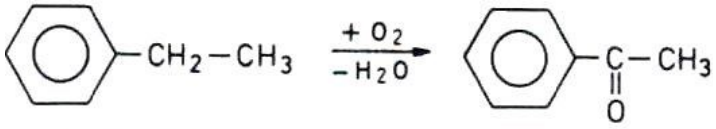


څرنګه چې حاصل شوی کيتون يومول $AlCl_3$ دځان سره تړي چې لومړی د هايدرولايز وروسته جدا کيږي يعنې $AlCl_3$ مصرف کيږي نولدې کبله د فريدل -کرفت- اسيليشن توپير دالکايليشن سره دا دئ چې په اسيليشن کې د $AlCl_3$ کتلست د يوه مول څخه زيات په کاروړل کيږي ترڅو تعامل تر سره شي. په ورته ډول د تيزابو انهايدراید څخه هم د الومينيم کلوراید په موجوديت کې د Acyl-kation جوړيږي چې داروماتيکی هايدروکاربنو سره د اسيليشن تعامل اجرا کوي او کيتون حاصليږي.

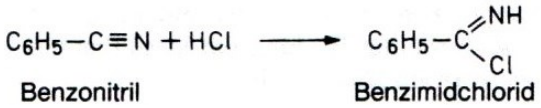


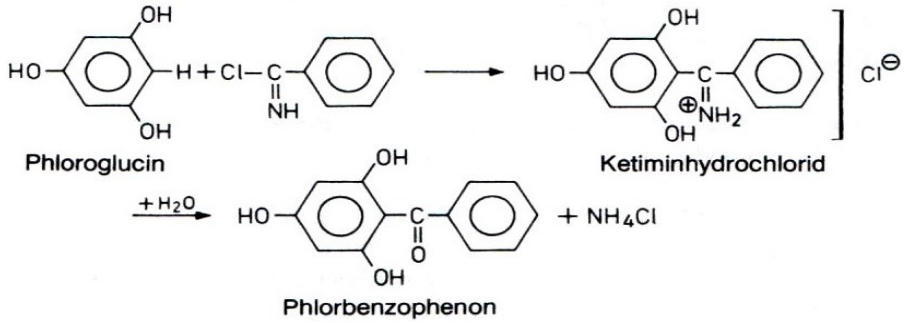
څرنګه چه دلته هم د تيزابو او هم د حاصل شوی کيتون په واسطه $AlCl_3$ تړل کيږي نولدې کبله په دغه حالت کې ضروری ده چې کم ترکمه دری موله $AlCl_3$ استعمال شي.

2.9.6. د ايتايل بنزين د اکسيديشن څخه : **ايتايل بنزين د هوا داکسيجن په** واسطه په اسيتو فينون اکسيدی کيږي.



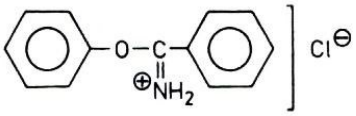
3.9.6 د هويش **(Hoesch)** کيتون سنتيز: **د څو قيمته فينولواودتيزابو نيتريل څخه** د هايدروجن کلوراید په موجوديت او ايتری محلول کې کيتون حاصليږي.



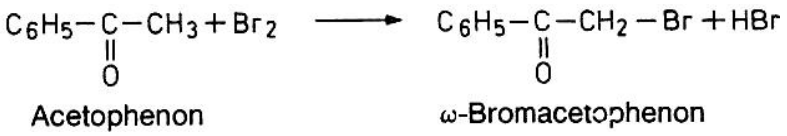


حاصل شوئ Benzimidchlorid د Phloroglucin سره په Ketiminhydrochlorid بدليږي چې د هغې د ګرمولو څخه داوبو سره امونيا جدا کيږي او Phlorbenzophenon (2,4,6-Trihyroxyphenyl-phenylketon) يا (2,4,6-Trihydroxybenzophenon) حاصليږي.

په پورتني تعامل کې يو قيمته فينول Ketiminhydrochlorid نه جوړوي، بلکه Imidoesterhydrochlorid منځ ته راځي د مثال په توګه:



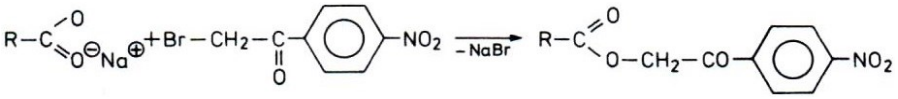
10.6. اسيتوفينون **(Acetophenon)** : اسيتوفينون يوه کرستلی ماده ده چې دويلی کيدو ټکه يې 20°C ده. داسيتون په څير د اسيتوفينون د ميتايل ګروپ هايدروجنونه فعال دي. دهغې دکلورونيشن اويا برومنيشن څخه w-Chloracetophenon (Phenacylchlorid)، M.p.60°C اويا ω-Bromacetophenon (Phenacylbromid)، M.p.51°C حاصليږي.





Acetophenon ω-Chloracetophenon

ددواړو هلوجن کيتونو څخه په زياته اندازه د عضوی مرکباتو د سنتيز لپاره ګټه اخيستل کيږي. او قوی اوخکې بهوونکی اثرلري. Phenacylbromid يا p-Brom- اويا P-Nitro-phenacylbromid دکاربن تيزابو دسوډيم مالګې سره کرستلی ايستر جوړوي. دغه تعامل د کاربن تيزابو د تشخيص لپاره استعماليږي.

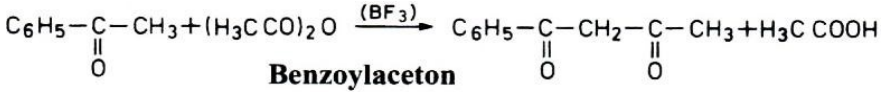


د بنزالديهايد او اسيتوفينون دکندينزيشن څخه Benzylidenacetophenon (Benzal-acetophenon,1,3-Diphenyl-2-propen-1-on) لاس ته راځي.



Benzylidenacetophenon, Chalkon

داروماتيکی سلسلې β، α - غيرمشبوع کيتونونه د Chalkone په نامه هم يادږي.
داسيت انهايدراید او اسيتوفينون د تعامل څخه د بورتری فلوراید په موجودیت کې په ډيره ښه محاصله Benzoylaceton، M.p. 59°C حاصليږي.



Benzoylaceton

د Acetylaceton په څير Benzoylaceton هم د Keto-Enol-Tautomerie لري چې 99٪ يې د Enol–form لري او د اينترامالیکلولار هايدروجنی اړيکو په واسطه ثابتيږي.



Benzoylaceton

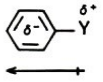
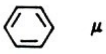
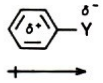
11.6. ديپول مومنت:

دبنزين مالیکول چې کومې معوضي و نلری د خپل متناظر شپږ ضلعي جوړښت له سببه کوم ديپول مومنت نلري. ليکن دبنزين مشتقات لدې کبله چې معوضي د بنزين حلقې ته الکترونونه ورکوي او يائې رانيسي مختلف ديپول مومنت لري. د بنزين حلقه چې يوه معوضه ولري نود اکتروني وريځو تناظر يعنې د الکتروني وريځو مساويانه ويش له منځه ځي او ديپول مومنت پيدا کيږي.

a) الکترون ورکوونکي ګروپونه د بنزين حلقې الکتروني کثافت زياتوی چې له همدې سببه د هغې نکليوفيلي خواص د الکتروفيلي معيارو په مقابل کې هم زياتيږي. دا دبنزين دحلقی دفعال کيدو سبب ګرځي او دوهمی الکتروفيلي معيارپه اسانی نصب کيږي. داډول ګروپونه د "فعال کيدونکو معوضو" په نوم يادیږي.

b) الکترون رانيوونکي ګروپونه د بنزين حلقې الکتروني کثافت کموی چې له همدې سببه د هغې نکليوفيلي خواص دالکتروفيلي معيارو په مقابل کې هم کميږي. داد بنزين د حلقې دغير فعال کيدو سبب ګرځي او د دوهمي الکتروفيلي معيار په مشکل نصب کيږي. دا ډول ګروپونه د "غير فعال کيدونکو معوضو" په نوم يادیږی.

جدول: دبنزين مشتقاتو ديپول مومنت (دتودوخې په 20-25°C په بنزين کې اندازه شوی ده)

		ديپول مومنت μ [Debye]	د μ جهت
a) الکترون ورکونکی معوضي	Y = OH	1,6	
	$N(CH_3)_2$	1,6	
	NH_2	1,5	
	OCH_3	1,2	
	CH_3	0,4	
Benzene	H	0,0	 $\mu = \pm 0$
b) الکترون رانیوونکی معوضي	Y = COOH	1,0	
	I	1,3	
	Br	1,5	
	Cl	1,6	
	$COOC_2H_5$	1,9	
	CHO	2,8	
	$COCH_3$	2,9	
	CN	3,9	
	NO_2	4,0	

د ديپول مومنت اندازه او جهت د مثبت او منفي اندوکتيف ايفکت او ميزوميری ايفکت نتيجه ده.

12.6. بنزوفينون: (Benzophenon) بنزوفينون په زياتره عضوی محللو کې حليږي ليکن په اوبوکې دحل کيدو قابليت نلري. دسوډيم امالګم سره بنزوفينون به بنزهيدرول بدليږي چې دسانتی ګراد په 69° کې ويلی کيږي.

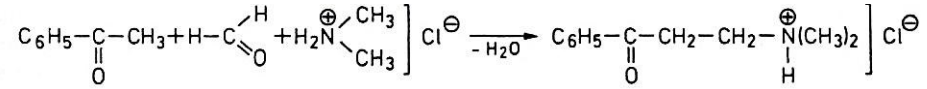
$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_6H_5$$

Benzhydrol

دبنزوفينون څخه يواځې يو oxim چې دويلی کيدو تکه يې 143°C ده جوړيږي، ليکن د مخلوط کيتونو څخه د oxim دوه فضايې ايزوميرونه وجود لري (دبنزالديهايداوکزيم مقايسه کړئ، مخ ۱۱۴).

$$C_6H_5-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-C_6H_5$$ Benzophenonoxim

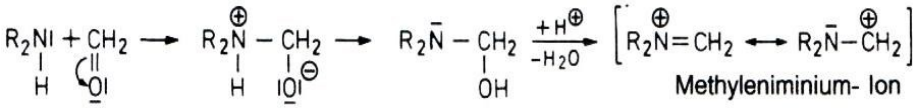
1.12.6. د **Mannich** تعامل : د يوه CH تيزابي مرکب کندينزيشن دفورم الديهايد سره د دومي يا اولي امينو په موجوديت کې، چې زياتره د هايدروکلورايد په شکل موجود وي، دMannich تعامل څخه عبارت دئ. که چيری کيتون د مثال په توګه اسيتوفينون د فورم الديهايد سره يوځای کړو اود دای ميتايل امونيم کلورايد معادل ماليکولار مقدار وراظافه کړو، نود هغوی د کندينزيشن څخه β-Aminoketon حاصليږي. د فورم الديهايد سره په تعامل کې دواړه برخه لرونکې مواد د Methylenkomponente او Aminkomponente په نامه يادږي.



Acetophenon (Methylen komponente) | Dimethylammoniumchlorid (Aminkomponente) | ω-Dimethylamino-propiophenon-hydrochlorid

د Methylenkomponente په توګه يواځې هغه مرکبات استعماليږي چې د کندينزيشن شرايطو لاندې د نکليوفيل په توګه عمل وکړي. د Mannich تعامل هغه وخت تر سره کيدلی شي چې د Amin نکليوفيلي خواص دCH- تيزابي Methylenkomponenete په پرتله قوی وي.

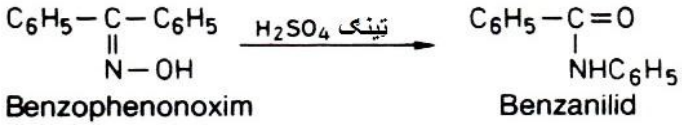
د تعامل ميخانکيت د تعامل په شرايطو پوري اړه لري. په حنثی او تيزابي محلول کې لومړی دامين د نايتروجن ناپيلی الکترونونه د فورم الديهايد دکربونيل ګروپ پرکاربن نصب کيږي. دپروتون د نصب کيدو او د اوبو دجدا کيدو وروسته يو کيتون منځ ته راځي چې دهغې کاربن مثبت چارج لري. Methyleniminium-Ion چې د ميزوميری په واسطه ځان ثابتوي د اسيتوفينون د Enol-Form سره په β-Aminoketon (د Mannich قلوی) بدليږي.



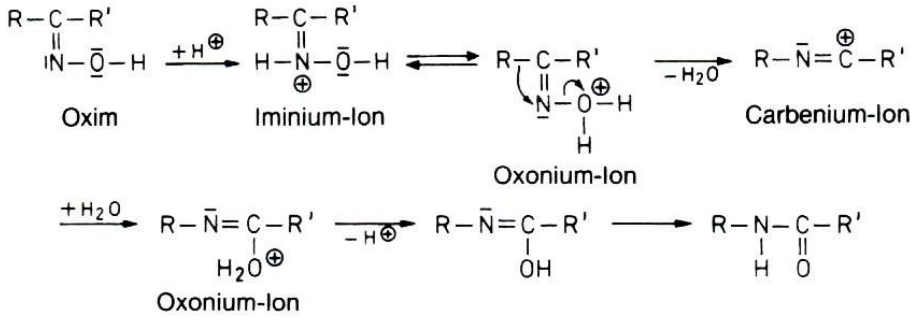


د Mannich قلوی

2.12.6 د Beckmann-Rearrangement : کيتواوکزيم (Ketoxime) د ټينګو معدنی تيزابو لکه ټينګ H_2SO_4 يا د فاسفور پنتاکلوراید په ايترو اويا د بنزين سلفونيل کلوراید د پيريدين محلول په موجوديت کې د کاربن تيزابو په امید او يا انيليد بدليږي دمثال په توګه د Benzophenonoxim څخه Benzanilid حاصليږي.



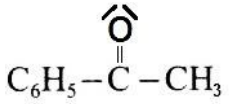
دپورتنې تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ: لومړی د معدنی تيزابو يو پورتون د Ketoxime د نايتروجن اويا اکسيجن اتوم پر جوړه ناپيلی الکترونو نصب کيږي Iminium-Ion اويا Oxonium-Ion جوړيږي. داوبو دجدا کيدوسره د R بقيه دانيون په توګه د کاربن څخه نايتروجن ته انتقال کوي او Carbenium-Ion منځ ته راځي. وروسته يو مالیکول اوبه نکليوفيل په Carbenium-Ion نصب کيږي چې د پروتون جدا کيدو وروسته د کاربن تيزابو امید او يا انيليد حاصليږي.

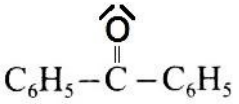


13.6. لنډيز:

اروماتيکي الديهايد هغه الديهايد دي چې د هغې د الديهايد ګروپ مستقيم د بنزين حلقې سره وصل وي. ددغه سلسلې ساده او مهم استازی بنزالديهايد دی چې د ترخه بادامو تيلو په نوم هم يادېږي. اروماتيکي الديهايد او کيتون په خپلو تعاملاتو او خواصو کې د الیفاتيکی الديهايد او کيتون څخه ډير توپير نه لري. خوکله چې اروماتيکي کرکټر د کيمياوي خواصو د تغيريدو سبب ګرځي هغه په خاصه او ځانګړی توګه تر خېرنې لاندې نيول کېږي.

په اروماتيکي کيتونو کې د مخلوط اليفاتيکی-اروماتيکي کيتونو(Monoarylketon) او خالصو اروماتيکي کيتونو (Diarylketon) ترمنځ توپير کيږی چې ددوی ساده مثالونه په لاندې ډول دي:


Acetophenon
(Methyl-phenylketon)


Benzophenon
(Diphenylketon)

14.6. پوښتنې:

1. اروماتيکي الديهايد او کيتون څه ډول مرکباتو ته ويل کيږي، واضح يې کړی؟
2. داروماتيکی الديهايد مهم اوغوره استازی کوم دی؟
3. بنزالديهايد د Sommelet تعامل له مخې څنګه لاس ته راځي د تعامل ميخانکيت يې وليکی.

4. د بنزالديهايد غوره خواص کوم دي؟

5. دبنزالديهايد او هايدروکسيل امين د تعامل څخه کوم مرکب لاس ته راځي دهغې دوه فضايي ايزومير رسم کړی؟

6. دبنزالديهايد د کنيزارو(Cannizaro) تعامل ميخانکيت وليکئ؟

7. بنزوين (Benzoin) دبنزالديهايد څخه څرنګه لاس ته راځي د تعامل ميخانکيت يې وليکئ؟

8. د (Vilsmeier-Haack-Synthese) په ځانګړی توګه دڅه ډول الديهايدو داستحصال لپاره په کار وړل کيږی دیوه مثال په واسطه يې واضح کړئ؟

9. داروماتيکی کيتونو ترمنځ کوم توپير موجود دئ د يوه مثال په واسطه يې توضيح کړی؟

10. دفريدل-کرفت-اسايليشن له مخې Acetophenon څرنګه لاس ته راځي دتعامل ميخانکيت يې وليکئ؟

11. ديپول مومنت په يو مالیکول کې کوم وخت مينځ ته راځي؟

12. مثبت اومنفی اندوکتيف ايفکت او ميزوميری ايفکت د ديپول مومنت په اندازه او جهت څه اغيز لري؟

13. څه ډول کيتونونه او خکې بهوونکی اثر لري؟

14. د Mannich تعامل څه ډول تعامل ته ويل کيږي؟

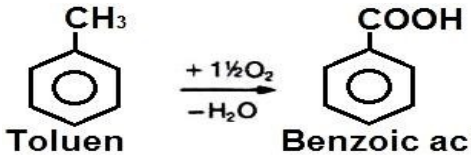
اووم فصل

اروماتيکي کربوکسيليک اسيد (ارين کربوکسيليک اسيد)

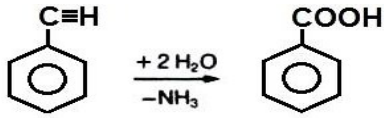
7. سريزه :
په دغه سلسله کې دوه ډوله کربوکسيليک اسيد د يوه او بل څخه توپير کيږي. يوئې هغه دې چې په هغې کې يو او يا زيات د کربوکسيل ګروپونه د اروماتيکی حلقې سره مستقيم وصل وي او بل ډول هغه کربوکسيليک اسيد دي چې د کربوکسيل ګروپ د جانبی ځنځير په اخيری کاربن پوری ترلی وي. د کربوکسيل ګروپو د شمير له مخې پر اروماتيکی حلقه باندې دوی په Mono-, Di- تر Hexacarboxylic acid پوری ويشل کيږي.

1.7. اروماتيکي مونو کربوکسيليک اسيد: د دغه سلسلې ساده نماينده بنزوئيک اسيد ده چې په هغې کې د کربوکسيل يو ګروپ د بنزين پر حلقه وصل دئ.

2.7. بنزوئيک اسيد: بنزوئيک اسيد په زياتو نباتاتو کې پيدا کيږي. د بنزين حلقې د جانبی ځنځير د اکسيديشن څخه هم لاس ته راوړل کيږي. د تخمض کوونکو موادو په توګه د HNO_3 ,CrO_3, $KMnO_4$ او يا د هوا د اکسيجن څخه دکوبالت- اويا منګان- نفتينات (Naphthenat) څخه کار اخيستل کيږي. تر ټولو تولوين په اسانی اکسيديشن کيږي او د بنزوئيک اسيد محاصله هم ډيره زياته ده.



بنزوئيک اسيد د بنزونيتريل د تيزابی اويا القلی هايدرولايز څخه هم حاصليږي.



1.2.7. دبنزوئيک اسيد خواص: بنزوئيک اسيد د ځلانده پانو په شان کرستل کيږي او د ويلی کيدو ټکه يې 122°C ده. په ګرمو اوبو اوهمدارنګه په الکولو او ايترو کې حليږي. د اوبو بخار سره فرار کوي او د بنزوئيک اسيد تاو (بخار) دستوني د خارښت سبب ګرځي. که سوډيم بنزوات (Sudium benzoate) د سوډيم هايدرواکساید او کلسيم هايدرواکساید سره ويلی کړو نو دې کربوکسيليش (Decarboxylation) تر سره کيږي او بنزين لاس ته راځي.

$$C_6H_5COONa + NaOH \rightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

بنزوئيک اسيد (pka=4,21) د سايکلوهکزان کربوکسيليک اسيد (pka=4,86) په پرتله قوی تيزابي خاصيت لري يعنې په زياته اندازه منفک کيږي. ددې علت دادئ چې د لته د فينيل ګروپ د کربوکسيل ګروپ څخه الکترونونه د ځان خواته کش کوي چې دهغې په نتيجه کې پروتون په اسانۍ جدا کيږي. دبلی خوا بنزوئيک اسيد د فورميک اسيد، HCOOH (pka=3,77) په پر تله ضعيف تيزابي خاصيت لري، دا په دې معنی چې د هايدروجن په مقايسه د فينيل ګروپ الکترون ورکوونکی (Electron donator) دئ. پدې توګه د فينيل ګروپ د Electronensextet- π پر همسايه (څنګ) کربوکسيل ګروپ باندې يا د الکترون رانيوونکی (electron acceptor) او يا د الکترون ورکوونکی (Electron donator) په څير اثر کوي. د فينيل د ګروپ اثر په معوضو او د معوضو د P،o اوm موقعيت پوري اړه لري. د مثال په توګه د ميتايل ګروپ electron (Donator يا د هلوجن اود نيتروګروپ (electron acceptor) اثر د مربوط تيزابو پر تيزابيت پەلاندې ډول دئ (13).

	pK_a		pK_a
p-Methylbenzoic acid	4,35	*m*-Nitrobenzoic acid	3,45
p-Brombenzoic acid	4,18	*p*-Nitrobenzoic acid	3,42
p-Chlorbenzoic acid	4,01	*o*-Nitrobenzoic acid	2,17

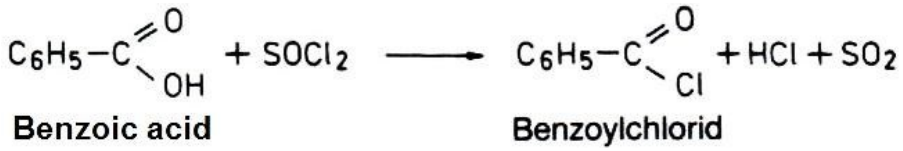
بنزوئيک اسيد د خوراکي موادو د کانسرو کولو (ساتلو) لپاره استعماليږي.

2.2.7. دبنزوئيک اسيد مشتقات:

1.2.2.7 بنزوئيل کلورايد:

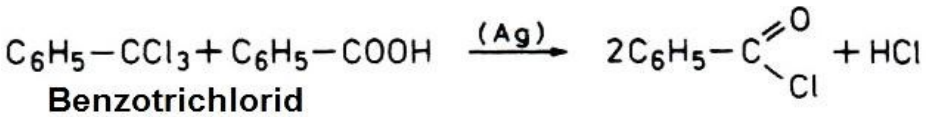
بنزوئيل کلورايد (Bezoylchlorid) دبنزوئيک اسيد د مهمو مشتقاتو څخه شميرل کيږي. دبنزوئيل کلورايد داستحصال مهمي طريقي په لاندې ډول دي:

a) په لابراتوار کې بنزوئيل کلورايد د بنزوئيک اسيد د تقطير څخه د فاسفور پنتا کلورايد او يا تيونيل کلورايد سره حاصليږي.



Benzoic acid Benzoylchlorid

b) په تخنيک کې د بنزو تري کلورايد او بنزوئيک اسيد (1:1) څخه د نقرې په موجوديت کې:



Benzotrichlorid

c) په يخنۍ کې د بنزالديهايد د کلورينيشن څخه:

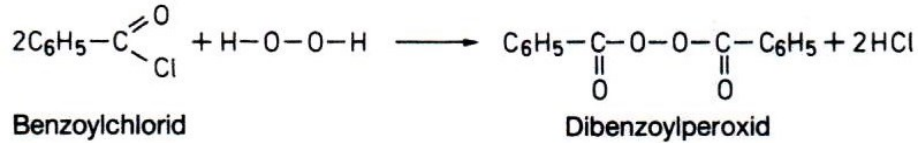


بنزوئيل کلورايد بې رنګه مايع ده دسانتي ګراد په 197° کې ايشيږي او په اوبو کې ډيره کمه حليږي چې له همدې سببه دالیفاتيکی تيزابو د کلورايد په پرتله په ورو هايدرولايز کيږي. بنزوئيل کلورايد اساسا" د بنزوئيل ګروپ د نصب کولو لپاره په الکولو، فينولو او امينو باندې استعماليږي چې په اوبلن القلی محلول اويا پيريدين کې تر سره کيږي.

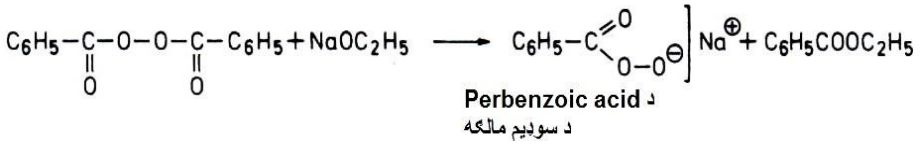
$$RO-H + Cl-CO\,C_6H_5 \rightarrow RO-COC_6H_5 + HCl$$

په پورتنی تعامل کې پيريدين د ضعيفی قلوی په توګه نه يوائې حاصل شوی HCl پرځان نښلوي، بلکه د تيزابو کلورايد سره هم يو کامپلکس جوړوي چې د تعامل د چټکتيا سبب ګرځي. بنزوئيل کلورايد د هايدروجن پر اکسيد سره په القلی محلول کې په دای بنزوئيل پر

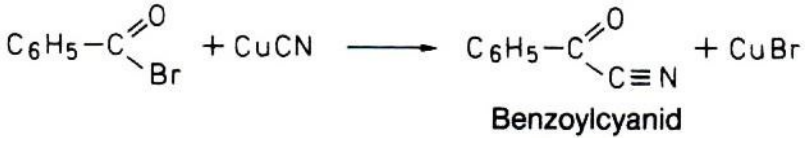
اکسيد بدليږي چې د سپينوونکې مادې په توګه او يا د راديکال جوړونکې په حيث په پوليميريزيشن کې استعماليږي.



که چيرې يو مول دای بنزوئيل پراکسيد په ايتروکې د يومول سوديم ايتيلات سره په الکولو کې يوځای کړو نو دای بنزوئيل پراکسيد په بنزوئيک اسيد ايتايل ايستر او دپربنزوئيک اسيد په مالګه ماتيږي.

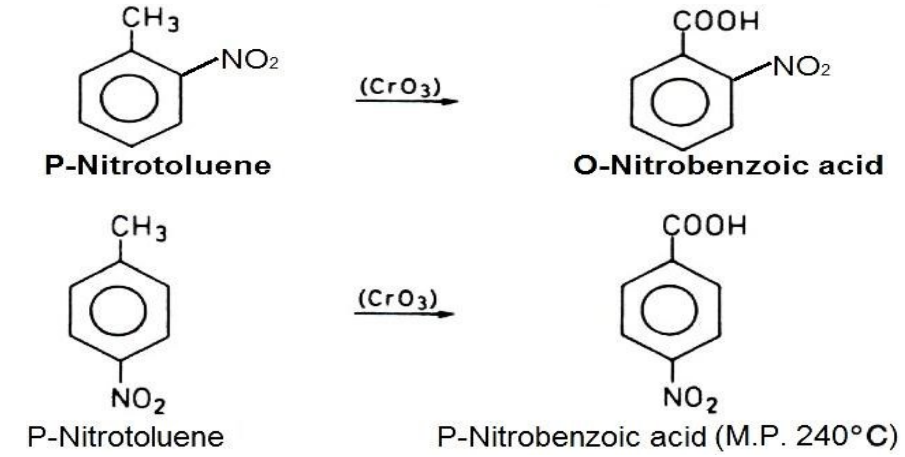


2.2.2.7. بنزوئيل سيانيد:
بنزوئيل سيانيد د بنزوئيل کلوراید او يا بروماید د ګرمولو څخه د CuCN سره لاس ته راوړل کيږي.



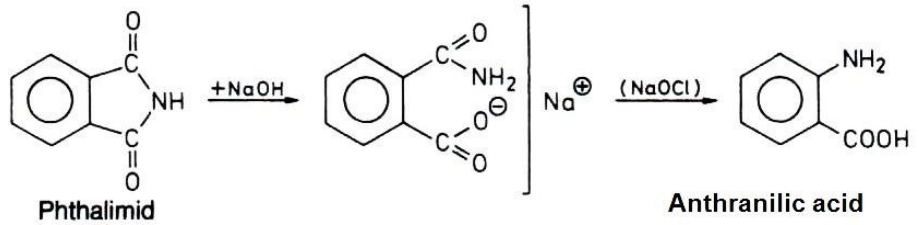
3.2.7. دبنزوئيک اسيد تعويضي مرکبات: د بنزوئيک اسيد د مخامخ (مستقيم) هلوجنيشن، نايتريشن او سلفونيشن څخه دالکتروفيلي تعويضي ميخانکيت له مخې د هغوی د ميتا (m) دموقعيت مشتقات حاصليږي. تر ټولو زيات نايترو= او امينوبنزوئيک اسيد ډير مهم شميرل کيږي.

1.3.2.7. **O-** او **P-** نايتروبنزوئيک اسيد: د اورتو-او پارا-تولوين د اکسيديشن څخه د CrO_3 په واسطه لاس ته راوړل کيږي.



د امينو بنزوئيک اسيد دری ساختمانی ايزومير د مربوطه نايتروبنزوئيک اسيد د ارجاع څخه حاصليږي.

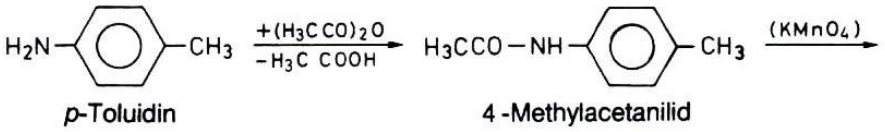
2.3.2.7. انترانيليک اسيد **(Anthranilic acid)** : انترانيليک اسيد (O-امينو بنزوئيک اسيد) په تخنيک کې د Phthalimid اود سوديم هيپوکلوريت د القلی محلول څخه حاصليږي.



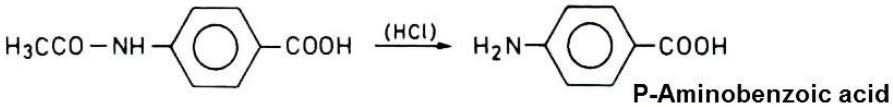
انترانيليک اسيد يوه بی رنګه کرستلی ماده ده چې د ويلی کيدو ټکه يې 146°C ده، په اوبو ، الکولو اوايترو کې حليږي.

3.3.2.7. پارا-امينو بنزوئيک اسيد: زيړ رنګی کرستلونه جوړوي چې د سانتی ګراد په 188° کې ويلی کيږي. پارا-امينو بنزوئيک اسيد يا د پارا-نيترو بنزوئيک اسيد د ارجاع څخه او يا د Methylacetanilid -4 داکسيديشن څخه لاس ته راوړل کيږي. مخکی له دې چې د ميتايل ګروپ اکسيدی کړو بايد لومړی د امين ګروپ داسيتايل ګروپ

په واسطه د اکسيديشن څخه وژغورل شي. د تعامل په اخيرکي د اسيتايل ګروپ د HCl په واسطه دوباره جدا کيږي. 4-Methylacetanilid د P-Toluidin څخه حاصليږي.

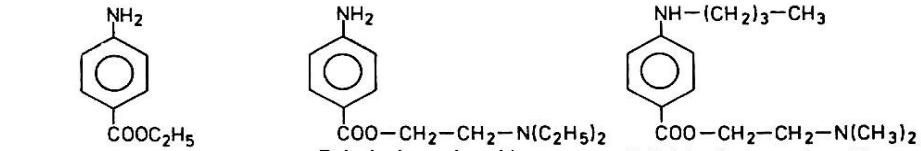


p-Toluidin 4 -Methylacetanilid



P-Aminobenzoic acid

پارا-امينو بنزوئيک اسيد د لمر څخه د ساتونکو موادو په توګه استعماليږي. د پارا-امينو بنزوئيک اسيد ځينی مشتقات د سيمه ييز (ځائي local) بې هوشۍ لپاره په کار وړل کيږي د مثال په توګه:



P-Aminobenzoic acid ethylester (INN:Benzocain,Anaesthesin)

P-Aminobenzoic acid-β-diethylaminoethylester (INN:Procain,Novocain)

P-Butylaminobenzoic acid-β-dimethylaminoethylester (INN:Tetracain,Pentocain)

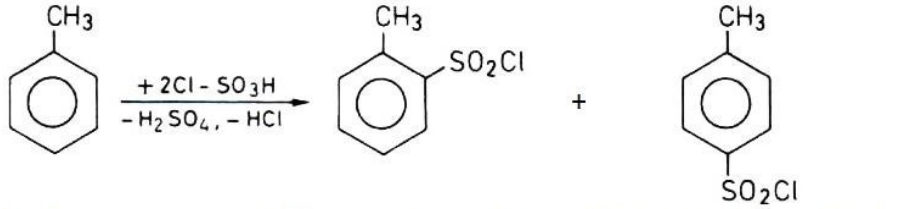
International Non-proprietary Name=INN

4.3.2.7. سلفوبنزوئيک اسيد: m-Sulfobenzoic acid د بنزوئيک اسيد د مستقيم سلفونيشن څخه حاصليږي، ليکن د اورتو او پارا- ايزومير د اورتو او P-Toluenesulfonic acid د اکسيديشن څخه لاس ته راوړل کيږي.

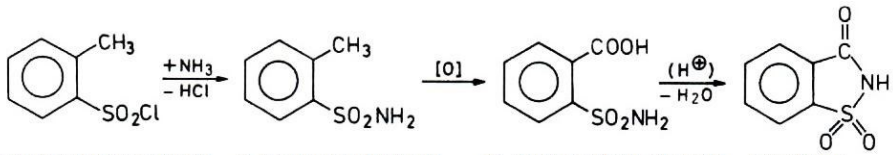
O-Sulfamido-benzoic acid د يوه مهم او منځنی مرکب په توګه د خوږې مادې Saccharin په استحصال کې منځ ته راځي.

Saccharin [1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-dioxid] د تالوين څخه په لاندې ډول لاس ته راوړل کيږي: د تودوخې په 0°C کې د تولوين د کلورسلفونيشن څخه د کلورسلفونيک اسيد په واسطه داورتو او پارا- تولوين سلفونيل کلوراید مخلوط

حاصليږي. دواړه د يوه او بل څخه جدا کيږي. اورتو- تولوين سلفونيل کلوراید دامونيا سره په O-Toluenesulfonamid بدليږي چې د هغې داکسيديشن څخه د CrO_3 په واسطه O-Sulfamoylbenzoic acid حاصليږي. ددې څخه د تودوخې په واسطه اينترامالیکولار اوبه جدا کيږي او د هغې څخه Saccharin چې په اوبو کې په سختۍ حليږي رسوب کوي. Saccharin د سوديم هايدرو اکساید سره د سوډيم په مالګه بدليږي چې په اوبو کې حليږي.



Toluene O-Toluenesulfonylchlorid P-Toluenesulfonylchlorid

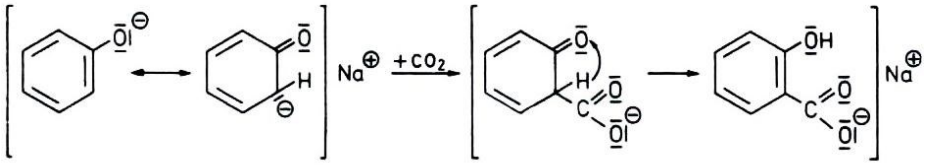


O-Toluenesulfonyl chlorid 0-Teluenesulfonamid O-Sulfamoylbenzoic acid Saccharin

سکرين بی رنګه، کرستلی پوډر دي دويلي کيدو ټکه يې 228°C ده، په اوبو کې په سختۍ ليکن په الکولو کې په اسانۍ حليږي. سکرين د ګوړې په پرتله نږدې 300 ځلی زيات خوږوالی لري.

5.3.2.7 سالیسیلیک اسید (Salicylic acid):

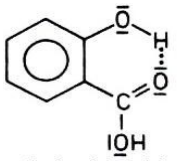
سالیسیلیک اسید (O-Hydroxybenzoic acid) د Salicylalcohol (O-Hydroxybenzylalcohol) او یا د Salicylaldehyd د اکسیدیشن څخه حاصلیدلی شی. په تخنیک کې سالیسیلیک اسید د Kolbe-schmitt د سنتیز له مخې د کاربن دای اکساید او وچو سوډیم فینولات د تعامل څخه د تودوخې په 120-140°C او 5-6 bar فشار کې لاس ته راوړل کیږي. د نویو تجاربو څخه څرګنديږي چې د فینولات انیون میزومیر مستقیم کربوکسیلیشن کیږي یعني یو الکتروفیلي تعویضي تعامل د اورتو په موقعیت کې اجرا کیږي چې په ساده ډول په لاندې توګه ښودل کیږي.



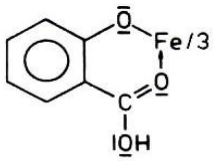
Na-Phenolat Na-Salicylat

که چيرې د سوديم فينولات پرځای د پتاشيم فينولات څخه کار واخيستل شي نو د اساسی مرکب په توګه p- Hydroxybenzoic acid حاصليږي چې دهغې ايستر د خوراکی موادو د کانسرو کولو (ساتلو) لپاره استعماليږي.

خواص: سالیسیلیک اسید د ګرمو اوبو څخه د بی رنګه ستنو په شان کرستل جوړوي چې د سانتي ګراد په 159° کې ویلی کیږي. د pKa قیمت یې 2,98 ده چې د بنزوئیک اسید (pKa=4,21) او پارا- هایدروکسی بنزوئیک اسید (pKa=4,56) په پرتله قوی تیزابي خاصیت لري. د پارا- هایدروکسی بنزوئیک اسید دویلی کیدو ټکی 215°C دئ. څرنګه چې سالیسیلیک اسید اینترامالیکولار Intramolecular هایدروجنی اړیکی جوړوی نو لدې کبله قوی تیزابي خاصیت لري او د $FeCl_3$ سره بنفش آبی، رنګه تعامل اجرا کوي.



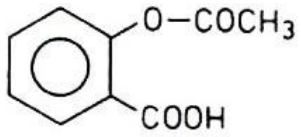
Salicylic acid



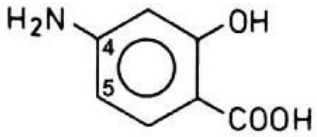
استعمال : دسالیسیلیک اسید څخه په مختلفو برخو کې کار اخیستل کیږي د مثال په توګه د رنګه او بوی ورکوونکو موادو په جوړولو کې استعمالیږی. دسالیسیلیک اسید څخه pimelic acid استحصالیږي او په طب کې د میکروب وژلو لپاره په کاروړل کیږي.

دسالیسیلیک اسید د اسیتال مرکب اسپرین Aspirin (Acetylsalicylic acid) ده چې په طب کې د تبی او درد د منځه وړلو لپاره استعمالیږي. اسپرین د سالیسیلیک اسید او اسیتک اسید انهاید راید څخه د ګوګړو تیزابو په موجودیت کې لاس ته راوړل کیږي.

همدارنګه p-Aminosalicylic acid د نرۍ مرض (توبرکلوز) په تداوی کې ډير اغيزمن اثر لري.

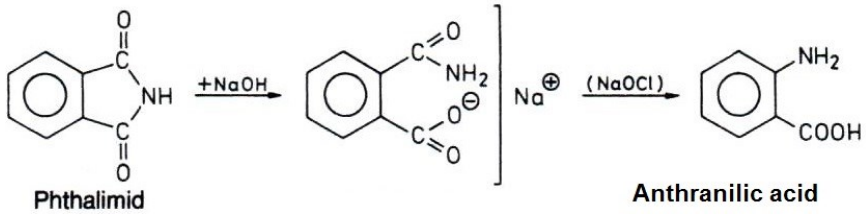


Acetylsalicylic acid
Aspirin



P-Aminosalicylic acid

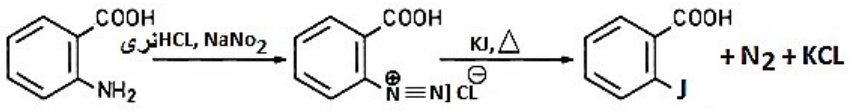
6.3.2.7. انترانيليک اسيد (Anthranilic acid): انترانيليک اسيد د بنزوئيک اسيد د اورتو- امينو مشتقات دئ چې د تودوخې په 80°C کې د phthalimid د الکولی محلول څخه د سوډيم هيپوکلوريت سره لاس ته راوړل کيږي. لومړی دالقلی هايدرولايز په واسطه حلقه حلاصيږي او ورپسی د هوفمن(Hofmann) تعامل له مخې انترانيليک اسيد حاصليږي.



Phthalimid

Anthranilic acid

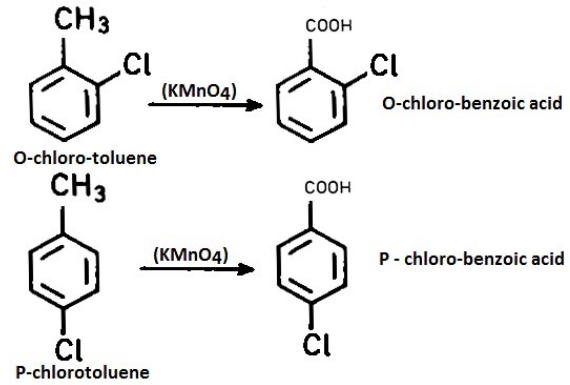
7.3.2.7. هلوجن بنزوئيک اسيد: دبنزوئيک اسيد د O- کلور، بروم اويا يود مشتقاتو د استحصال لپاره د انترانيليک اسيد څخه چې په اسانۍ حاصليږي، کاراخيستل کيږي د مثال په توګه اورتو- يود بنزوئيک اسيد د انترانيليک اسيد د دي ازوتيشن او ساندمير تعامل (Diazotation,Sandmeyer-Reaction) له مخې لاس ته راوړل کيږي.



Anthranilic acid

O - Jodobenzoic acid

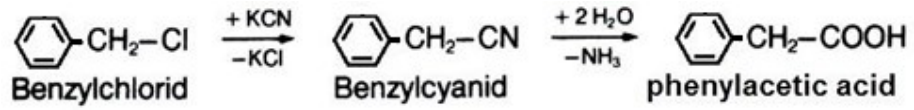
دبنزوئيک اسيد د اورتو- اويا پارا- کلور يا بروم مشتقاتو د استحصال يوه بله طريقه داده چې د تولوين د O- اويا p- کلور يا بروم مشتقات د پرمنګنات سره اکسيديشن کړو د مثال په توګه:



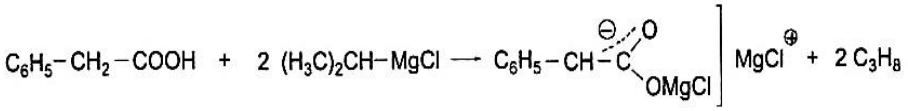
m-chloro-benzoic acid د اساسی مرکب په توګه د بنزوئيک اسيد د کلورينيشن څخه د $Fecl_3$ په موجوديت کې لاس ته راځي. د جانبی مرکب په توګه 5.2- او 4.3- دای کلور بنزوئيک اسيد حاصليږي.

3.7. اريل اليفاتيکی مونو کربو کسيليک اسيد: **په دغه سلسله مرکباتو کې د کربوکسيل ګروپ د جانبی ځنځير سره وصل وي.**

1.3.7. فينيل اسيتک اسيد: يوه بی رنګه کرستلی ماده ده چې د ويلی کيدو ټکه يې 78°C دئ، د بنزيل سيانيد د هايدرولايز څخه حاصليږي. بنزيل سيانيد د بنزيل کلورايد او پتاشيم سيانيد څخه لاس ته راځی.



دفينيل اسيتک اسيد د الفا هايدروجن تيزابي خاصيت لري او د ګريګنارد مرکب د مثال په توګه د ايزو پروپايل مګنيزيم کلورايد سره په لاندې ډول تعامل کوي.

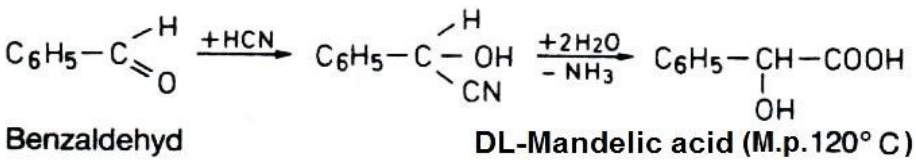


که چيرې د پورتني ګريګنارد محلول سره الديهايد او يا غير متناظر کيتون يو ځای شي نو تعويضي بيتا- هايدورکسی کربوکسيليک اسيد حاصليږي د مثال په توګه د بنزالديهايد سره 2,3-Diphenyl-3-hydroxy-propionic acid لاس ته راځي چې په دوو Diastereomere فورمو د جدا کيدو وړ دي. (Iwanow-Reaction).



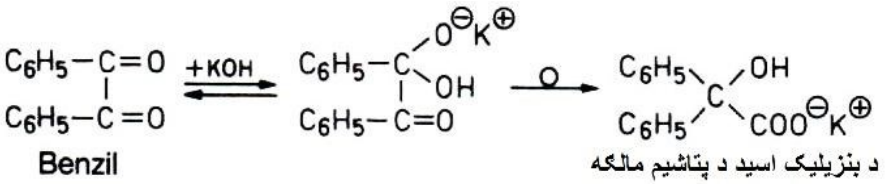
2.3.7. Mandelic acid (α-Hydroxy-phenylacetic acid): دغه تيزاب د ترخه بادامو د اکسترکشن او د مالګې د تيزابو دنری محلول دايشيدو څخه کشف شول. نوموړی تيزاب يوفعال نوری مرکز لری او په اينانسيوميږ(Enantiomere) جدا کيدلی شي. په مصنوعي توګه د بنزالديهايد او HCN د تعامل څخه حاصليږي.

لومړی بنزالديهايد د HCN سره په الفا- هايدروکسی نيتريل (سيان هيدرين) بدليږي چې دهغې د تيزابي هايدرولايز څخه DL-Mandelic acid لاس ته راځي.

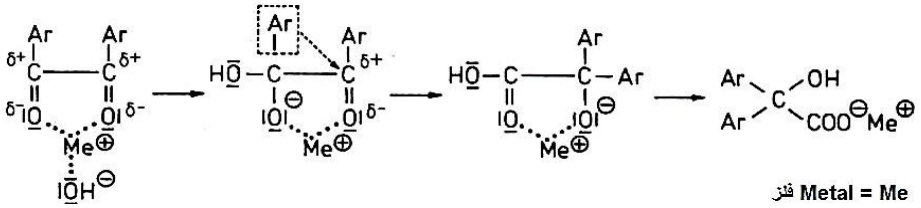


3.3.7. بنزيليک اسيد Benzilic acid :

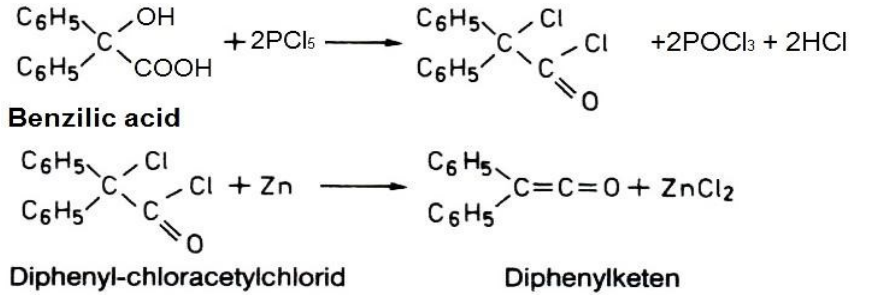
بنزيليک اسيد (Hydroxy-diphenylacetic acid) په لاندې ډول د Benzilic acid Rearrangement– په واسطه حاصليږي. بنزيل د پتاشيم هايدرواکساید د اوبلن الکولی محلول سره تودوخه ورکول کيږي چې د هغې په نتيجه کې دبنزيليک اسيد د پتاشيم مالګه حاصليږي چې د تيزابي کولو په واسطه په ازاد بنزيليک اسيد بدليږي.



د پورتنی تعامل ميخانکيت د کنيزارو تعامل ته ورته دئ. د بنزيل او القلی ترمنځ لومړی يو کامپلکس جوړيږي چې په هغې کې د کربونيل C=O د ګروپ پولاريتيت (قطبيت) نوره هم قوی کيږي او د هايدرواکساید ايون نکليوفيلي تعامل د هغې سره اسانيږي. په منځنی مرکب کې د اکسيجن اتوم منفي چارج لري چې د I-Effect+ په لرلو سره الکترونی کثافت پر کاربن زياتيږي. دا ددې سبب ګرځي چې د فينيل ګروپ د جوړه الکترونو سره د انيون په توګه جدا کيږي او د څنګ کاربن ته چې قسمی مثبت چارج لري انتقال کوي (1).



د Benzilic acid –Rearrangement په اليفاتيکی، السيکليک او هيتروسکليک 1,2-Diketone باندې هم اجرا کيدلی شي. بنزيليک اسيد د ستنو په شان کرستل کيږي او د ويلی کيدو ټکه يې 150°C ده. د يو مول بنزيليک اسيد او دوو مولو فاسفور پنتا کلورايد څخه Diphenyl-chloracetylchlorid حاصليږي چې د جست سره د کلورين دواړه اتومونه جدا کيږي او Diphenylketen لاس ته راځي (د Staudinger تعامل).

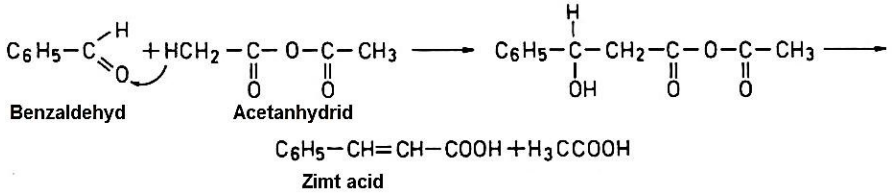


4.7. غير مشبوع اريل اليفاتيکی مونو کربوکسيليک اسيد :

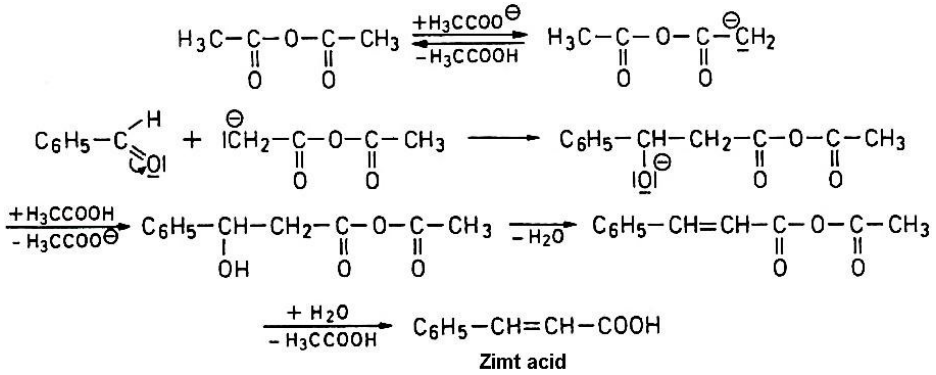
1.4.7 zimt acid (β-Phenylacrylic acid) :

د غير مشبوع اريل اليفاتيکی مونو کربوکسيليک اسيد ساده نماينده څمټ اسيد ده چې د پرکين د متود له مخې استحصاليږي.

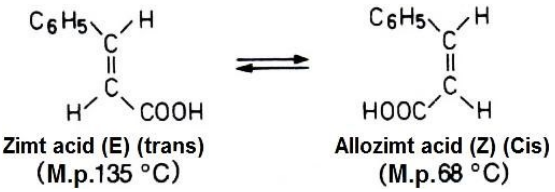
د پرکين سنتيز(Perkin-Synthes): د بنزالديهايد او اسيت انهايدراید د تعامل څخه ديوی القلی د مثال په توګه د سوديم اسيتات اويا پيريدين په موجوديت کې لومړی د الدول په څير يو منځنی مرکب منځ ته راځي چې د اوبو د جدا کيدو اوهايدرو لايز وروسته په Zimt acid او اسيتک اسيد بدليږي.



دتعامل ميخانکيت دايسترکندينزيشن په شان ده. لومړی د اسيت انهايدراید او سوديم اسيتات څخه داسيت انهايدراید انيون منځ ته راځي چې نکليوفيل د بنزالديهايد کربونيل پرکاربن نصب کيږي. حاصل شوئ انيون د اسيتک اسيد په موجوديت کې يو پروتون رانيسي او د حاصل شوی منځنی مرکب څخه يو مالیکول اوبه جدا کيږي او کنجوګيرت رابطوی سيستم جوړيږي چې دهغې دهايدرولايز څخه څمټ اسيد او اسيتک اسيد لاس ته راځي.



حاصل شوئ څمټ اسيد د configuration–(E) لري چې د UV وړانګې ورکولو سره د هغې يوه برخه په configuration -(Z) اوړي. د دواړو تيزابو ترمنځ کيمياوي تعادل منځ ته راځي.

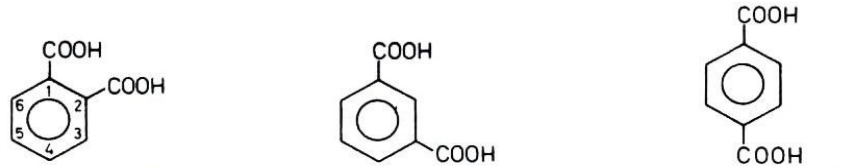


Zimt acid (E) (trans) (M.p.135 °C)

Allozimt acid (Z) (Cis) (M.p.68 °C)

5.7. اروماتيکي دای کربوکسيليک اسيد :

دبنزين څخه د دای کربوکسيليک اسيد درې موقعيتی ايزومیری مشتق کيږي:



Phthalic acid Isophthalic Terephthalic acid

په تخنيک کې فتاليک اسيد او تيری فتاليک اسيد د اهميت وړ دي. په عمومي توګه بنزين دای کربوکسيليک اسيد د اړوند دای الکايل بنزين د اکسيديشن څخه حاصليږي د مثال په ډول:

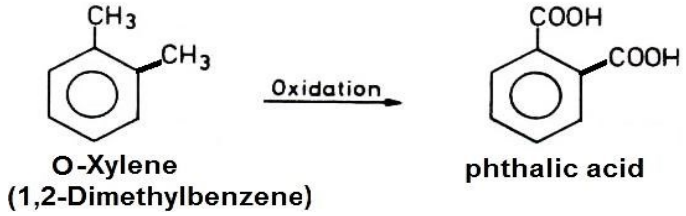


m-Xylene (1,3-Dimethylbenzene) Isophthalic acid

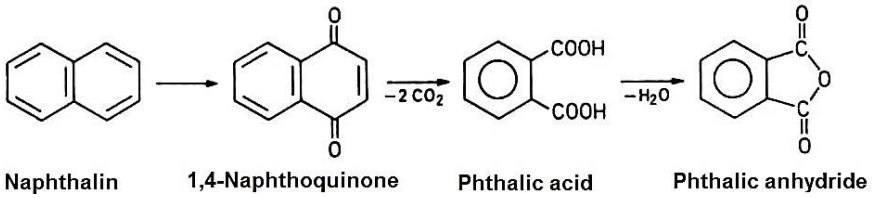
1.5.7. فتاليک اسيد **(Phthalic acid) :**

فتاليک اسيد(Benzene-o-dicarboxylic acid) په لاندې توګه استحصاليږي.

a) د O-xylene د اکسيديشن څخه:

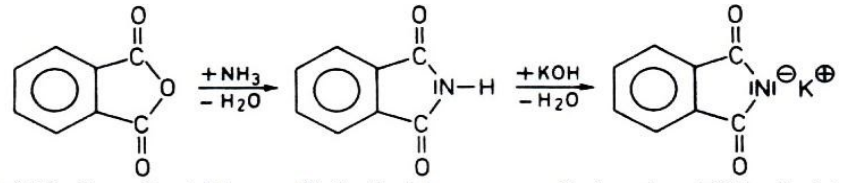


b) دنفتالين د اکسيديشن څخه د هوا د اکسيجن په واسطه د تودخې په 380-450°C او د Vanadin (v) oxid کتلست په موجوديت کې:



دنفتالين څخه لومړی 1,4-Naphthoquinone او فتاليک اسيد منځ ته راځي چې د هغې څخه فتاليک اسيد انهايدراید حاصليږي. که فتاليک اسيد انهايدراید په اوبو کې حل شي نو د هغې څخه د مالګې د تيزابو په واسطه فتاليک اسيد لاس ته راځي. ددې ترڅنګ په پورتنی تعامل کې Maleic anhydride او p-Benzoquinone هم حاصليږي.

دفتاليک اسيد د ويلی کيدو ټکی پوره مشخص ندی، دا ځکه چې دويلی کيدو د مخه د هغې څخه اوبه جدا کيږي اوفتاليک اسيد انهايدراید حاصليږي چې دستنو په شان کرستل لري او د ويلی کيدو ټکه يې 131°C ده. فتاليک اسيد انهايدراید او فتاليک اسيد د اوليه موادو په توګه درنګه موادو په صنعت کې استعماليږي او هم د Anthraquinone او phthalic aciddinitril داستحصال لپاره ورڅخه ګټه اخيستل کيږي که فتاليک اسيد انهايدراید ته د فشارلاندې د امونيا سره تودوخه ورکړل شي نو Phthalimide حاصليږي چې تيزابي خاصيت لری، دا ځکه چې د دوو کربونيل ګروپو په واسطه د Imid دهايدروجن جدا کيدل د پروتون په شکل اسانيږي. همدا وجه ده چې د پتاشيم هايدرواکساید د الکولی محلول سره پتاشيم فتال ايميد حاصليږي.



Phthalic anhydride Phthalimid Potassium Phthalimid

2.5.7. تيری فتاليک اسيد (Terephthalic acid) :

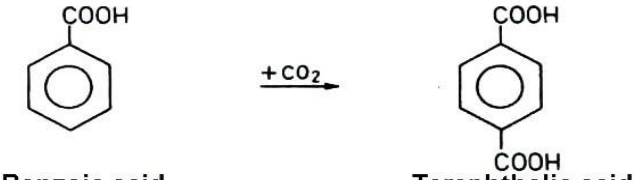
تیری فتالیک اسید (Benzene-p-dicarboxylic acid) په لاندې ډول حاصلیږي:

a) د p-xylene داکسیدیشن څخه.



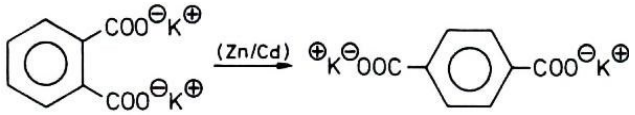
P-Xylene (1,4-Dimethylbenzene) Terephthalic acid

b) د بنزوئیک اسید د کربوکسیلیشن څخه: د Kolbe-schmitt د پرنسیپ له مخې د بنزوئیک اسید د کربوکسیلیشن څخه د تودوخې په 340°C او 300 bar فشار کې د پتاشیم هایدروجن کربونات په موجودیت کې تیری فتالیک اسید حاصلیږي (محاصله ٪60).



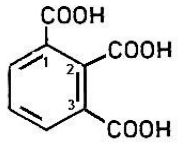
Benzoic acid Terephthalic acid

c) ددای پتاشیم فتالات (Dipotassium phthalate) د تودوخې ایزومیریزیشن څخه په 20 bar فشار او 400°C کې، دساتونکې گاز کاربن دای اکساید او Zn/cd په موجودیت کې (محاصله ٪95).

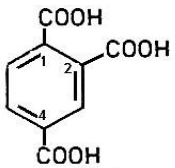


تيری فتاليک اسيد د بی رنګه ستنو په څير کرستل جوړوی، نږدې 300°C کې سوبليميشن کيږي. په اوبو او عضوی محللو کې په سختی حليږي او کوم انهايدرايد نه جوړوي.

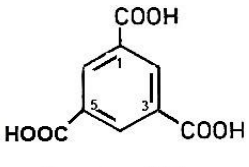
6.7. بنزين تری کربوکسيليک اسيد :
دبنزين تري کربوکسيليک اسيد دری ايزومير په لاندې ډول دي:



Benzene-1,2,3 - tricarboxylic acid
M.p. 190-197°C تجزيه
Anhydrid, M.p. 196°C
Trimethylester, M.p.102°C

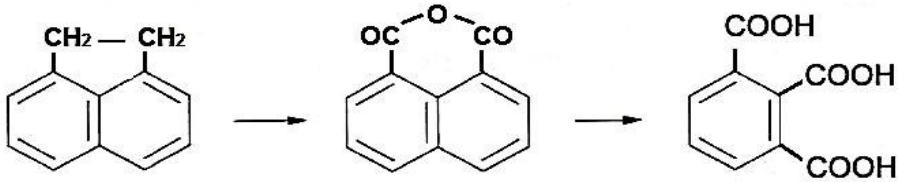


Benzene-1,2,4 - tricarboxylic acid
M.p. 225-235°C تجزيه
Anhydrid, M.p. 166°C
Trimethylester مايع ده



benzene-1,3,5 - tricarboxylic acid
M.p. 380°C
Trimethylester, M.p. 144°C

د 3.2.1- او .4.2.1- تيزابونه چې غير متناظر ساختمان لري په اوبو کې په اسانی حليږي او د تودوخې په واسطه انهايدرايد جوړوی، د تودوخې په يوه ټاکلی نقطه کې نه ويلی کيږي بلکه دسانتی ګراد د څو درجو ترمنځ دويلی کيدو سره سم تجزيه کيږي. 3.2.1- ايزومير (Benzene-1,2,3-tricarboxylic acid). د Acenaphthen دتدريجی اکسيديشن څخه حاصليږي. Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid او Benzene-1,3,5-tricarbocylic acid د پرمنګنات اکسيديشن په واسطه د مربوط تری ميتايل بنزين Pseudocumene او Mesitylene څخه لاس ته راوړل کيږي.



Acenaphthen — Naphthalic acid 1,8-anhydrid — **Benzene-1,2,3-tricarboxylic acid**

7.7. لنډيز:

په اروماتيکي کربوکسيليک اسيد کې دوه ډوله کربوکسيليک اسيد د يوه اوبل څخه توپير کيږي. يو ډول هغه کربوکسيليک اسيد دي چې په هغې کي يو او يا زيات د کربوکسيل ګروپونه داروماتيکی حلقې سره مستقيم وصل وي لکه بنزوئيک اسيد او بل ډول هغه کربوکسيليک اسيد دي چې دکربوکسيل ګروپ د جانبي ځنځير په اخيری کاربن پوری ترلی وي لکه Phenylacetic acid. پر اروماتيکي حلقې باندې د کربوکسيل ګروپو د شمير له مخې په Mono-، Di- تر Hexacarboxylic acid پوری ويشل کيږي. د اروماتيکي مونو کربوکسيليک اسيد ساده نماينده Benzoic acid دی چې په هغې کي دکربوکسيل يو ګروپ دبنزين پرحلقه وصل دي.

8.7. پوښتنې:

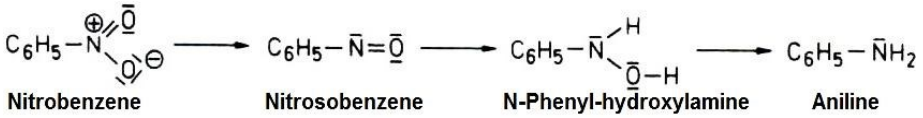
1. اروماتيکي کربوکسيليک اسيد په عمومی توګه په څو ډوله دي او يو له بله څه توپيرلري؟
2. بنزوئيک اسيد د کوم ډول کربوکسيليک اسيد څخه شميرل کيږي، داستحصال يوه طريقه يې وليکئ؟
3. ددي علت څه دئ چې بنزوئيک اسيد د سايکلو هکزان کربوکسيليک اسيد په پرتله قوی تيزابي خاصيت لری؟
4. ولی بنزوئيک اسيد د فورميک اسيد په پرتله ضعيف تيزابي خاصيت لري؟
5. دبنزوئيک اسيد مهم او غوره مشتقات کوم دي؟
6. دبنزوئيل کلورايد داستحصال يوه طريقه وليکی؟
7. د بنزوئيک اسيد تعويضي مرکبات په عمومي توګه د څه ډول تعاملاتو په واسطه لاس ته راځي؟
8. انترانيليک اسيد (Anthranilic acid) څنګه حاصليدلی شي؟
9. د p-Aminobenzoic acid او د هغې د مشتقاتو څخه د څه لپاره کار اخيستل کيږي؟
10. د سالیسلیک اسید (Salicylic acid) د قوی تيزابي خاصيت علت څه دئ او د څه لپاره استعماليږي؟
11. اسپرين Asprin (Acetylsalicylic acid) څنګه لاس ته راځي او په طب کې د څه لپاره استعماليږی؟
12. اريل اليفاتيکی مونو کربوکسيليک اسيد څه ډول مرکباتو ته ويل کيږی د يوه مثال په واسطه يې واضح کړئ؟
13. د پرکين سنتيز (perkin-synthes) پر اساس Zimt acid څنګه لاس ته راځي د هغې د E- او Z-configuration وليکئ.
14. د بنزين دای کربوکسيليک دری موقعيتی ايزومير وليکی؟
15. د فتاليک اسيد او ايزو فتاليک اسيد د استحصال يوه طريقه وليکئ؟
16. د بنزين تری کربوکسيليک ايزومير رسم کړئ؟

اتم فصل

د اروماتيکي نيترو مرکباتو ارجاعی محصول

8. سريزه :

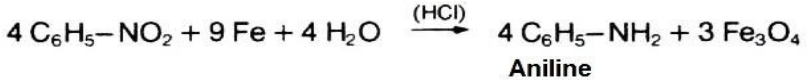
دالیفاتیکی نیترو مرکباتو په شان اروماتیکي نیترو مرکبات هم په منرالی تیزابي محلول کې په اولی امینو ارجاع کیږي، د مثال په توګه نیتروبنزین د څو مرحلو وروسته د ارجاع په واسطه په انیلین بدلیږي.



که چیرې ارجاع په حنشی او یا ضعیف تیزابي محلول کې ترسره شی نو N-phenyl-hydroxylamine حاصلیږي. په القلی محلول کې هیدرازو بنزین (Hydrazobenzene , C_6H_5-NH-NH-C_6H_5) لاس ته راځي. دا پدې معنی چې داروماتیکی نیترو مرکباتو ارجاع کول په قطعي توګه د محلول په PH پوری اړه لري(2).

1.8. ارجاع کول په منرالی تیزابي محلول کې:

انیلین داروماتیکی امینو اساسی ماده ده چې لومړی ځل دنیترو بنزین د ارجاع څخه د قلعی او د مالګې تیزابو په واسطه حاصل شوئ دی. په تخنیک کې تر اوسه هم انیلین د همدې میتود له مخې لاس ته راوړل کیږي. نیترو بنزین د اوسپنی او اوبو سره هم دمالګې د تیزابو په موجودیت کې په انیلین ارجاع کیږي.



د ارجاع څخه وروسته محلول دکلسيم اکساید په واسطه حنثی کيږی او انيلين د اوبو د بخار په واسطه جداکيږي. په اخيرو وختو کې انيلين د نيترو بنزين د کتلستی هايدروجنيشن څخه هم حاصليږي.

$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow[-2\,H_2O]{+\,6\,H(Cu)} C_6H_5-NH_2 \qquad \Delta H = -493\ kJ/Mol$$

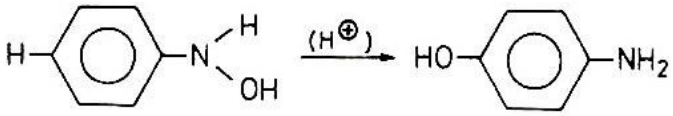
2.8. ارجاع کول په حنثی او يا ضعيف تيزابي محلول کې:

N- فينيل هايدروکسيل امين د نيترو بنزين د ارجاع منځنی محصول دئ چې د جست د وړو زراتو په واسطه د امونيم کلورايد په اوبلن محلول کې د نيترو بنزين دارجاع څخه لاس ته راوړل کيږي.

$$C_6H_5-NO_2 + 4\,H \rightarrow C_6H_5-NHOH + H_2O$$

Nitrobenzene — N-Phenyl-hydroxylamin

N- فينيل هايدروکسيل امين بی رنګه، دستنی په شان کرستلونه جوړوی، دويلی کيدو ټکه يې 83°C دئ، په اوبو، ايتانولو او ايترو کې حليږي او حنثی اثر لري. په قوی منرالی تيزابي محلول کې N- فينيل هايدروکسيل امين په پارا- امينو فينول بدليږي.



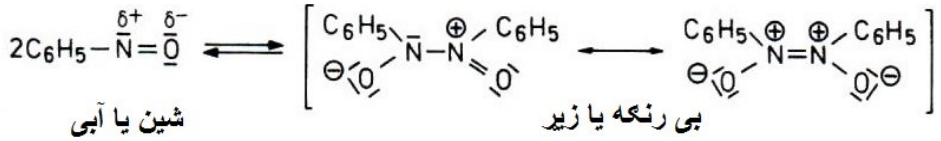
p-Aminophenol

3.8. نيتروزو بنزين **(Nitrosobenzene)**: نيتروزو بنزين د نيترو بنزين د ارجاع څخه نشی جدا کيدلي، دا ځکه چې دهغې ارجاع کول نوره هم مخ په وړاندې ځي. له همدی کبله نيتروزو بنزين په ښه توګه د N-phenyl-hydroxylamine د اکسيديشن څخه د پتاشيم دای کرومات او ګوګړو تيزابو سره د تودوخې په 0°C کې لاس ته راوړل کيږي.

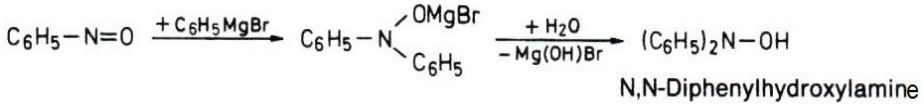
$$C_6H_5-NHOH \xrightarrow[-H_2O]{[O]} C_6H_5-N=O$$

N-Phenyl-hydroxylamine — Nitrosobenzene

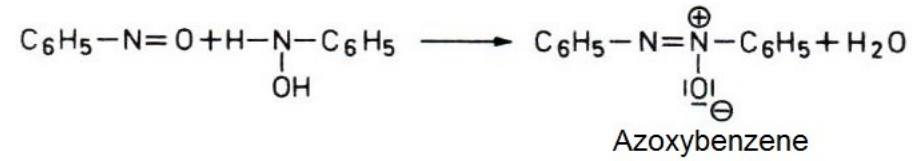
نيتروزو بنزين بی رنګه کرستلونه جوړوي چې دويلی کيدو ټکه يې 68°C ده. نيتروزو بنزين د حليدو ، ويلی کيدو او بخار کيدو په واسطه شين رنګ نيسي. په بی رنګه جامد حالت کې دبی مالیکولار (bimolecular)، $(C_6H_5NO)_2$ په شکل وجود لري. دنيتروزو بنزين په دې مير (dimer) فورم کې د اکس وړانګې د ساختمانی انالیز (راديوګرافی) په کمک سره د N-N اړيکه ثبوت شوی ده چې لاندې ميزومیری ساختمانونه نيولی شي.



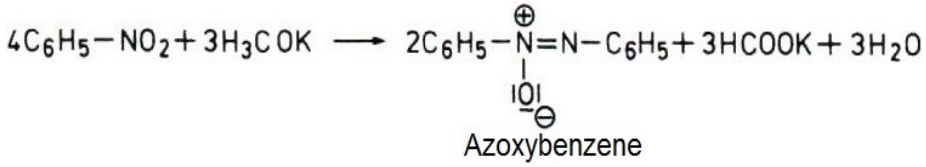
د نيتروزو بنزين او فينيل مګنيزيم بروماید د تعامل څخه N,N- دای فينيل هايدروکسيل امين حاصليږي چې د سانتی ګراد په 60^0 کې ويلی کيږي.



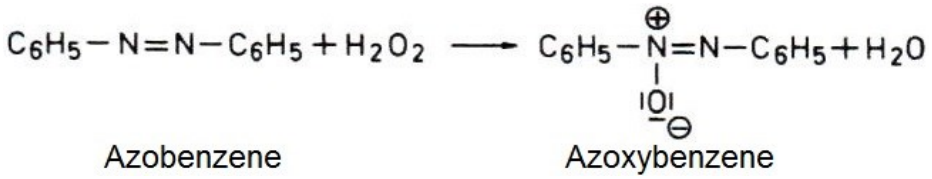
1.3.8. ارجاع کول په القلی محلول کې:
د اروماتيکي نيترو مرکباتو دارجاع څخه په القلی محلول کې زياتره د هغې مربوط هيدرازو مرکبات لاس ته راځي. ليکن د نيترو بنزين د ارجاعی محصولاتو نيتروزو بنزين او فينيل هايدروکسيل امين د تعامل څخه ازوکسي بنزين(Azoxybenzene) حاصليږي.



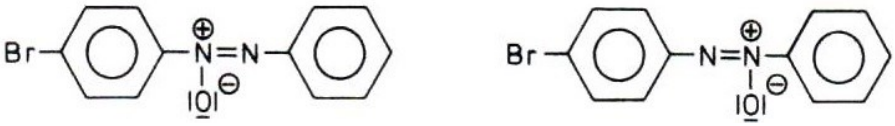
4.8. د ازوکسی **(Azoxy-)** مرکبات: که نيترو بنزين ته د پتاشيم هايدرو اکسايد د ميتانول محلول سره تودوخه ورکړل شی نو Azoxybenzene حاصليږي او ميتانول په فورميک اسيد (دميږی تيزاب) باندې اکسيدی کيږي.



همدارنګه ازوکسی بنزین د ازوبنزین داکسیدیشن څخه دهایدروجن پر اکسید په واسطه د سرکی تیزابو په محلول کې لاس ته راوړل کیږي.



کله چې انګیلی (Angele) په 1906 کې پورتنۍ تعامل په p-Bromazobenzene باندې اجرا کړ، نو هغه د ازوکسي مرکباتو دوه ایزومیر جدا کړل چې په هغې کې د اکسیجن اتوم د سیمی پولار (Semipolar) اړیکې په واسطه د یوه او یا د بل نایتروجن سره ترلۍ ده.

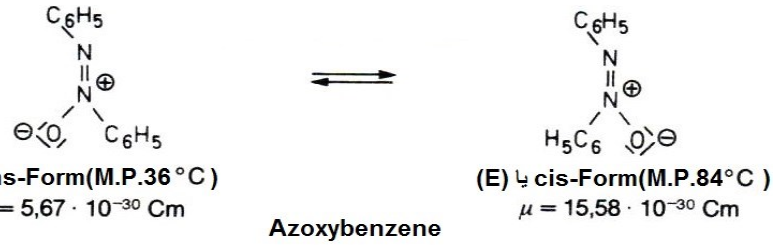


پدې توګه د غیر متناظر ازو مرکباتو د اکسیدیشن څخه د H_2O_2 په واسطه همیشه دازوکسی مرکباتو دوه ساختمانی ایزومیر حاصلیږي.

ازوکسی بنزین پیکه زیړ (زیړبحون) کرستلونه جوړوی، د ویلی کیدو ټکه یې 36°C ده.

د C=C دوه ګونې اړیکی د cis-trans ایزومیری او یا د C=N دوه ګونې اړیکې د Z-E ایزومیری ته ورته د N=N دوه ګونې اړیکی فضایې ایزومیری پیدا کیږي. په 1909 کال کې رایزرت (Reissert) د Azoxybenzene دوه ایزومیر جدا کړل، د ویلی کیدو ټکی یې 36°C او 84°C دي چې وروسته د UV شپکتروسکوپی او د ډیپول مومنت د اندازه کولو په

واسطه ثبوت شول. دواړه فضايي ايزومير د يوه او بل سره په کيمياوی تعادل کې دی، ليکن د(z) فورم يې زيات ثابت دئ.



5.8. د ا ز و **(Azo)** م ر ک ب ا ت:

د ازو په مرکباتو کې د Azo ګروپ -N=N- دواړه طرفه د الکايل او يا اريل ګروپو سره تړلی وي. د اروماتيکي ازومرکباتو ساده نماينده ازوبنزين ده چې د Azo رنګه موادو اساسی ماده شميرل کيږي.

ازوبنزين کيدای شی چې د نيتروبنزين د ارجاع کيدو په جريان کې د منځنې مرکب په توګه منځ ته راشی، د مثال په توګه د هيدرازو بنزين د اکسيديشن څخه د پاتی شوی (اضافی) مقدار نيترو بنزين په واسطه.

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 + C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 + C_6H_5NO + H_2O$$

Hydrazobenzene — Azobenzene

1.5.8. د ا ز و ب ن ز ي ن د ا س ت ح ص ا ل ط ر ي ق ی:

a) دنيترو بنزين د ريدکشن (ارجاع) څخه د سوډيم امالګم او يا د ليتيم الومينيم هايدريد په واسطه:

$$2\,C_6H_5-NO_2 + 8\,H \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 4\,H_2O$$

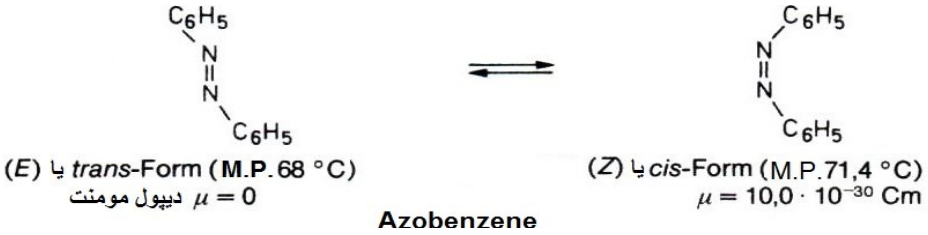
b) دهيدرازو بنزين د اکسيديشن څخه د سوډيم هيپو بروميت په واسطه.

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 + NaOBr \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 + NaBr + H_2O$$

c) داسيتک اسيد په تيزابي محلول کې دنيتروزو بنزين او انيلين د کندينزيشن څخه:

$$C_6H_5-N=O + H_2N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 + H_2O$$

ازوبنزین د سرو نارنجی پانو په شان کرستل کیږي، د ویلی کیدو ټکه یې 68°C ده او د سانتي ګراد په 293^0 کې ایشیږی. په اوبو کې ډیر لږ، لیکن په عضوی محللو کې په اسانی حلیږی. د ازوکسی بنزین په شان ازو بنزین هم د E-Z- ایزومیری لري. د UV- وړانګې په واسطه د (E) ثابت فورم د (Z) په فورم اوړي.



(E) یا *trans*-Form (M.P. 68 °C)
دیپول مومنت $\mu = 0$

(Z) یا *cis*-Form (M.P. 71,4 °C)
$\mu = 10{,}0 \cdot 10^{-30}$ Cm

Azobenzene

2.5.8. د ازو د رنګونو او جوړښت ترمنځ اړیکه:

دازورنګه مواد د ازوبنزین څخه مشتق کیږی چې د یوه او یا د زیاتو ازوګروپو -N=N- د موجودیت په واسطه پیژندل کیږی. مونږ تر اوسه ځینی رنګه موادو پیژندل او ضروری ده چې د رنګ او رنګه موادو تر منځه په توپیر پوه شو. یوکیمیاوی مرکب هغه وخت رنګه معلومیږی چې دغه مرکب دشپکتر د لیدلو وړ برخی (400-800nm) څخه یوه مشخصه موجی برخه جذب کړی. په عمومی ډول مشبوع عضوی مرکبات زمونږ په سترګو بی رنګه دي، دا ځکه چې د دوی د جذب برخه دلیدلو وړ برخه کې نه بلکه په ماورای بنفش Ultraviolett کې واقع ده. د π- اړیکو د سیستم لکه **-N=O , >C=C< , >C=N- , >C=O** او دغسې نورو په داخلیدو سره اوپه خاص ډول چې دغه اړیکې یو دبل سره د کنجوګیشن (conjugation) حالت ولری نو د جذب باندونه لږ اویا زیات دشپکتر د لیدلو وړ برخی ته ښویول کیږي. دلته د رنګ او کیمیاوی جوړښت ترمنځ د اړیکی سوال رامنځ ته کیږي. دغه اوږد او تر بحث لاندې پرابلم دمیزومیری د پوهی اوزده کړی په واسطه حل شو. ددې له مخې د څو ګونو اړیکو د π- الکترونونه دیوی مشخصی برخی دنور د جذب او پدې توګه درنګ عامل ګرځی. هر څومره چې د π- الکترونونو دیلوکلایزیشن قوی وي په همغه اندازه دغه مرکب اوږد موج لرونکی نور جذبوی.

هغه اتوم ګروپونه چې د نور دیوی مشخصی برخی په جذب باندې قاطع اثر لري د کروموفور Chromophore (یونانی-Chroma رنګ) په نامه یادیږی. یو خاص او ځانګړئ د

کرومو فور ګروپ د ازوګروپ Azogruppe، -N=N- دئ چې د ازورنګه موادو د رنګ سبب ګرځي، د کروموفور ګروپونه دیوی مادي د رنګ سبب ګرځي لیکن دغه ګروپونه د رنګه موادو په کرکتر اثر نلري، د مثال په توګه ازوبنزین چې دازورنګه موادو اساسی مرکب دئ، رنګه دئ مګر کومه رنګه ماده نده.

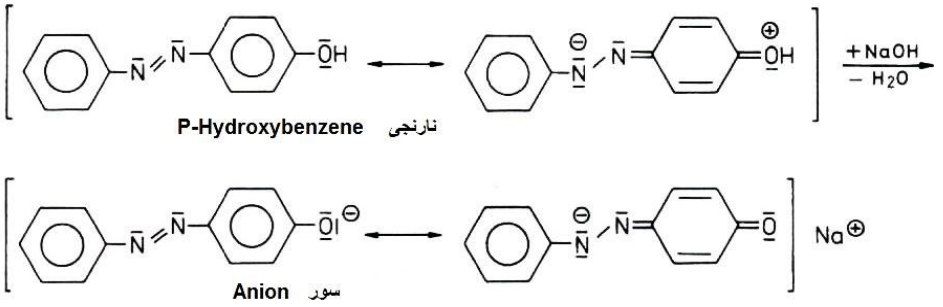
یوه رنګه ماده ددې قابلیت لری چې نوره مواد د مثال په ډول طبیعی تارونه لکه پنبه، وړی (پشم)، وریښمن اویا دسلولوز یا مصنوعی کیمیاوی تارونه، همدارنګه چرم (پوستکی) رنګ کړی چې ترامکان پوری د روښنائې په مقابل کې ثابت او پوخ رنګ ولري. دغه کار لومړی د اوکزوکرومو ګروپو Auxochromen په داخلیدو سره د رنګه مالیکولو د اروماتیکي برخی ته ترسره کیږی. د مهمو اوکزوکرومو ګروپو له جملی څخه لاندې الکترون ورکوونکی ګروپونه شیمرل کیږی.

(Donatorqruppen) $-OCH_3, -OH, -NR_2, -NHR, -NH_2$

پدې ترتیب درنګه ازوبنزین څخه ډیرساده د ازو رنګه مواد د مثال په ډول P-Aminobenzene (زیړانیلین)، P-Hydroxybenene جوړیږي. داچې د اروماتیکي هستی هایدروجن د $-NH_2$ اویا OH– ګروپ په واسطه عوض شوی ده، په عمومي ډول د قلوی او تیزابي ازورنګه موادو ترمنځ توپیر کیږي. زیاتره د ازورنګه موادو د تیزابي کرکتر اساس دسلفونیل Sulfonyl او یا کاربوکسیل Corboxyl ګروپونه دي چې اروماتیکي هستی ته داخل شي. دغه ګروپونه الکترونونه دځان خواته کش کوي یعنې الکترونونه رانیسي او د اکسیپتور Aczeptorgruppen په نامه یادیږی. داوکزوکروم auxochrom ګروپونه د ددې ترڅنګ چې رنګه ماده او تارونه سره تړی یعنې وصل کوی، د رنګ د تیزوالی سبب هم ګرځی. دغه ایفکت د باتو کرومین ایفکت Bathochromen-Effects په نامه یادیږي او د هغې قوت د اوکزوکرومو ګروپو په الکترون ورکوونکی اثر پوری اړه لري. که چیرې د $-NH_2$ د ګروپ هایدروجن د مثال په توګه دالکایل Alkyl اویا اریل Aryl ګروپو په واسطه عوض شی نو د رنګ تیزوالی منځ ته راځي.

ددې پر خلاف ځینی نوری معوضی د بنزین په هسته کې د مثال په ډول د الکایل معوضه د ازو په رنګه موادو کې د هیپسو کرومین ایفکت hypsochromen effect سبب ګرځی، دا پدې معنی چې د جذب maxima د لنډ طول موج خواته بدلون کیږی.

د رنګه موادو په یوه مهم ګروپ کې د الکترونو انتقال د دوناتور Donator ګروپ څخه د اکسیپتور Acceptor ګروپ خواته ترسره کیږی (Donator-Acceptor-). Chromogen په دغه Chromogen کې زیاتره د مالګې جوړښت هم د رنګ د تیزوالی سبب ګرځی (Halochromie) ، د مثال په توګه P-Hydroxybenzen نارنجی رنګ، لیکن د ددې پر خلاف د هغې د القلی مالګه سور رنګ لري. د انیون د تیز رنګ علت دادئ چې پر اکسیجن د ازادو الکترونو جوړی په ډیر قوت سره د بنزین حلقې په میزومیری کې شریک کیږی.



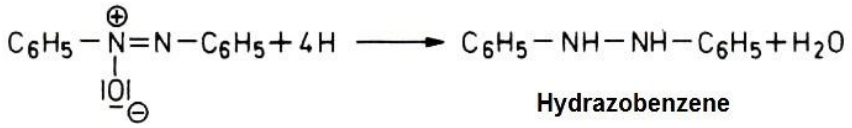
د دغه رنګ د تغیر له کبله ځینی د ازو رنګه مواد د مثال په توګه میتایل او رانج Methylorange د اندیکاتور په توګه استعمالیږي.

6.8. هیدرازو بنزین **(Hydrazobenzene) :**
هیدرازو بنزین (2,1- یا Sym.-Diphenylhydrazin) د نیتروبنزین د القلی ریدکشن (ارجاع) اخیری محصول دئ.

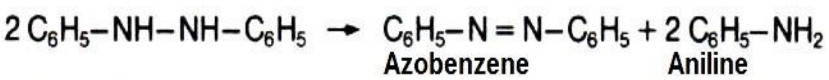
1.6.8. د هیدرازو بنزین د استحصال طریقی:
a) د نیترو بنزین د ارجاع کولو څخه د جست د کوچنیو زراتو او د سوډیم هایدرواکساید په واسطه:

$$2\,C_6H_5-NO_2 + 10\,H \rightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 + 4\,H_2O$$

په تخنیک کې نیترو بنزین لومړی د سوډیم امالګم په واسطه په ازوبنزین او ورپسی د جست د زراتو سره په هیدرازو بنزین ارجاع کیږي.
b) د ازوکسی بنزین (Azoxybenzene) د ارجاع کولو څخه:

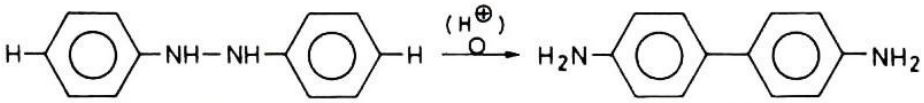


هيدرازو بنزين دبی رنګه تختو په شان کرستل کيږی چې د ويلی کيدو ټکه يې 131°C ده. په هوا کې يې خارجی سطحه د ازوبنزين د جوړيدو له کبله سورنګ اخلي، په اوبوکې نه، ليکن په الکولو او ايترو کې حليږي. د تودوخې په واسطه هيدرازو بنزين په ازوبنزين او انيلين ديسپروپورسيونيش (Disproportionation) کيږي.

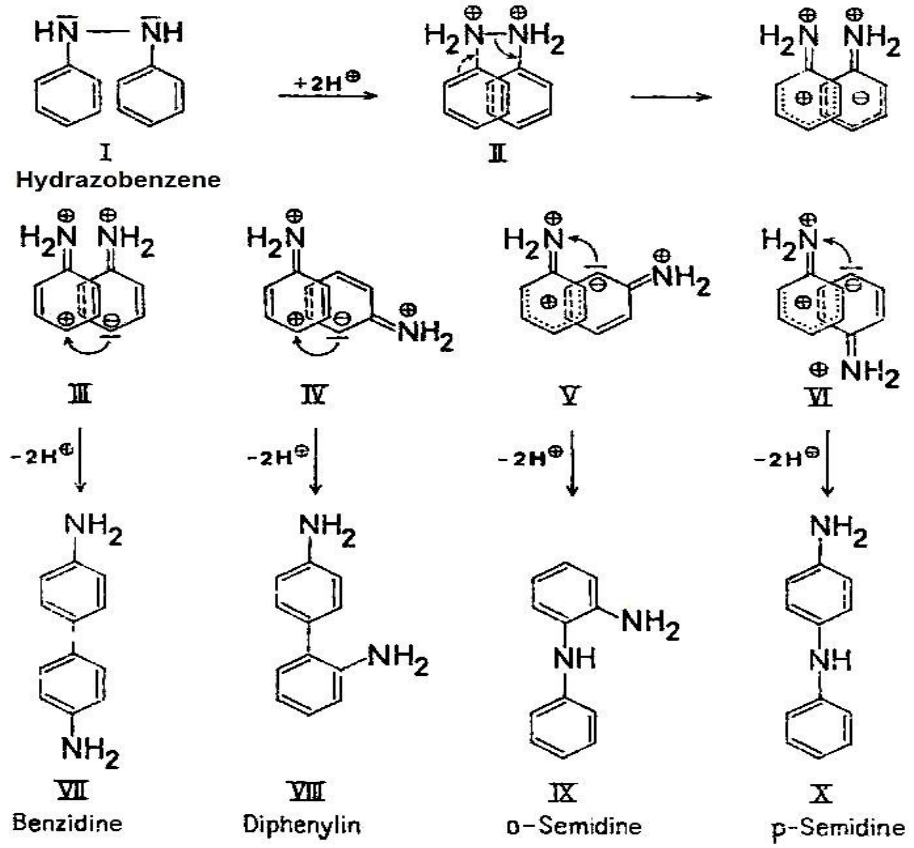


دهيدرازو ګروپ ددې هايدروجنيشن څخه ازاد شوی هايدروجنونه سمدستي د هيدرازو بنزين دوهمی مالیکول د انيلين په دوو مالیکولو باندې جدا کوي.

2.6.8. د بنزيدين ريارينجمينت **(Benzidin-Rearrangement) :**
دهيدرازو بنزين ډير مهم تعامل د بنزيدين ريارينجمنت ده چې په تيزابي محلول کې په (4,4´-Diamino-biphenyl يا 4,4´-Biphenyldiamin) Benzidine اوړي (20).



دهيدرازو بنزين څخه د قوی منرالی تيزابو په موجوديت کې اساسی مرکب بنزيدين او دجانبی مرکب په توګه لږ مقدار Diphenylin حاصليږي. که چېرې د هيدازو بنزين د پارا(p) يو موقعيت د يوی بقيی په واسطه ډک (نيولی) وي نوپه دې حالت کې Diphenylin او اورتو- او پارا- زيميدين لاس ته راځي. که د پارا دواړه موقعيتونه (ځايونه) د بقيو په واسطه نيول شوی وي نو يواځې O-semidine حاصليږي.



7.8. لنډيز:

اروماتيکي نايترو مرکبات په منرالی تيزابي محلول کې په اولی امينو ارجاع کيږي، د مثال په توګه نايتروبنزين د څو مرحلو ارجاع وروسته په انيلين بدليږي. که چېرې ارجاع په حنشی او يا ضعيف

تيزابي محلول کې تر سره شی نو N- phenyl-hydroxylamine حاصليږي. په القلی محلول کې هيدرازو بنزين (Hydrazobenzene,C_6H_5-NH-NH-C_6H_5) لاس ته راځي، دا پدې معنی چې د اروماتيکي نايترو مرکباتو ارجاع کول په قطعی توګه د محلول په PH پوری اړه لري. ازو بنزين هم کيدای شی چې دنايتروبنزين د ارجاع کيدو په جريان کې د منځنې مرکب په توګه منځ ته راشي. د ازو په مرکباتو کې د Azo ګروپ، -N=N- دواړه طرفه د الکايل او يا اريل ګروپو سره تړلی وي. د اروماتيکي ازو مرکباتو ساده نماينده ازوبنزين دی چې د Azo رنګه موادو اساسی ماده شميرل کيږي.

8.8. پوښتنې:

1. که اروماتيکي نايترو مرکبات په منرالی تيزابي محلول کې ارجاع شی کوم مرکبات لاس ته راځي؟

2. د نایترو بنزین د ارجاع څخه په القلی محلول کې کوم مرکب حاصلیږي؟
3. د نایتروزو بنزین د استحصال یوه طریقه ولیکئ؟
4. د ازوکسی بنزین دوه ایزومیر کوم دي؟
5. د ازوکسی بنزین د استحصال یوه طریقه ولیکئ؟
6. په عمومی توګه ازومرکبات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی؟
7. د ازوبنزین داستحصال یوه طریقه ولیکئ؟
8. د ازوبنزین د E او Z ایزومیری ولیکئ او څنګه کولی شو چې د E ثابت فورم په Z فورم تبدیل کړو؟
9. یو کیمیاوی مرکب کوم وخت رنګه معلومیږی؟
10. کروموفور (chromophore) څه ډول ګروپو ته ویل کیږی؟
11. اوکزوکروم ګروپونه (Auxochromen) څه ډول ګروپو ته ویل کیږی او په یوه رنګه مادی باندې کوم اثر لري؟

نـهم فـصل

اروماتـيـکي امـيـن

9. سريـزه :

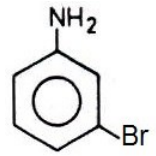
په اروماتيکي امينوکې د امينو (Amino,NH_2) ګروپ او يا د مونو- يادای الکايل (اريل) امينو ګروپ مخامخ (مستقيم) د بنزين حلقې د يوه کاربن سره پيوست وي. دالیفاتيکی امينو په شان د اروماتيکي امينو ترمنځ اولی (primary) ، دوهمی (secondary) او دريمی (tertiary) امين توپير کيږي او دغه په ګد (مخلوط) اليفاتيکی- اروماتيکي او خالصو اروماتيکي امينو ويشل کيږي . د انيلين څخه د مثال په توګه لاندې تعويضي امين مشتق کيږي (3):

اولی امين	دوهمی امين	دريمی امين
$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5-NH-CH_3$	$C_6H_5-N(CH_3)_2$
Aniline	N-Methylaniline Monomethylaniline	N,N-Dimethylaniline Dimethylaniline
	$C_6H_5-NH-C_6H_5$	$C_6H_5-N(C_6H_5)_2$
	Diphenylamine	Triphenylamine

دتولويدين (Toluidin) دری ساختمانی ايزوميری په لاندې ډول دي:

P-Toluidine	m-Toluidine	O-Toluidine
(M.P. 44 °C)	(B.P. 203 °C)	(B.P. 200 °C)

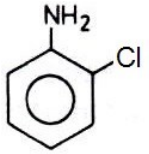
داروماتیکی امینو ساده نماینده انیلین(Aniline) ده چې دغه معمولی (مروج) نوم د International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) دنوم ایښودنې دسیستم له خوا هم منل شوئ ده. ځینې ساده تعویضي انیلین په لاندې ډول دي:



m-Bromoaniline

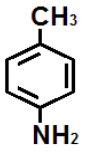


P-Nitroaniline

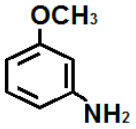


2.Chloroaniline

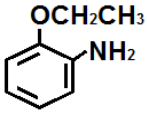
یو شمیر اروماتیکي امین معمولی نومونه لري چې د IUPAC له خوا هم قبول شوی دي ځینی غوره مثالونه یې دا دي:



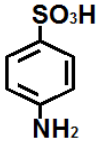
P-Toluidine
P-Aminotoluene



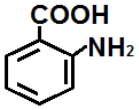
m-Anisidine
m-Methoxyaniline



O-Phenetidine
O-Ethoxyaniline



Sulfanilic acid
P-Aminobenzenesulfonic acid



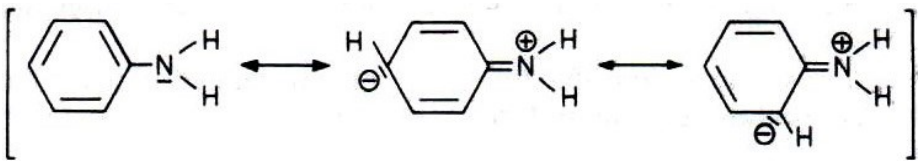
Anthranilic acid
O-Aminobenzoic acid

1.9. اولی امین **(Primary Amine)**: نږدې ټول اولی امین د اړوند نیترو مرکباتو د ارجاع کولو څخه حاصلیږي.

1.1.9. انیلین **(Aniline)**: انیلین (امینو بنزین) لومړی ځل یوه درمل جوړونکي Unverdorben په 1826م کې د طبیعی اندیګو Indigos څخه د kalk (چونی) د تقطیر په واسطه حاصل کړ او په 1834م کې F.F Runge د ډبرو سکارو قیر کې په ثبوت ورساوه.

وروسته Fritsche په 1841م کې دIndigos (anil:پرتګالی) د جدا شوی محصول په توګه دوباره کشف کړ او د هغې نوم يې Anilin کيښود.
انيلين په تيزابي چاپريال کې د نايترو بنزين دارجاع څخه حاصليږي او په اوسنی وخت کې په تخنيک کې د فينول د Ammonolyse څخه لاس ته راوړل کيږي.

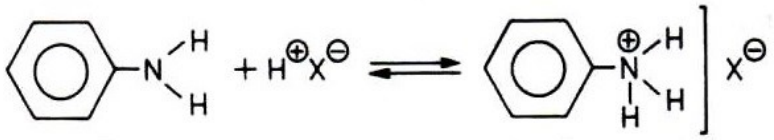
2.1.9. د انيلين خواص: تازه تقطير شوی انيلين بی رنګه، بدبوی تيل دي، د ايشيدو ټکه يې(B.p 184°C) دئ. انيلين په هوا کې د Autoxidation په نتيجه کې په ډيره چټکی نصواری رنګ نيسي. په اوبو کې نږدې غير منحل دي، ليکن د اوبو د بخار په واسطه الوزی (فرارکوي). د انيلين بخار ذهري اثر لري او دسرځرخي (ګنګستوب) سبب ګرځي.
د فينول د OH– ګروپ په شان د انيلين د امينو ګروپ هم مثبت ميزوميری ايفکت (+M- Effect) لری، دا ځکه چې د نايتروجن اتوم ناپيلی جوړه الکترونونه د اروماتيکي رابطوی سيستم په ميزوميری کې شريک کيږي:



د انيلين د سرحدی فورمولو څخه څرګنديږي چې د نايتروجن ناپيلی جوړه الکترونونه چې دمالګې د جوړيدو لپاره ضروري دي، د اليفاتيکی امينو پرخلاف د پروتون د رانيولو (نصب) لپاره په بشپړ توګه وجود نلری، ځکه چې دبنزين حلقې په ميزوميری کې برخه لري. دا ددې سبب ګرځي چې اولي اروماتيکي امين کم قلويت لري د مثال په توګه دلتمس سور کاغذ د انيلين د اوبلن محلول په واسطه آبی رنګ نه نيسي. د انيلين او د هغې د N-methyl مشتقاتو د pka قيمتونه په لاندې ډول دي:

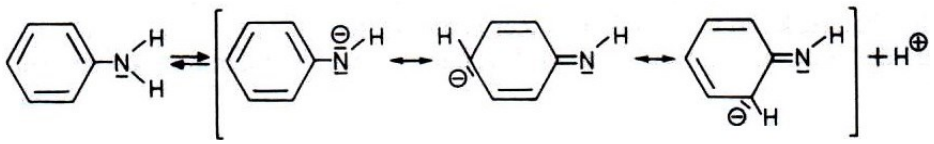
	Anilin	N-Methylanilin	N,N-Dimethylanilin
	$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5-NH-CH_3$	$C_6H_5-N(CH_3)_2$
pK_a	4,63	4,85	5,15

انيلين د قوی معدنې تيزابو سره مالګې جوړوي چې په اوبلن محلول کې په زياته پيمانه جدا کيږي.



Anilin **Anilinium-Salt**

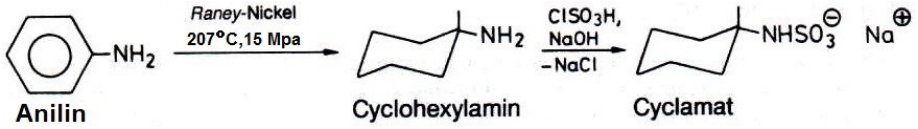
له بلې خوا فينول ته ورته په انيلين کې هم د phenyl ګروپ تيزابي اثر د امينو پر ګروپ لري.



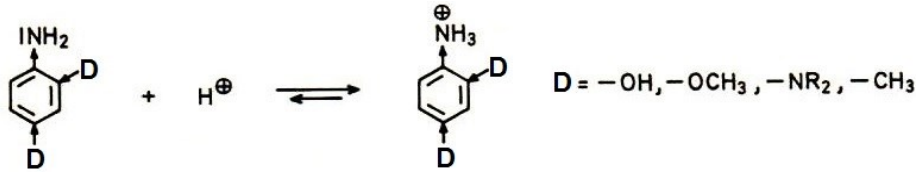
دپورتنيو ميزوميری فورمولو څخه څرګندیږی چې القلی فلزات د انيلين سره ثابت مرکبات جوړوي

$$C_6H_5-\bar{N}H_2 + K \rightarrow [C_6H_5-\bar{N}-H]^{\ominus}K^{\oplus} + \tfrac{1}{2}H_2$$

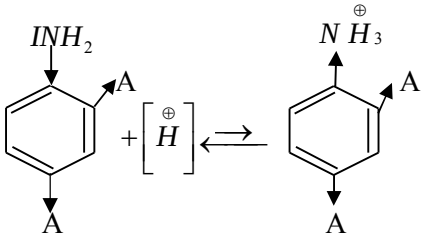
د انيلين د کتلستي هايدروجنيشن څخه Cyclohexylamin حاصليږي چې د هغې دسلفونيشن څخه د Chlorsulfonic acid په واسطه د سوډيم هايدرو اکساید په موجوديت کې د cyclohexylsulfamidic acid (cyclamate) دسوډيم مالګه جوړيږي. دغه مالګه د ګوړې (ګر ، قند سياه) څخه نږدې 35 چنده زيات خوږوالی لری او د خوږ لتګی (شيرنی) په توګه استعماليږی په خيوانی تجاربو کې په ثبوت رسيدلي چې د Cyclamat زيات مقدار د سرطان دناروغي سبب ګرځي، له همدې امله په USA کې د دې مالګې خوړل منع دي.



3.1.9. د معوضو اثر د اروماتيکي امين پر قلويت: **د يوه** اروماتيکي امين قلويت په همغه اندازه زيات دئ، هر څومره چې د الکترونو جوړي د امين پر نايتروجن زياتي وي (لوکاليزيرت وي). الکترون ورکوونکي (Donor) معوضي D د اورتو -O او پارا -P په موقعيتو کې د M- Effect+په واسطه الکتروني کثافت د بنزين حلقه کې زياتوي او د اروماتيکي امين د زيات قلويت سبب ګرځي. - ,Alkyl) -OCH_3, -OH يا R-H) -NR_2 الکترون ورکوونکی (Donor) معوضي دي. د CH_3 الکترون ورکوونکئ اثر کم دئ.



له بلی خوا الکترون رانيوونکي (Aczeptor) معوضی (A) چې د منفي ميزوميری ايفکت (-M-Effect) په واسطه الکتروني کثافت په بنزين حلقه او د نايتروجن پر اتوم باندې کموی، د انيلين د قلويت د ضعيفيدو سبب کرځي. -NO_2,-COOH,-COR,-COOR او CN– الکترون رانيوونکي معوضي دي. له همدې سببه 4-Nitroanilin د Anilin په پرتله ضعيف قلوی خاصيت لري.



$$A = -NO_2, -CO_2H, -CO_2R, -COR, -CHO, -CN, -Halogen$$

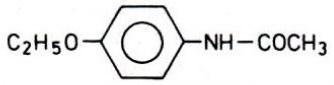
4.1.9. د انيلين مشتقات: د لاندې تعاملاتو په واسطه د انيلين مختلف مشتقات حاصليږي.

5.1.9. اسيت انيليد (Acetanilid): اسيت انيليد دانيلن د ګرمولو څخه د اسيت انهايدراید، استيل کلوراید او يا خالصو اسيتک اسيد سره لاس ته راوړل کيږي. د اسيت انيليد د ويلی کيدو ټکه 115°C دئ.

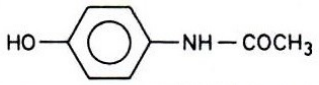
$$C_6H_5-NH_2 + (H_3CCO)_2O \rightarrow C_6H_5-NH-COCH_3 + H_3CCOOH$$

Acetanilid

p-Ethoxyacetanilid (INN:phenacetin) د درد ورکوونکې درمل په توګه استعماليږي. په زياته پيمانه دغه درمل د p-Hydroxyacetanilid (paracetamol) په واسطه عوض شو چې له هغې څخه د درد د منځه وړلو لپاره ګټه اخيستل کيږي.



p-Ethoxyacetanilid (*INN:* ***Phenacetin***)



p-Hydroxyacetanilid (*INN:* ***Paracetamol***)

6.1.9. فينيل ايزو نيتريل (phenylisonitril): اولي اروماتيکي امين د اليفاتيکي امينو په شان د کلورو فورم او الکولی پتاشيم هايدرو اکساید سره د ايزو نيتريل مرکبات جوړوي چې ډير ناوړه بوی لري د مثال په توګه:

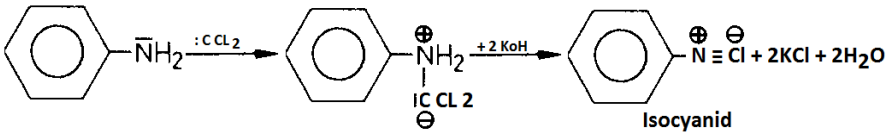
$$C_6H_5-\bar{N}H_2 + CHCl_3 + 3\,KOH \rightarrow C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}l + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

Phenylisocyanat (B.p.166 °C)

د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ: لومړی د کلوروفورم او پتاشيم هايدرواکساید څخه ډير فعال Dichlormethylen (Dichlorcarben) منځ ته راځي، چې د اروماتيکي امين د نايتروجن پر ناپيلی جوړه الکترونو نصب کيږی او د Betain ساختمان جوړيږي. حاصل شوئ Betain د پتاشيم هايدرو اکساید سره د دوو مالیکولو HCL جدا کيدو وروسته په ايزوسيانيد (Isocyanid) اوړي.

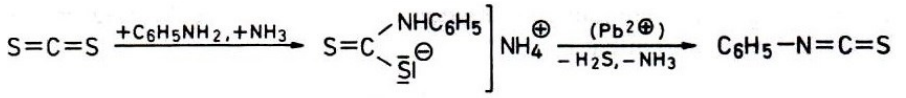
$$CHCl_3 + KOH \longrightarrow :CCl_2 + KCl + H_2O$$

Dichlorcarben



Isocyanid

7.1.9. فينيل ايزوتيو سيانات (phenylisothiocyanat): د اليفاتيکی امينو په څير انيلين هم د کاربن دای سلفيد سره په يخنی او د امونيا په موجوديت کې تعامل کوي او Ammonium-N-phenyl-dithiocarbamat جوړيږي. د دغه مرکب څخه د سرپ pb (II) مالګو په واسطه د H_2S جدا کيدو وروسته phenylisothiocyanat حاصليږي.



Ammonium-N-phenyl-dithiocarbamat

Phenylisothiocyanat (B.P. 221°C)

د دې پرخلاف که انيلين او کاربن دای سلفيد ته د القلی سره په الکولو کې تودوخه ورکړل شي نو د H_2S جدا کيدو وروسته N-Ń- Diphenyl-thiourea (Thiocarbanilid) چې د ويلی کيدو ټکه يې 155°C دئ، لاس ته راځي.

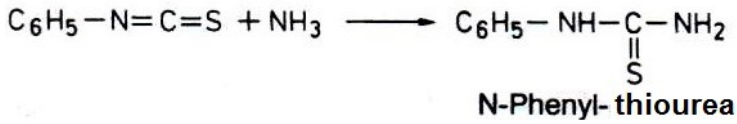
$$2C_6H_5-NH_2 + S=C=S \xrightarrow{(OH^{\ominus})} S=C(NH-C_6H_5)_2 + H_2S$$

N,N′-Diphenyl-thiourea

که N-Ń- Diphenyl-thiourea ته د ټينګو مالګې تيزابو سره تودوخه ورکړل شي نو يومول انيلين جدا کيږي او Phenylisothiocyanat حاصليږي.

$$S=C(NHC_6H_5)_2 + HCl \rightarrow C_6H_5-N=C=S + C_6H_5-NH_3]^{\oplus}Cl^{\ominus}$$

د فينيل ايزو تيوسيانات او امونيا د تعامل څخه N-phenyl-thiourea چې د ويلی کيدو تکه يې 154°C دئ جوړيږي.

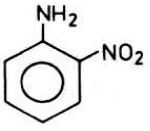


N-Phenyl- thiourea

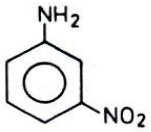
2.9. د انيلين تعويضي مرکبات:

په انيلين کې د امينو ګروپ ته د پارا (P-) او اورتو (O-) په موقعيت کې واقع هايدروجنونه په اسانۍ عوض کيدلی شي. د انيلين هلوجنيشن کې دانيلين د 4,2 او 6 موقعيتو هايدروجنونه د هلوجن په واسطه عوض کيږي او د انيلين تعويضي مرکبات لاس ته راځي.

1.2.9. نيتروانيلين **(Nitroanilin)**: نيتروانيلين دري ساختمانی ايزوميری لری او په تخنيک کې د ازو (Azo) رنګه موادو د استحصال لپاره ورڅخه ګټه اخيستل کيږي.



o-Nitroanilin



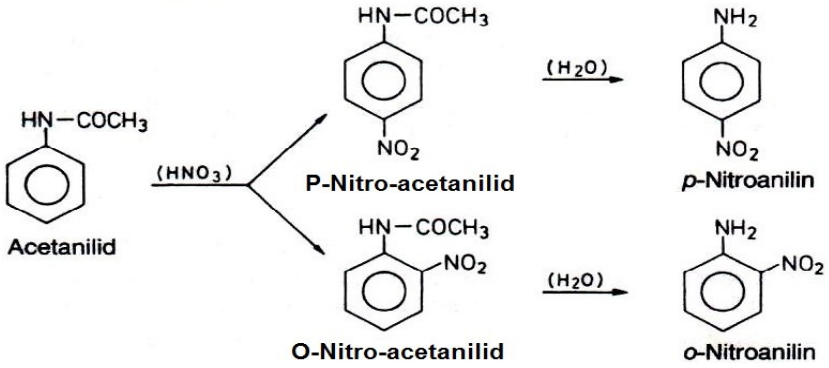
m-Nitroanilin



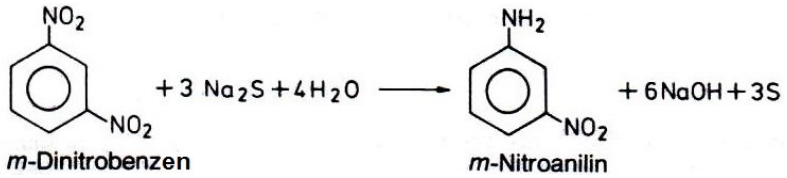
p-Nitroanilin

استحصال: داروماتيکی امين د نايتريشن ترځنګ د ټينګو ښوری تيزابو په واسطه زياتره د امين ګروپ هم اکسيديشن کيږي. له همدې سببه ضروري ده مخکې لدې چې نايتريشن اجرا شی دامينو ګروپ ديوه ساتونکي ګروپ(protecting-group) په واسطه وساتل شي، ترڅو د نايتريشن په وخت کې اکسيدی نشی. دا کار په اسانۍ د اسايليشن په واسطه ترسره کيږي چې دهغې څخه اسيت انيليد حاصليږي.

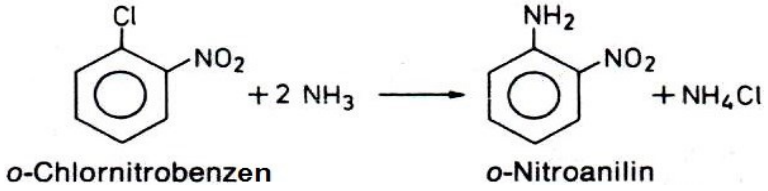
داسيت انيليد د نايتريشن څخه داساسی مرکب په توګه(90%)P-Nitroacetanilid او لږ مقدار O-Nitroacetanilid لاس ته راځي. وروسته له دې چې دواړه مرکبات جدا شول، د اسيتايل ګروپ د القلی هايدرولايز په واسطه جدا کيږي.



میتا- نیتروانیلین په تخنیک کې د نامکمل (قسمی) ارجاع په واسطه د m- Dinitrobenzen څخه دسوډیم سلفید په واسطه حاصلیږي.



که اورتو -O او یا p-chlornitrbenzen ته د الکولی امونیا سره د فشار لاندې تودوخه ورکړل شی نو اورتو -O او p-Nitroanilin لاس ته راځي، دمثال په توګه:

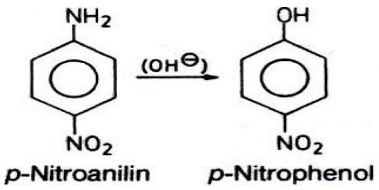


خواص: دنیترو انیلین قلوی خاصیت دانیلین په پرتله ضعیف دئ او په زیات مقدار تیزابو کې د مالګې په جوړولو سره حلیږي. د دری واړو نیترو انیلین ضعیف قلوی خاصیت د دوی دلاندې pka قیمتو څخه په ښه توګه څرګندیږي.

	o-Nitroanilin	*p*-Nitroanilin	*m*-Nitroanilin
pK_a	−0,28	0,98	2,45

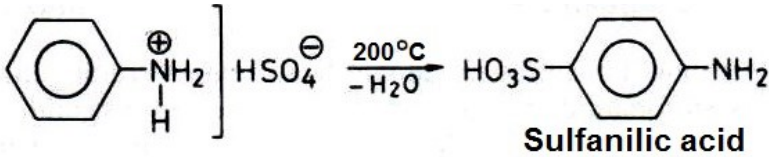
O- نيترو انيلين زيړ رنګې پاڼې ډوله کرستلونه جوړوي، دويلی کيدو ټکه يې 71°C دئ، د m– نيتروانيلين زيړ ستنې ډوله کرستلونه دسانتی ګراد په 114° درجو کې ويلی کيږی او P- نيترو انيلين روښان زيړرنګې ستنې ډوله کرستل کيږي او د ويلی کيدو ټکه ئې 148°C دئ. د نيترو انيلين مالګې بی رنګه دي.

دانيلين پرخلاف د O-Nitroanilin او P-Nitroanilin د امين ګروپ دالقلی سره د تودوخې په واسطه دهايدروکسی (OH) په ګروپ عوض کيدلی شي. لاکن دغه تعامل د-m Nitroanilin سره نشی اجرا کيدلی. دمثال په توګه.



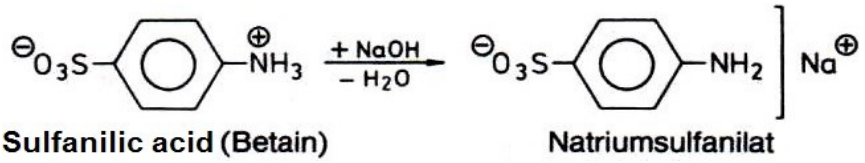
2.2.9. انيلين سلفونيک اسيد **(Anilinsulfonic acid) :**

Sulfanilic acid (p-Aminobenzensulfonic acid) د انيلين سلفونيک اسيد د دريو ايزوميري څخه يو غوره ايزومير دئ چې په تخنيک کې د Aniliniumhydrogensulfat څخه د تودوخې په 200°C کې حاصليږي.



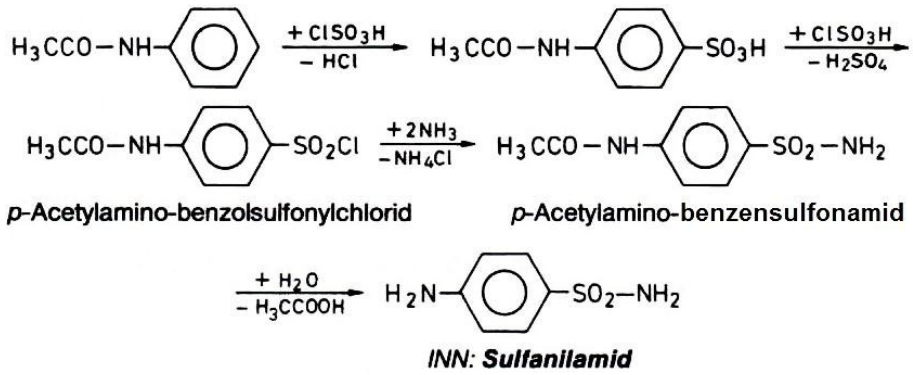
سلفانيليک اسيد کرستلی پوډر دي چې د تودوخې په 280-300°C کې تجزيه کيږي. په زړه پوری دا ده چې سلفانيک اسيد په عضوی محللو او اوبوکې نه حليږي. د دي پرخلاف په او بلن قلوی محلول کې حليږي. په اوبلن تيزابي محلول کې هم نه حليږي. د دې علت دا

دئ چې په سلفانيليک اسيد کې د مالګې يوخاص ډول جوړښت (ساختمان) يعنې Betain) dipolar Ion) ساختمان وجود لري.



سلفانيليک اسيد د ازو (Azo-) رنګه موادو د استحصال لپاره استعماليږي.

3.2.9. سلفانيل اميد (Sulfanilamid): په تخنيک کې د-(p-Aminobenzensulfonamid) Sulfanilamid د استحصال لپاره لومړی اسيت انيليد د کلور سلفونيک اسيد سره يو ځای کيږي او ورپسې حاصل شوئ P-Acetylaminobenzensulfonylchlorid د اوبلن امونيا سره تعامل ورکول کيږي. په اخير کې القلي هايدرو لايز ترسره کيږي.



3.9. دوهمي او دريمي امين:

1.3.9. اليفاتيکي- اروماتيکي امين **(Aliphatic –aromatic Amine)** : استحصال: د اليفاتيکی امينو په شان دانيلين د امين ګروپ هايدروجنونه هم د الکايل په ګروپو عوض کيدلی شي (الکايليشن) دمثال په توګه:

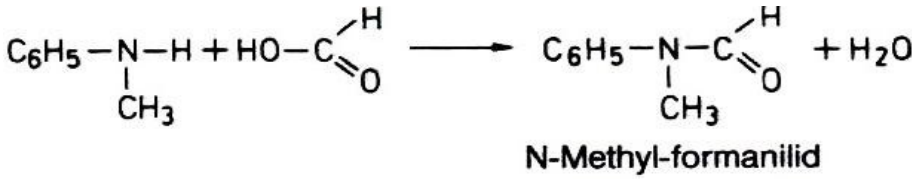
$$C_6H_5-NH_2 + ClCH_3 \rightarrow \underset{\text{N-Methylanilin}}{C_6H_5-NH-CH_3} + HCl$$

د دې ترڅنګ N,N-Dimethylanilin او Trimethylaniliniumchlorid هم جوړيږي.
په تخنيک کې انيلين او ميتانول ته د مالګې او يا ګوګړو تيزابو په موجوديت او د فشار لاندې تر 180°C پورې تودخه ورکول کيږي چې دهغې څخه N-Methylanilin او N,N-Diethylanilin حاصليږي.

$$C_6H_5-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+H_3COH} C_6H_5-NHCH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+H_3COH} C_6H_5-N(CH_3)_2$$

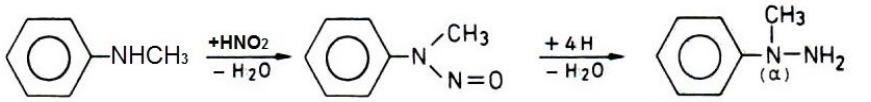
په ورته توګه د انيلين او ايتانولو څخه هم N-Ethylanilin او N,N-Diethylanilin لاس ته راځي. که د الکولو مقدار ډير زيات وي نو د اساس مرکب په توګه N,N-Dialkylanilin حاصليږي. N-Methylanilin او N,N-Dimthylanilin اليفاتيکی- اروماتيکي امين دي، دا ځکه چې د نايتزروجن هايدروجنونه هم په اليفاتيکی (ميتايل) او هم په اروماتيکي (فينيل) بقيو عوض شوی دي.

خواص: N-Methylanilin او N,N-Dimthylanilin دمايع په حالت پيدا کيږي، د ايشيدو ټکي يې 196°C او 194°C دي چې د تقطير په واسطه د يوه او بل څخه نشی جد کيدلی. که د N– ميتايل انيلين او د ميږی تيزابو (فورميک اسيد) مخلوط ته په تولوين کې تودوخه ورکړل شي نو په ډيره ښه محاصله N-Methyl-formanilid چې دايشيدو ټکه يې 253°C دئ او د Vilsmeier- Hack –Synthese کې د فورميليشن معيار په توګه استعماليږي، لاس ته راځي.



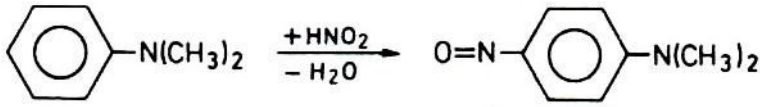
N-Methyl-formanilid

د N– میتایل انیلین او HNO_2 تعامل څخه زیړ رنګي Nitrosamin حاصلیږي چې د سوډیم امالګم په واسطه په (N-Methyl-N-phenylhydrazin)1(α)-Methyl-phenylhydrazin ارجاع کیدلی شي.



1(α)-Methyl-phenylhydrazin

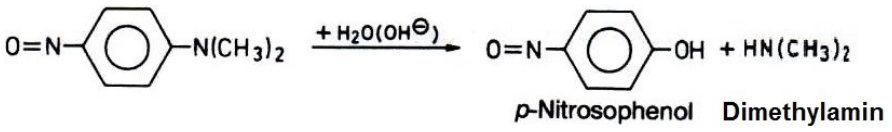
که N,N– دای میتایل انیلین د HNO_2 سره یوځای شی نو د پارا- موقعیت کې الکتروفیلي تعویضي تعامل اجرا کیږي او P- Nitrosodimethylanilin لاس ته راځي.



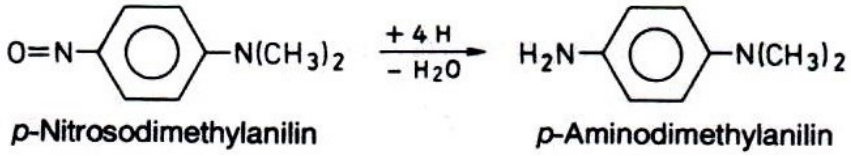
p-Nitrosodimethylanilin

که د پارا موقعیت د کومې معوضی په واسطه نیول شوئ وي نو پدې حالت کې د O-Nitroso مشتقات حاصلیږي.

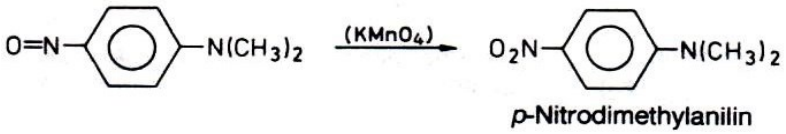
د Nitroso ګروپ په واسطه د Dimethlamino ګروپ فعال کیږي چې له همدې سببه P-Nitrosodimethylanilin د ګرمولو په واسطه د سوډیم هایدرو اکساید دنري محلول سره په Dimethylamin او P-Nitrosophenol هایدرولایز کیږي.



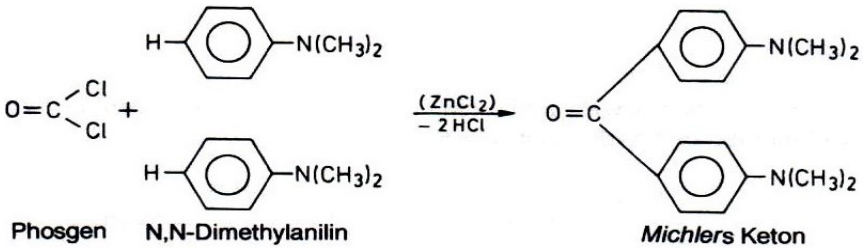
د P– نيتروزو داي ميتايل انيلين د ارجاع څخه P-Aminodimethylanilin جوړيږي چې د ويلی کيدو ټکه يې 41°C دئ.



که P– نيتروزو دای ميتايل انيلين د پتاشيم پر منګنات په واسطه اکسيديشن شي نو p-Nitrodimethylanilin حاصليږي چې د ويلی کيدو ټکه يې 164°C دئ.



N,N- دای ميتايل انيلين د $ZnCl_2$ په موجوديت کې د فوسجين سره په اسانۍ تعامل کوی او Michlers keton (4,4 -Bis-dimethylamino-benzophenon) چې د ويلی کيدو ټکه يې 179°C دئ، لاس ته راځي.



2.3.9. خالص اروماتيکي امين (Pure Aromatic Amine) :

سوچه (خالص) اروماتيکي امين هغه امين دي چې دامونيا د نايتروجن هايدروجن يواځې په اروماتيکي بقيو عوض شوی وي د مثال په توګه Diphenylamin چې د Anilin او Anilinhydrochlorid د مولار مقدارو څخه د تودوخې نږدې 200°C کې حاصليږي.

$$C_6H_5-NH_3]^{\oplus}Cl^{\ominus} + C_6H_5-NH_2 \rightarrow C_6H_5-NH-C_6H_5 + NH_4Cl$$

Diphenylamin

کله چې دامونيا د مالیکول دوهم هايدروجن هم دفينيل هستی په واسطه عوض شي نو قلويت يې نوره هم کميږی. د دای فينيل امين pka-0,8 ده. دای فينيل امين يواځې د قوي تيزابو سره مالګې جوړوی چې د اوبو په واسطه په بشپړ توګه هايدرولايز کيږی. دای فينيل امين بی رنګه، ښه بوی لرونکې پاڼې ډوله کرستلونه جوړوي، د ويلی کيدو ټکه يې 53°C دئ.

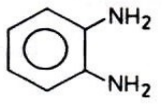
Triphenylamin د دای فينيل امين او ايود بنزين د ګرمولو څخه دپتاشيم کربونات سره د لږ مقدار مس په موجوديت او د نايتروبنزين په محلل کې لاس ته راوړل کيږي (د Ullmann تعامل)

$$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5I + K_2CO_3 \xrightarrow{(Cu)} (C_6H_5)_3N + KI + KHCO_3$$

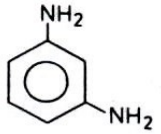
Triphenylamin

ترای فينيل امين بی رنګه کرستلی ماده ده چې د ويلی کيدو ټکه يې 127°C دئ او ډير ضعيف قلوی خواص لري.

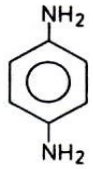
4.9. Phenylendiamine: د بنزين څخه د دای امين (Diamine) درې موقعيتی ايزوميری مشتق کيږي.



o-Phenylendiamin
M.p.104 °C



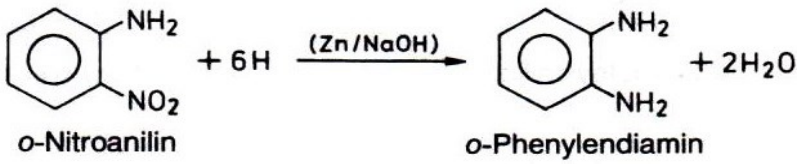
m-Phenylendiamin
M.p. 63 °C



p-Phenylendiamin
M.p. 142 °C

دphenylendiamine د استحصال ميتودونه ډير زيات د ساده اروماتيکي امينو څخه توپير نلري. دوي زياتره د اړوند Dinitro مرکباتو او يا Nitroaniline د ارجاع څخه حاصليږي.

استحصال: O-phenylendiamin په ښه توګه د O-Nitroanilin د ارجاع څخه د جست پوډرو او دسوډيم هايدرواکساید د الکولی محلول په واسطه لاس ته راوړل کيږي.



o-Nitroanilin o-Phenylendiamin

په ورته توګه p-phenylendiamin هم د P- Nitroanilin څخه حاصليږي. m-phenylendiamin په صنعت کې د m-Dinitrobenzen د ارجاع کولو څخه د اوسپنی او مالګې تيزابو سره استحصاليږي.



m-Dinitrobenzene m-Phenylendiamin

د phenylendiamin درې واړه ايزوميری بی رنګه کرستلی مواد دي چې په الکولو او ايتروکې په اسانی حليږي. د څو قيمته فينولو په شان په هوا کې په ورو اکسيدی کيږی چې د هغې په نتيجه کې يې رنګ بدليږي اويا تجزيه کيږی.

5.9. اروماتيکي داي ازو **(Diazo)** مرکبات:

که اولی اروماتیکي امین ته په اوبلن معدنی تیزابو کې د سوډیم نایتریت ($NaNo_2$) سره په یخنی (نږدي 0°C) کې تعامل ورکړل شي نو د دای ازونیم(Diazonium) مالګه جوړیږي.

$$Ar-NH_2 + 2\,HX + NaNO_2 \rightarrow Ar-N_2^{\oplus}]\,X^{\ominus} + NaX + 2\,H_2O$$

اولي اروماتیکی امین — د Diazonium مالګه

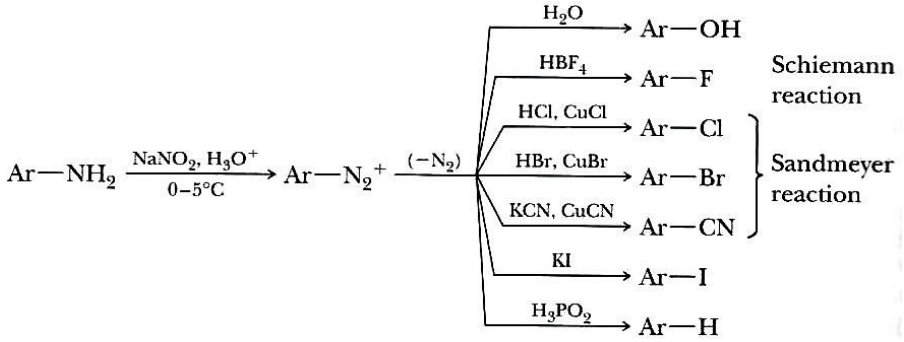
څرنګه چې د دای ازونیم مالګې په یخنی کې هم په ورو تجزیه کیږي نو له همدې سببه دجوړیدو وروسته باید سمدستي استعمال شي. د دای ازونیم مالګو تعاملات په دوو ګروپو ویشل کیږي:

1- د نایتروجن جداکیدل (Diazo splitting)

2- د نایتروجن نښلونه، وصل کیدل، پیوند کیدل (Diazo coupling):

6.9. دنایتروجن جدا کیدل **(Diazo Splitting) : دا هغه تعاملات دي چې په هغې کې نایتروجن جدا کیږی او د هغې ځای یو بل اتوم او یا ګروپ نیسي، یعنې یو تعویضي تعامل تر سره کیږي.**

د دې لپاره چې F-,Cl-,Br-,I-,CN-,OH– او H- په اروماتیکي حلقه کې داخل (نصب) کړو، د دې ښه عمومی میتود Diazonium ګروپ تعویض دئ. د دای ازونیم مالګې په عضوی کیمیا کې ډیر اهمیت لری، دا ځکه چې د هغې څخه مختلف مرکبات حاصلیدلی شي. دغه مختلف مرکبات نږدي د ټولو اولی اروماتیکي امینو څخه لاس ته راځي. هغه امینونه چې د Diazotation لپاره ضروری دی په اسانی د اړوند نایترو مرکباتو څخه حاصلیږي. اروماتیکي نایترومرکبات دارو ماتیکی مرکباتو د مستقیم نایتریشن څخه جوړیږي. د دای ازونیم مالګو څخه لاندې مهم اروماتیکي مرکبات حاصلیدلی شي.



پردي سربيره د Diazonium ګروپ د ځينو نورو ګروپو په واسطه هم عوض کيدلی شي لکه:

-Ar, -No_2, -OR, SH, -SR, -NCS, -NCO, -PO_3H_2, -Aso_3H_2, -Sbo_3H_2

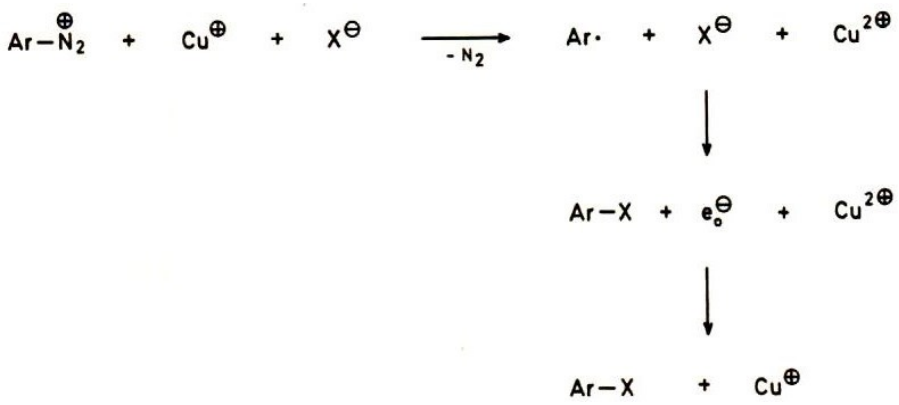
1.6.9. د Diazonium ګروپ عوض کيدل دهلوجن په واسطه (Sandmeyer Reaction):

ددي لپاره چې د دای ا زونيم ګروپ د Cl– اويا Br– په واسطه عوض کړو نو د تازه حاصل شوی دای ازونيم مالګې محلول د Cu cl او يا د Cu Br سره ګډيږی. د کوټی په تودوخه او کله هم په لږ څه زياته تودوخه کې نايتروجن ازاديږي او اريل کلوراید او يا بروماید حاصليږي. دغه ميتود چې په هغې کې د Cu(I)halogenid څخه کار اخيستل کيږي د Sandmeyer Reaction په نوم يادیږي.

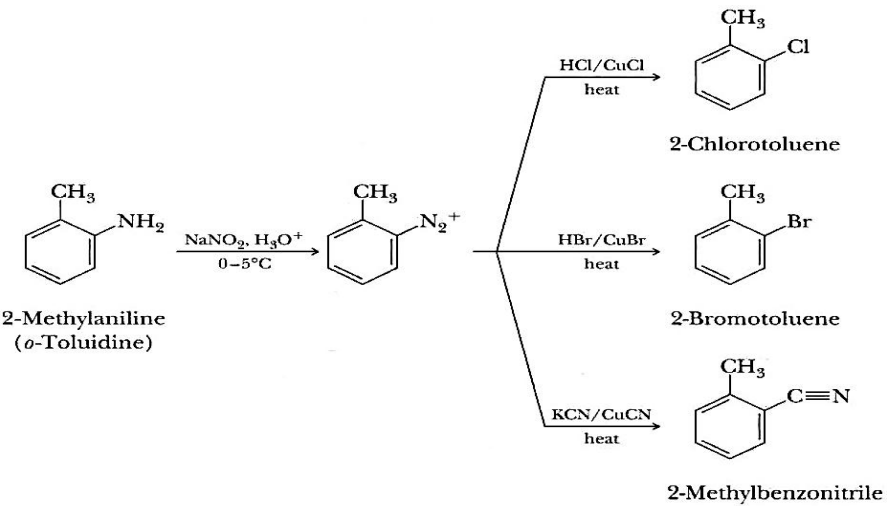


د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ:

CuX د کتلست په توګه د Diazonium Ion سره اولي کامپلکس جوړوي چې په تودوخه کې د هغې څخه نايتروجن جدا کيږي. په دې تعامل کې يو الکترون د مس څخه نايتروجن ته انتقال کوي او مس (Cu) د 1+ څخه د 2+ چارچ نيسي. حاصل شوئ اريل رادیکال د CuX_2 تعامل اجرا کوي چې د هغې په نتيجه کې دوباره CuX او اريل هلوجنيد لاس ته راځي.



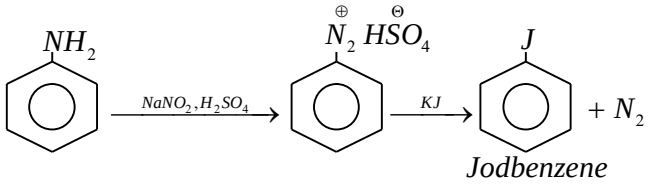
د جانبی مرکب په توګه همیشه د AZO مرکبات او د Biphenyl مشتقات حاصلیږي.
دپورتنی تعامل ځینی مثالونه په لاندې ډول دي:



که د CuX پر ځای د مس پوډرو او HX څخه کار واخیستل شي نو دغه تعامل د Gattermann-Reaction په نوم یادیږي.

که وغواړو چې دDiazonium ګروپ په I– عوض کړو نو CuX اويا Cu ته ضرورت نشته. پدی حالت کې د دای ازونیم مالګې محلول په ساده توګه پتاشیم ایوداید (KJ) سره یوځای کیږي او تعامل سرته رسیږی.

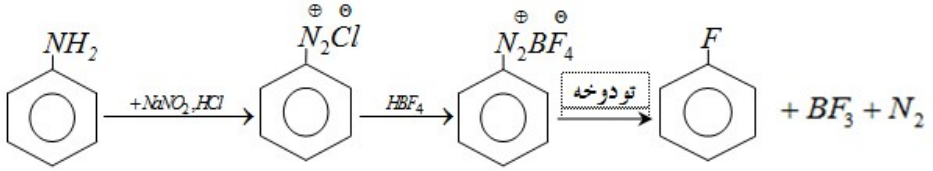
$$Ar\overset{\oplus}{N}_2\ \overset{\ominus}{X} + KJ \rightarrow ArJ + N_2 + KX$$



د Diazonium ګروپ تعویضي په فلورین (F-) باندې لږ څه بل ډول ده. تیترافلور بوریک اسید (HBF_4) د دای ازونیم مالګې محلول سره یوځای کیږي اودهغې څخه د Diazoniumfluoroborat مالګه جوړیږي. دغه مالګه نسبی ثابته ده او د تودخې په واسطه په اریل فلورید ، بورتری فلورید او نایتروجن تجزیه کیږي.(Balz-schiemann Reaction)

$$Ar\overset{\oplus}{N}_2\ \overset{\ominus}{X} \xrightarrow{HBF_4} Ar\overset{\oplus}{N}_2\ B\overset{\ominus}{F}_4 \xrightarrow{\text{تودوخه}} ArF + BF_3 + N_2$$

د مثال په توګه:



Aniline Benzendiazoniumchlorid Benzen diazonium Fluroborate Fluorbenzene

داریل هلوجنید استحصال د Diazonium مالګو څخه د اروماتو د مستقیم هلوجنیشن په پرتله ډیر غوره ده. اریل فلورید او اریل ایوداید چې د مستقیم هلوجنیشن په واسطه په ډیره کمه اندازه لاس ته راوړل کیږي، د دای ازونیم مالګو څخه په ښه توګه حاصلیدلی شی. دوهمه دا چې د مستقیم هلوجنیشن په واسطه زیاتره ortho اوpara ایزومیرو یو مخلوط حاصلیږي چې دایشیدو ټکي یې سره ورته دي او د تقطیر په واسطه په مشکل جداکیږی. د دې پرخلاف اړوند نایترومرکبات چې دهغې څخه د دای ازونیم مالګې

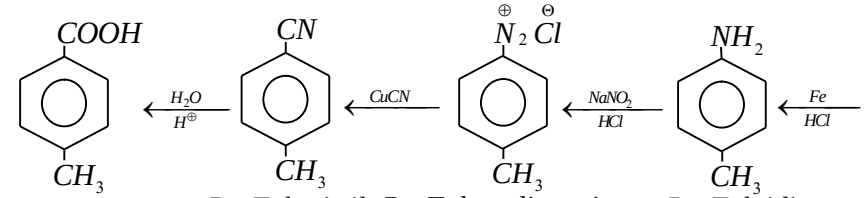
جوړيږي د دورانی تقطير په واسطه جدا کيدلی شي، د مثال په توګه د O- Bromotoluene او p-Bromotoluene د ايشيدو ټکي 182°C او 185°C دي چې د يوه او بل څخه د سانتي ګراد درې درجي توپير لري، حال دا چې د اړوند O-Nitrotoluene او P-Nitrotoluene د ايشيدو ټکي 222°C او 238°C دي چې د دوی ترمنځ توپير د سانتي ګراد 16 درجي دي.

2.6.9. د دای ازونيم ګروپ عوض کيدل په **CN– :**

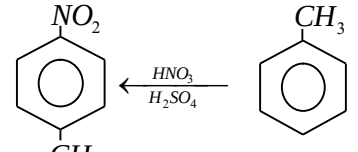
د دای ازونيم مالګو او د CuCN د تعامل په واسطه د Diazonium ګروپ د سيان (CN-) په ګروپ عوض کيږی او اريل سيانيد حاصليږي. د دي لپاره چې دسيانيد (CN-) د ضايع کيدو څخه د HCN په توګه مخنيوی وشي نو د دای ازونيم مالګې محلول مخکې لدې چې د CuCN سره يوځای شي، د سوډيم کاربونات په واسطه حنثی کيږي.

$$Ar-\overset{\oplus}{N}_2\ X^{\ominus} \xrightarrow{CuCN} Ar\,CN + N_2$$

نيتريل په کربوکسيليک اسيد هايدرولايز کيږي، د نيتريل سنتيز د دای ازونيم مالګو څخه مونږ ته دغه غوره امکان برابروی چې د Nitro مرکباتو څخه اروماتيکي کربوکسيليک اسيد لاس ته راوړو د مثال په توګه.

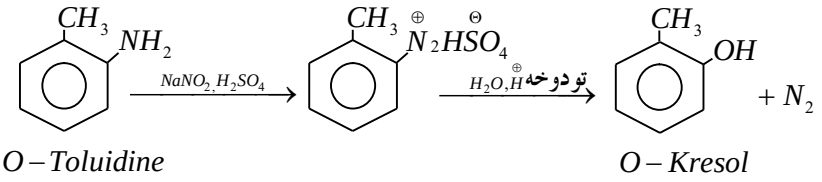


P – Methyl – benzoic acid *P – Tolunitril* *P – Toluendiazonium Chlorid* *P – Toluidine*



P – Nitro – Toluene *Toluene*

3.6.9. د دای ازونیم ګروپ عوض کیدل په **OH–:**
د دای ازونیم مالګې د اوبو سره په فینولو اوړی.

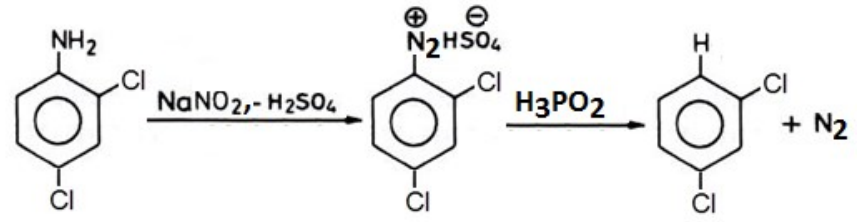


فینول د Diazonium مالګو سره تعامل کوي (پیوست، پیوند Coupling کیږی) اود Azo مرکبات حاصلیږي. د Coupling تعامل په همغه اندازه په چټکی اجرا کیږی هر څومره چې محلول تیزابي وي. د دې لپاره چې د فینول د سنتیز په وخت کې د Coupling تعامل څخه چې د حاصل شوی فینول او دپاتی دای ازونیم مالګې ترمنځ اجرا کیږي، مخنیوی وشی، نو د دای ازونیم مالګې محلول په ورو د زیات مقدار ګوګړو تیزابو نری محلول ته څاڅکې څاڅکې وراچول کیږي. پدې توګه فینول په ساده ډول حاصلیږي.

4.6.9. د دای ازونیم ګروپ عوض کیدل په **H–:**
دمشخصو ارجاع کوونکو موادو په واسطه د دای ازونیم ګروپ په هایدروجن (H-) عوض کیدلی شی. ډیر وخت د هیپو فوسفوریک اسید H_3PO_2 څخه کار اخیستل کیږی. د دای ازونیم مالګې محلول د هیپوفوسفوریک اسید سره یوځای کیږي، د نایتروجن په ازادید و سره هیپو فوسفوریک اسید په فوسفوریک اسید اکسیدی کیږي.

$$Ar\overset{\oplus}{N}_2\overset{\ominus}{X} + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow ArH + N_2 + H_3PO_3 + HX$$

د مثال په توګه:

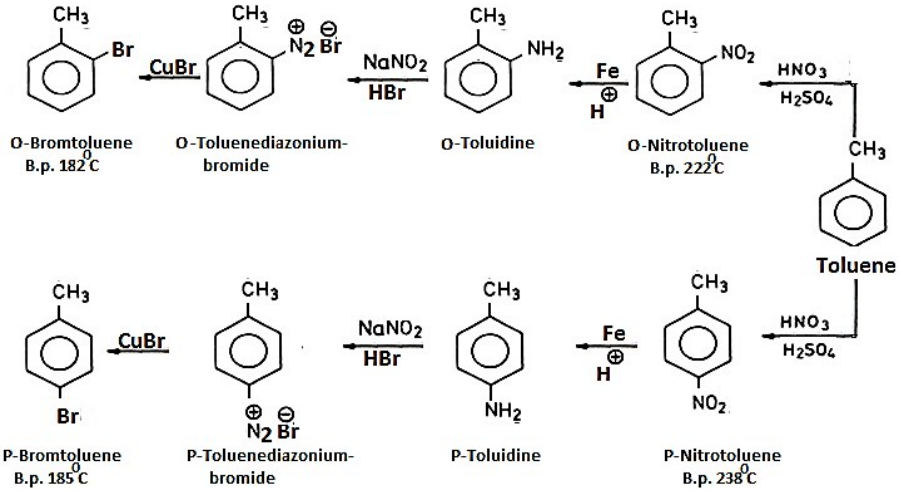


2,4 - Dichloraniline **m- Dichlorbenzene**

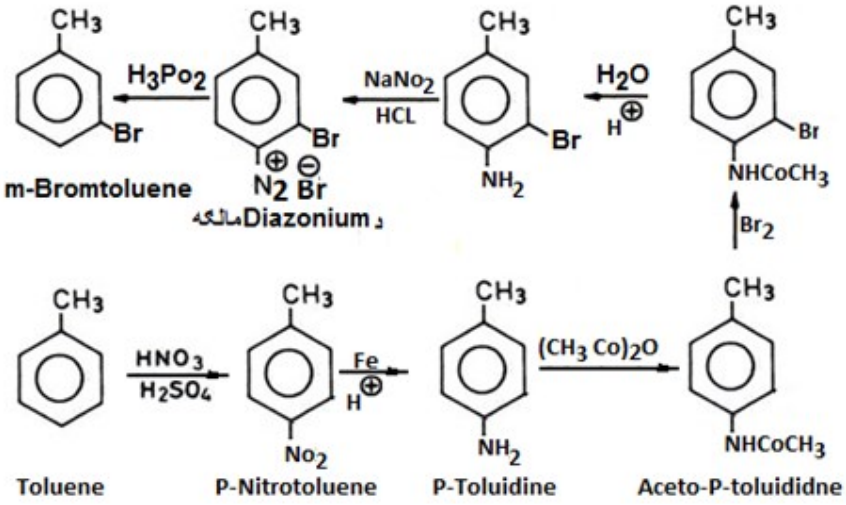
د پورتنی تعویضي میتود ښکلا نوره هم زیاتیږي که دهیپو فوسفوریک اسید څخه د Diazotation تیزابو په توګه هم ګټه واخیستل شی. امین په هیپو فوسفوریک اسید کې حلیږي او د سوډیم نایتریت $NaNo_2$ سره یوځای کیږی. حاصل شوي دای ازونیم مالګه سمدستي د هیپو فوسفوریک اسید په واسطه ارجاع کیږي. د دې میتود په واسطه کیدای شي د امین NH_2- او یا د نایترو No_2– ګروپ د اروماتیکي حلقې څخه جدا کړو.

7.9. د دای ازونیم **مالګو** په واسطه دعضوی مرکباتو سنتیز:

مونږ د څو مثالو په واسطه غواړو، دا توضیح کړو چې د Diazonium مالګې څنګه د عضوی مرکباتو دسنتیز لپاره استعمالیږي. د دي مقصد لپاره د Bromtoluene دری ایزومیر په پام کې نیسو. د دری واړو ایزومیرو د سنتیز ښه طریقه Diazotation ده. لکه څنګه چې پخوا هم وویل شول O-Bromtoluene او P-Bromtoluene د تولوین Toluene د مستقیم برومینیشن څخه هم حاصلیږي. څرنګه چې د اورتو- بروم تولوین اوپارا-بروم تولوین د ایشیدو ټکي 182°C او 185°C ډیر سره نږدې دي، نو له همدې کبله دهغوی جدا کیدل د یوه او بل څخه ډیر مشکل دي. همدا وجه ده چې لومړی تولوین نایتریشن کوی او حاصل شوی O- Nitrotoluene او P-Nitrototuene چې د ایشیدو ټکي یې 222°C او 238°C دي د یوه او بل څخه جدا کوي. د هغوی څخه د لاندې پلان (شیما) پر اساس O-Bromtoluene او p-Bromtoluene لاس ته راوړل کیږي(6):

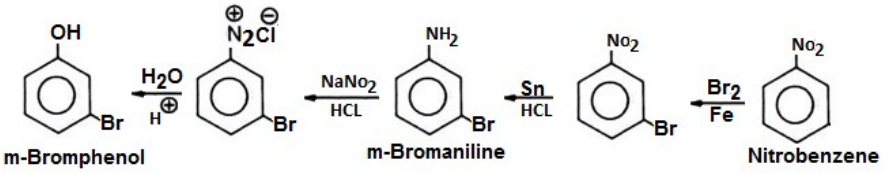


د m-Bromtoluene استحصال پيچلئ (مغلق) ده. دا ځکه چې دوې الکترون ورکوونکی (الکترون دوناتور) معوضي يو بل ته د ميتا (m) په موقعيت کې واقع دي. له همدې سببه نه د تولوين (برومينيشن) او نه هم د بروم بنزين د ميتايليشن څخه m- Bromtoluene حاصليدلی شی. د m-Bromtoluene د سنتيز شيما په لاندې ډول ده:

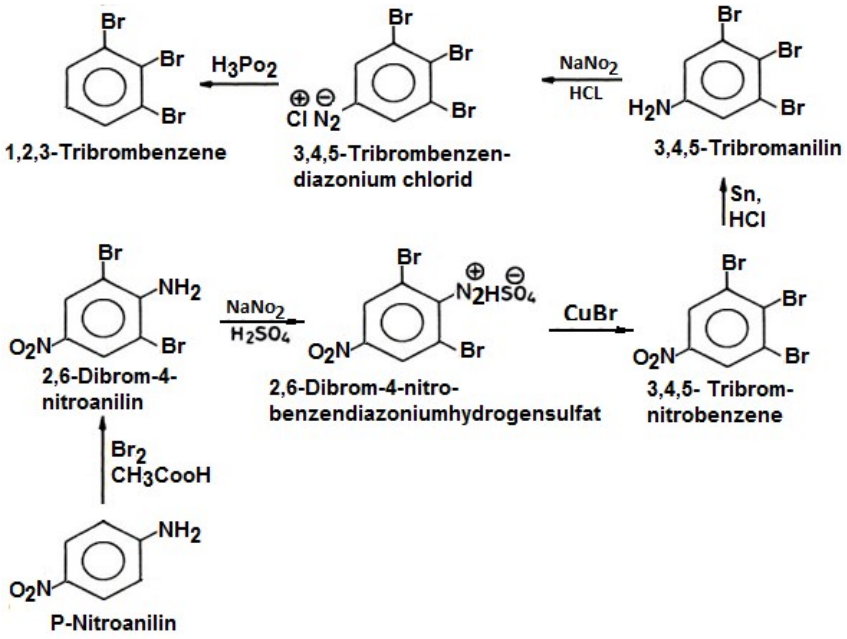


په پورتني سنتيز کې ډيره قاطع او مهمه مرحله د يوی دغسې معوضي داخليدل دي اروماتيکي حلقې ته، چې د هغې الکترون ورکوونکی خاصيت د $-CH_3$ ګروپ په پرتله قوي وی او دوباره په اسانۍ جدا کړل شي. دغه معوضه يا ګروپ د $NHCOCH_3$ ګروپ دئ چې د تولوين د پارا په موقعيت کې د نايتريشن، ارجاع او اسيتليشن په واسطه نصب کيږی او دوباره دهايدرولايز، دای ازوتيشن او ارجاع په واسطه جدا کيږی.

د Diazonium ګروپ اساساً د نايترو $-NO_2$ ګروپ څخه چې دوهمه معوضه د ميتا (m) موقعيت کې نصب کوی، ريشه اخلي. د دې واقعيت څخه د m-Bromphenol په استحصال کې هم ګټه اخيستل کيږي. په m-Bromphenol کې هم د m-Bromtoluene په شان مشکل داده چې دوې الکترون ورکوونکې معوضی Br– او OH- يو بل ته د ميتا (m) موقعيت لري. ميتا- بروم فينول د نايترو بنزين د برومينيشن، ارجاع، دای ازوتيشن او هايدرولايز څخه لاس ته راوړل کيږي.



په اخيری مثال کې د 1,2,3-Tribrombenzene سنتيز تر څيړنې لاندې نيسو: د دی مرکب د استحصال لپاره د دي حقيقت څخه استفاده کيږي چې د $-NO_2$ ګروپ دوهمه معوضه د ميتا(m) او د $-NH_2$ ګروپ دوهمه معوضه دپارا (p) په موقعيت کې نصب کوی او دوارې ګروپونه د Diazonium په ګروپ بدليدلی شی. د Diazonium يو ګروپ په Br– او بل ګروپ يې په H– عوض کيږي. له همدې کبله د 1,2,3-Tribrombenzen د سنتيز لپاره د P-Nitroanilin څخه کار اخيستل کيږي.



8.9. د **Diazonium** مالگو نښلونه، وصل کيدل **(Diazo coupling) :**

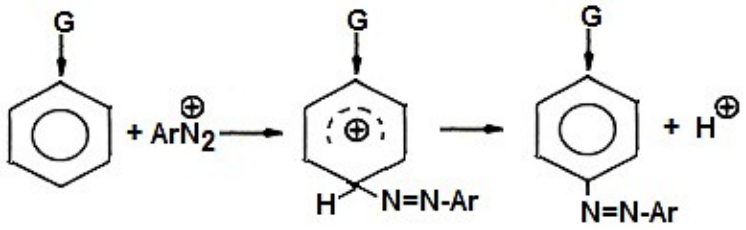
دDiazonium مالگې د ټاکلی (مشخصو) شرایطو لاندې دیوي سلسلې اروماتیکي مرکباتو سره تعامل کوي او د هغې څخه د ازو (Azo) مرکبات چې عمومی فورمول یې Ar-N-N-Ar دئ حاصلیږي. دغه تعامل د Coupling په نوم یادیږي. پدې تعامل کې نایتروجن نه جدا کیږي او په حاصل شوی محاصله کې نایتروجن هم وجود لري.

$$Ar\overset{\oplus}{N}_2 + Ar'H \longrightarrow Ar - N = N - Ar' + \overset{\oplus}{H}$$

د Azo مرکب

د Diazonium-Ion یوائې د هغو اروماتیکي حلقو سره تعامل کوي چې یوه قوی الکترون ورکوونکې معوضه ولري. دغه معوضي په عمومي ډول NHR,-NR_2,-oH او $-NH_2$ دي. تعویض یعنې د دای ازونیم ایون نصب کیدل په اروماتیکي حلقه باندې دغه معوضو ته د پارا(p) په موقعیت کې اجرا کیږي. Coupling دفینول سره زیاتره په ضعیف القلی او د امین سره په اندازه (میانه) تیزابي محلول کې تر سره کیږي، دا چې الکترون ورکوونکی معوضی داروملت د فعالیدو سبب ګرځي او تعامل په ښه توګه اجرا کیږي، د دې څخه دا

څرګندیږي چې Couplingیو الکتروفیلي تعویضي تعامل دئ چې Diazonium ایون د الکتروفیلي معیار په توګه په اروماتیکي حلقه نصب کیږي.

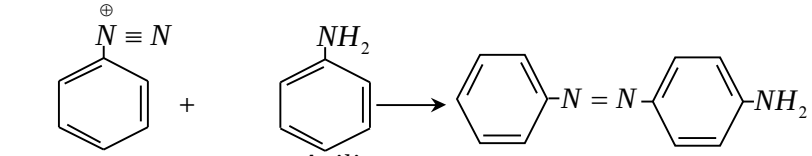


G=الکترون ورکوونکی (دوناتور) ګروپ

لکه څنګه چې پخوا وویل شول د Diazonium-Ion یو ملایم الکتروفیلي معیار دئ او یواځې د فعالو اروماتیکي حلقو سره تعامل کولی شي. په عمل کې دغه تعامل (Coupling) د فینولو او امینوسره اجرا کیږي.

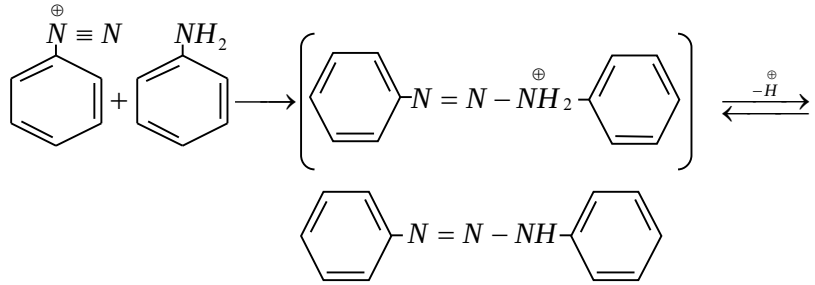
1.8.9. د دای ازونیم ایون **coupling** د اولی اروماتیکي امین انیلین سره :

دای ازونیم ایون په تیزابي محلول کې د زیات مقدار انیلین سره تعامل کوی او p-Aminobenzene حاصلیږي(20).



Benzen di azonium Ion *Aniline* *P - Amino azo benzene*

دتعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ: لومړی بنزین دای ازونیم ایون د انیلین پر نایتروجن نصب کیږي (N-Coupling) او د هغې څخه Diazoaminobenzene لاس ته راځي.

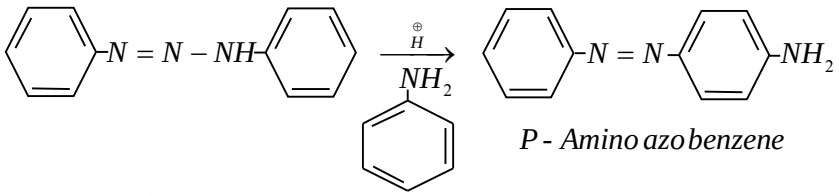


82 – 85%

Diazoa min *obenezene*

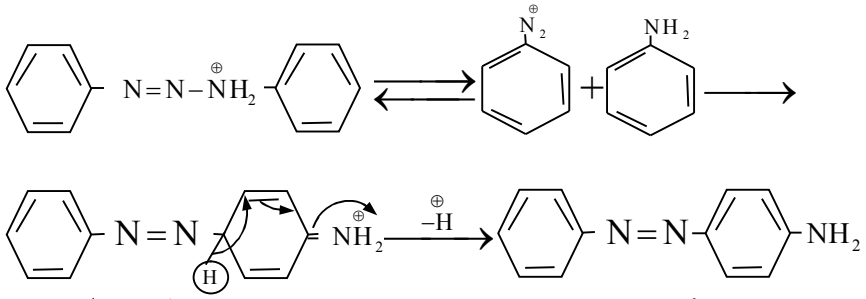
(1,3 – *Diphenyltriazen*)

دای ازو امینو بنزین دپاتی زیات مقدار انیلین اوتیزابو سره په p-Aminoazobenzene اوړي.



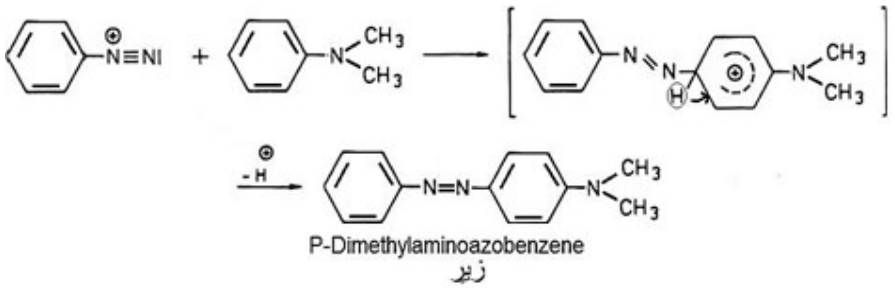
P - Amino azo benzene

ګمان کیږي چې پورتنۍ تعامل د Diazoaminobenzene د جوړیدو معکوس تعامل دئ او ورپسې د Benzendizonium kation په ورو د انیلین د پارا په موقعیت کې نصب کیږي (C-Coupling).

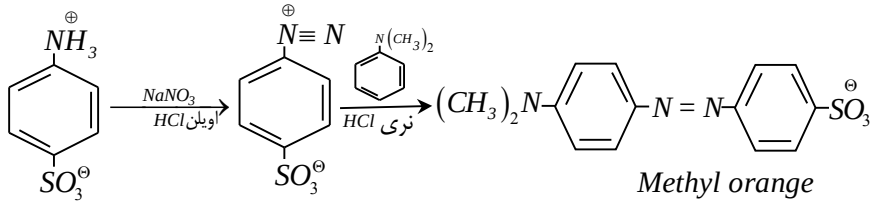


دانیلین مشتقاتو الکتروفیلي تعویض د Diazonium Ion په واسطه د رنګه موادو د استحصال لپاره یو غوره میتود دئ. د N,N-Dimethylanilin او Benzendiazonium Ion

د Coupling څخه زيړ رنګی p-Dimethylamino Azobenzene حاصليږي چې پخوا د خوراکي موادو د زيړولو لپاره استعماليده. لاکن کله چې شک پيدا شو، دغه ماده د سرطان ناروغئ د پيدا کيدو سبب ګرځي، نوره د دغه مقصد لپاره ورځخه ګټه نه اخيستل کيږي.



تعويضي اروماتيکي ازو مرکبات مهم رنګه مواد دي چې ځينی يې په لابراتوار کې د انديکانور په توګه استعماليږي. ميتايل اورانج Methylorange (p-Dimethylaminoazobenzene-p´-Sulfonic acid) د دای ازوتيشن شوی Sulfanilic acid او N,N-Dimethylanilin څخه لاس ته راځي(22).

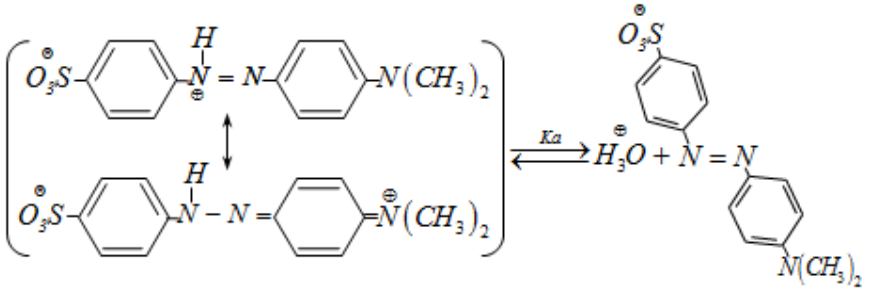


Sulfanilic acid

د دای ازونيم مالګو Coupling يواځې د پارا په موقعيت کې اجرا کيږي. د ortho په موقعيت کې Coupling يواځې هغه وخت تر سره کيږي چې د para موقعيت ټرل شوی وی يعنې يوه بله معوضه ولري.

دميتايل اورانج د pka قيمت 3,5 دئ. دغه قيمت په پروتو نيرت شوی Azo ګروپ پوری اړه لري، نه په Dimethylamino او نه هم د Sulfonic acid په ګروپ پوري. که د PH قيمت

د 3,5 څخه لوړ وي نو ميتايل اورانج زيړ رنګه Azoform لري او که د PH قيمت د 3,5 څخه کم وي نو ميتايل اورانج سور پروتو نيرت شوئ فورم نيسي.

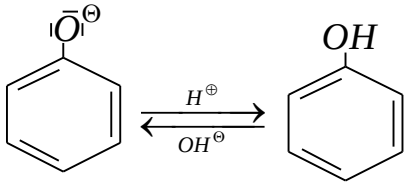


سور زيړ

2.8.9. د دای ازونيم مالګو **Coupling** د فينول سره :

د دای ازونيم مالګو Coupling د فينول او يا نفتول سره په القلی محلول کې د امين د Coupling په پرتله چې تيزابي چاپيريال کې اجرا کيږي، په چټکی ترسره کيږي. د Azo ګروپ د هايدروکسی ګروپ (-OH) په پارا (p) موقعيت کې نصب کيږي. که د para موقعيت کې کومه معوضه وي نو د اورتو (o) موقعيت کې تعامل اجرا کيږي.

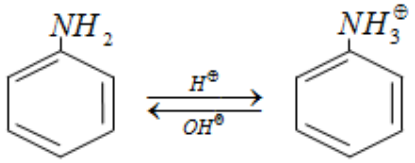
فينول د امين په پرتله قوی تيزابي خاصيت لري او په اوبلن محلول کې د فينولات ايون سره لاندې تعادل منځ ته راځي.



د (Coupling) تعامل په ورو ترسره کيږي د (Coupling) تعامل په چټکی سره ترسره کيږي

$\bar{O}^{\ominus}$- دمنفی چارج په لرلوسره د –OH په پرتله قوی الکترون ورکوونکی(Electronendonator)اثر لري. له همدې کبله د فينولات ايون د فينول په پرتله په اروماتيکي الکتروفيلي تعويضي تعاملاتو کې فعاله برخه اخلي. هر څومره چې د

تعامل د چاپيريال تيزابيت زياتيږي، په همغه اندازه په پورتني تعادل کې د فينول برخه هم زياتيږي او دا د دې سبب ګرځي چې د Coupling د تعامل سرعت کم شي.
امين په تيزابي محلول کې د امونيم ايون (Ammonium Ion) په توګه وجود لري چې د مثبت چارج له کبله اروماتيکي الکتروفيلي تعويض تعاملات نشي اجرا کولی. هر څومره چې محلول تيزابي کيږي. په همغه اندازه د امين هغه برخه چې د ايون (امونيم ايون) په توګه وجود لری هم زياتيږي او دا ددې سبب ګرځي چې د Coupling د تعامل سرعت کم شی.



Coupling کولای شي Coupling نشي کولی

له بلې خوا $Ar\overset{\oplus}{N}_2$, Diazonium Ion يو الکتروفيلي معيار دئ چې د هايدرواکساید ($-\overset{\ominus}{O}H$) ايونو يعني د قلوی په موجوديت کې د غير ايونی مرکب Ar-N-N-oH او د Ar-N-N-O Na مالګې سره لاندې تعادل لري.

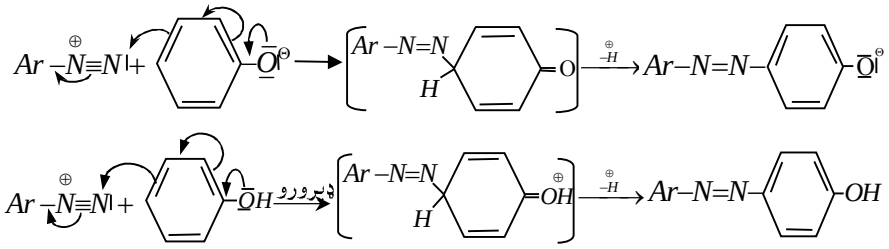
$$Ar-N\equiv\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{O}H \underset{H^{\oplus}}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} Ar-N=N-OH \underset{H^{\oplus}}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} Ar-N=N-\underline{\overline{O}}^{\ominus}\overset{\oplus}{N}a$$

Coupling کولای شي Coupling نشی کولی Coupling نشی کولی

له همدې سببه ضروری ده چې د تعامل شرايط په ډير غور سره انتخاب شي ترڅود Coupling تعامل په چټکی سره ترسره شي. د خاص اهميت وړ ده چې دتعامل تيزابيت او قلويت په سمه توګه و ټاکل شی. محلول بايد نه دومره القلی وي چې د Diazonium –Ion غلظت په هغه کې ډير کم وی او نه هم بايد دومره تيزابي وي چې په هغې کې د ازاد امين او د فينولات- ايونو غلظت کم وي.

تجاربو ښودلی ده چې امين په ضعيف تيزابي او فينول په ضعيف القلی محلول کې د Diazonium-Ion سره په چټکی د Coupling تعاملات اجرا کوي.

د فينولات ايون اوفينول Coupling د دای ازونيم ايون سره په لاندې ډول ده:



9.9. لـنـډيـز:

په اروماتيکي امينوکی د امينو ($Amino,NH_2$) ګروپ او يا د مونو- يا داي الکايل (اريل) امينو ګروپ مخامخ (مستقيم) د بنزين حلقې د يوه کاربن سره وصل وي. د اليفاتيکی امينو په شان د اروماتيکي امينو تر منځ اولی (primary) ، دوهمی (Secondary) او دريمی (tertiary) امين توپير کيږی او دغه په ګډ(مخلوط) اليفاتيکی- اروماتيکي او خالصو اروماتيکي امينو ويشل کيږي. د اروماتيکي امينو ساده نماينده انيلين (Aniline) دی چې دغه معمولی (مروج) نوم د Intrenational Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) د نوم ايښودنې د سيستم له خوا هم منل شويده.

10.9. پـوښـتـنـې:

1. اروماتيکي امين څه ډول مرکباتو ته ويل کيږی او په عمومي توګه په څو ډوله دي؟
2. د اولی-، دوهمی او دريمی امين ترمنځ څه توپير دي؟
3. د اروماتيکي امينوساده نماينده کوم مرکب دی او د هغې څخه کوم تعويضي امين مشتق کيږي؟
4. د تولويدين (Toluidin) ساختمانی ايزوميری کوم دي؟
5. د انيلين د امينو ګروپ څه ډول ميزوميری ايفکت لری د سرحدی فورمولو په واسطه يې توضيح کړی؟
6. الکترون ورکوونکی او الکترون رانيوونکی معوضی د انيلين پرقلويت څه اغيز لری، واضح يې کړی؟
7. اسيت انيليد (Acetanilid) څنګه لاس ته راوړل کيږی؟
8. د نايترو انيلين ساختمانی ايزومير وليکئ؟
9. د اورتو -O او پارا P-Nitroanilin د استحصال يوه طريقه وليکئ؟
10. د انيلين د سلفونيشن څخه کوم مرکب لاس ته راځي؟
11. دوهمی امين N-Methylanilin او دريمی امين N-N-Dimethylanilin څرنګه استحصاليږي؟
12. سوچه (خالص) اروماتيکي امين څه ډول امين ته ويل کيږی، د يوه مثال په واسطه يې واضح کړئ او د هغې د استحصال يوه طريقه وليکی؟
13. د Phenylendiamine ساختمانی ايزومير رسم کړئ؟
14. اروماتيکي دای ازو (Diazo) مرکبات څه ډول مرکبات دي او څنګه لاس ته راځي؟
15. د دای ازونيم مالګو تعاملات په عمومی توګه په څو ګروپو ويشل کيږی؟
16. د دای ازونيم مالګې په عضوی کيميا کې ولې ډير اهميت لري؟
17. د Sandmeyer Reaction د تعامل ميخانکيت چې په هغې کې د Diazonium ګروپ په هلوجن عوض کيږي، توضيح کړئ؟
18. د دای ازونيم ايون Coupling (وصل کيدل) د اولی اروماتيکي امين انيلين سره څنګه ترسره کيږی د تعامل ميخانکيت يې وليکی؟
19. ميتايل اورانج(Methylorange) په لابراتوار کې د څه لپاره استعماليږی او څرنګه لاس ته راځي؟

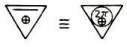
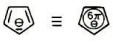
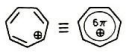
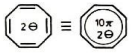
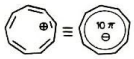
لسم فصل
غير بنزوئيدی اروماتو Non benzenoid Aromatic Compounds

10. سريزه :

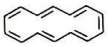
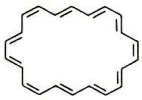
غير بنزوئيدی اروماتو ايونی او يا حنشی Cyclopolyene دي چې د بنزين په څير فزيکی خواص او فعاليت لري. د هغوې π الکترونو شمير د هيوکل د قاعدی په اساس د $(4n+2)$ په اندازه دي او د π اړيکې کنجوګيرت حالت لري. په لاندې جدول کې غير بنزوئيدی اروماتو ته لنډه کتنه شويده(4).

جدول: د غير بنزوئيدی اروماتو لنډه کتنه

monocyclic aromatic Ionen

Name	د Mesomere سرحدی فورمولونه	π-Elektronen (4n + 2)	n
Cyclopropenyl-Kation (Cyclopropenium)		2	0
Cyclopentadienid		6	1
Cycloheptatrienyl-Kation (Cycloheptatrienium)		6	1
Cyclooctadiendiid		10	2
Cyclononatetraenid		10	2

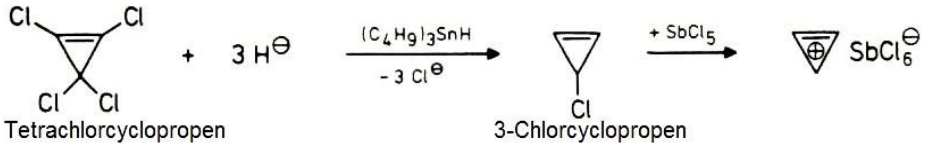
Annulene

Name	Formel	π-Elektronen (4n + 2)	n
[10]-Annulen		10	2
[14]-Annulen (Anthracen-Typ)		14	3
[14]-Annulen (Pyren-Typ)		14	3
[18]-Annulen		18	4
[22]-Annulen		22	5

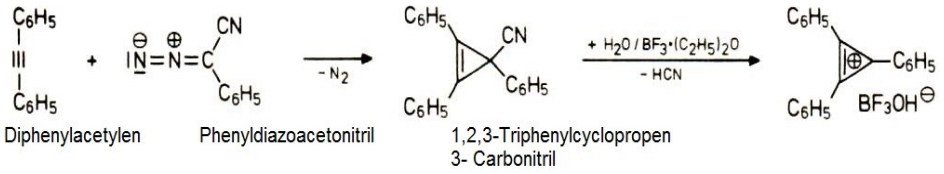
1.10. سایکلو پروپینیل کتیون (**Cyclopropenyl- Kation**) :

1.1.10. استحصال :

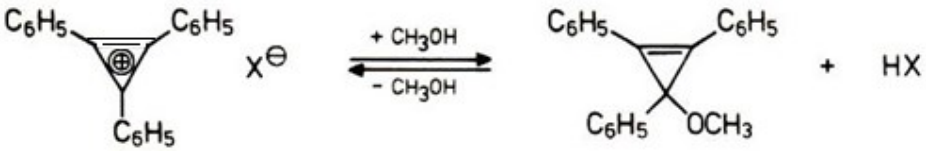
سایکلو پروپینیم آیون د ثابت Hexachloroantimonats په شکل د 3- کلورسایکلو پروپین او انتیمون پنتا کلورایډ څخه حاصلیږي. 3- کلورسایکلوپروپین د نورو مونو- او دای کلورسایکلو پروپین ترڅنګ د تیترا کلور سایکلو پروپین د ارجاع څخه د Tributylzinnhydrid سره لاس ته راوړل کیږي.



د سایکلو پروپینیل کتیون د Triphenyl مشتقات د بورتری فلورید ایترات او 1.2.3-Tryphenylcyclopropen-3-Carbonitril د تعامل څخه حاصلیږي. دغه منځنی مرکب د [2+1] حلقوی جعمي تعامل په واسطه د Phenyldiazoacetonitril او Diphenylacetylen څخه جوړیږي.

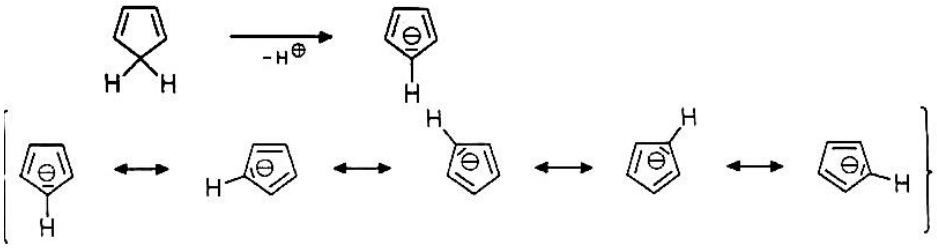


تری فینیل سایکلو پروپینیم کتیون الکتروفیل د میتانولو سره په لاندې ډول تعامل کوي:



2.10. سایکلو پنتادایند (**Cyclopentadienid**) :

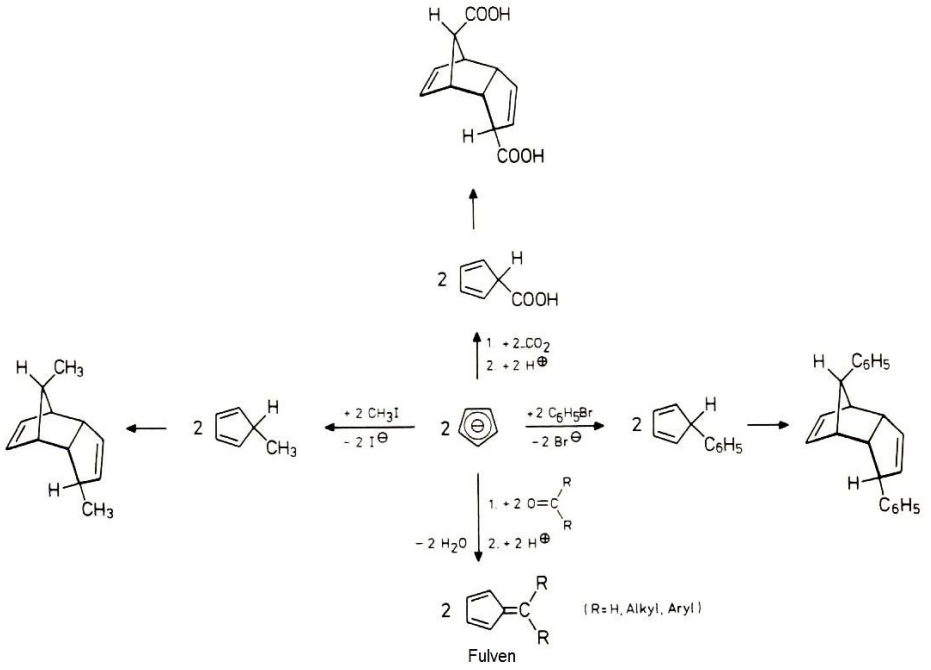
د Cyclopentadien څخه د القلی فلزاتو او یا د قلوی په واسطه په اسانۍ یو پروتون جدا کیږي او Cyclopentadienid Anion یعنې مالګه جوړیږي. د دې علت دادئ چې دغه انیون د میزومیری په واسطه ځان ثابتوی.



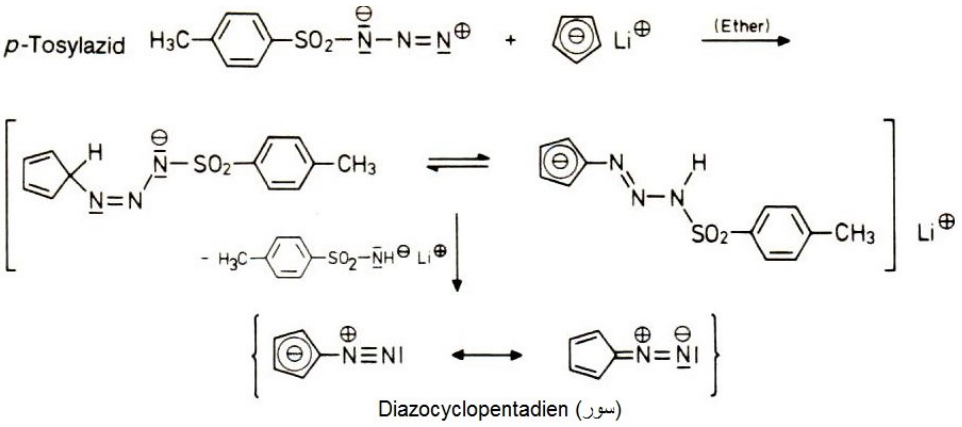
دپورتنیو میزومیری سرحدی فورمولو پرځای زیاتره د  فورمول استعمالیږي.

1.2.10. الکتروفیلي جمعي تعاملات:

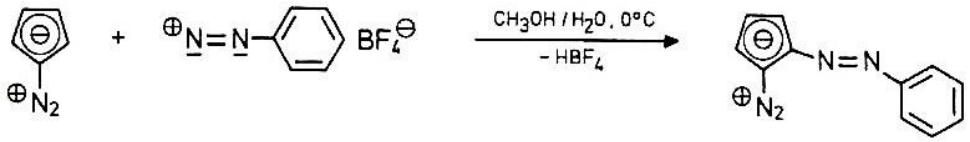
الکتروفیلي معیارونه په اسانۍ د سایکلو پنتا دایند انیون سره جمعی تعاملات اجرا کوي. د الکایل هلوجنید او یا اریل هلوجنید په واسطه لومړی الکایلیشن او یا اریلیشن تر سره کیږي چې وروسته د هغوی د دوو مالیکولو څخه د Diels-Alder محاصله لاس ته راځي. د کاربن دای اکساید سره لومړی کربوکسیلیشن او وروسته د دیلز الډر تعامل اجرا کیږي. د کربونیل مرکباتو د جمعي تعامل څخه برخلاف د فلفین (Fulven) مرکبات حاصلیږي او د دیلز الډر تعامل نه اجرا کیږي.



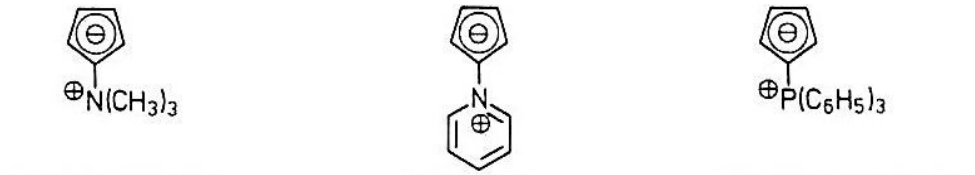
دسايكلو پنتا دايئيد انيون او پارا- توزيل ازيد څخه Diazocyclopentadien حاصليږي.



لکه چې پاس لیدل کیږي د ثابت Diazocyclopentadien لپاره د Diazoniumcyclopentadenied او Fulven ته ورته میزومیری سرحدی فورمولونه لیکلئ شو. دای ازوسایکلو پنتاداین کیدلی شی نایتریشن او یا برومنیشن شي او د اریل دای ازونیم مالګو سره په لاندې ډول تعامل کوي.



Diazocyclopentadien د Cyclopentadienylide له جملې څخه شمیرل کیږي چې ډیر ثابت دي او د ایپول مومنت یې ډیر لوړ دئ



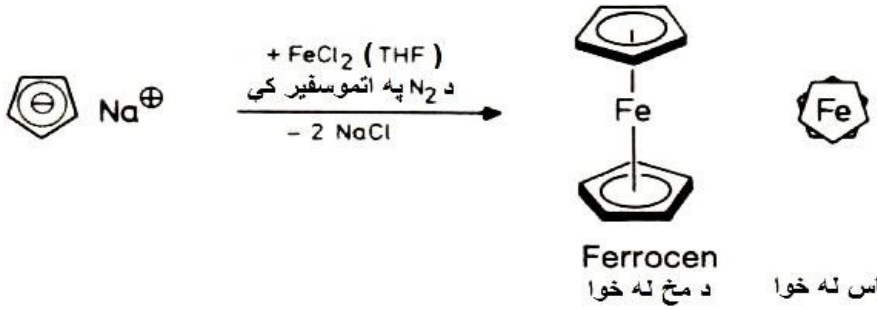
Trimethylammonium-Cyclopentadienylied

Pyridinium-Cyclopentadienylied

Triphenylphosphonium-Cyclopentadienylied

2.2.10. د **Complex - π** (**Metallocen**) جوړښت:

سایکلو پنتاداینید انیون د انتقالی فلزاتو مالګو سره Metallocen جوړوي دمثال په توګه د $Fecl_2$ سره نارنجی فیروسین Ferrocen لاس ته راځي:

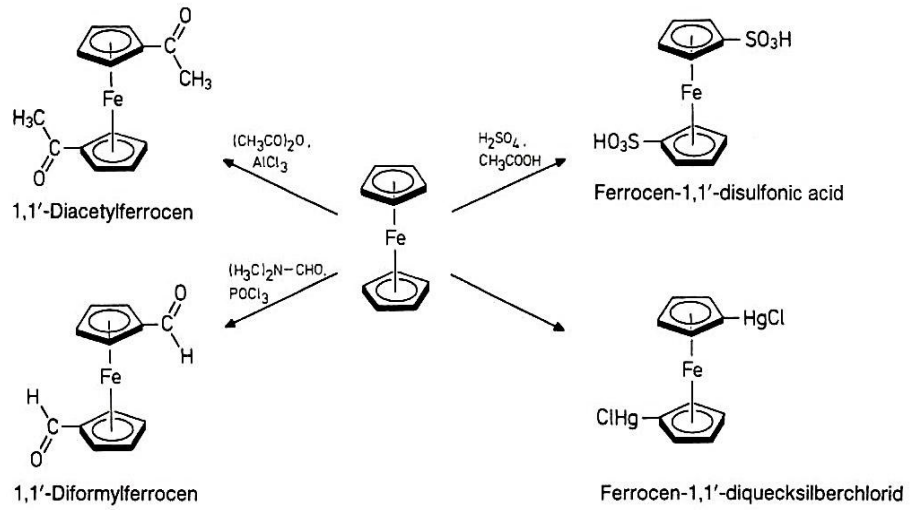


Ferrocen

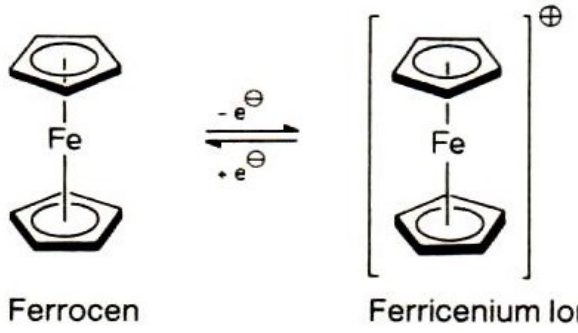
د مخ له خوا

د پاس له خوا

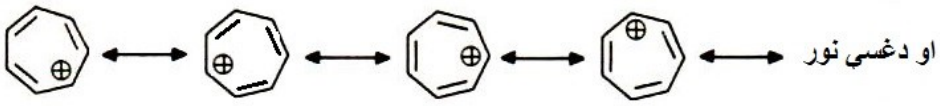
په فیروسین کې دیوی حلقې د کاربن اتومونه دبلی حلقې د کاربن اتومو ترمنځ یعنې په حالیګاه کې واقع دي. په مالیکول اربتال کې د فلز او کاربن ترمنځ اړیکه د کاربن د P اربتال او د فلز د 3d اربتالو د تداحل په واسطه تشریح کیدلی شي. د فیروسین تعاملات بنزین ته ډیر ورته دي او زیاتره یې الکتروفیلي تعویضي تعاملات دي د مثال په توګه:



دفیروسین مخامخ (مستقیم) نایتریشن او هلوجنیشن لدې سببه ممکن ندی چې دښوری تیزابو او یا هلوجن په واسطه Fe^{2+} په Fe^{3+} باندې اکسیدی کیږي او په یوه رجعی تعامل کې آبی شین رنګه Ferricenium Ion جوړیږي.

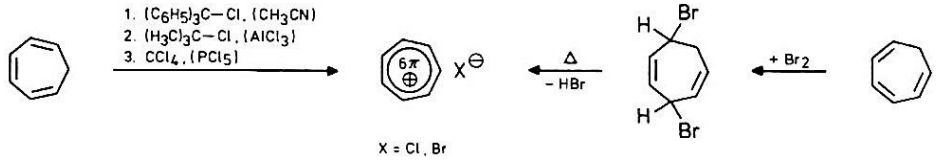


3.10. سایکلوهیپتا ترینیل کتیون (**Cycloheptatrienyl-kation**) :
په سایکلوهیپتا ترینیل کتیون ($C_7H_7^+$) کې شپږ پای الکترونونه یعنې II-Elektronensextett
په اوو کاربنو باندې ویشل کیږي چې له هغې څخه میزومیری سرحدی ساختمانونه چې یو
شان انرژي لري منځ ته راځي.

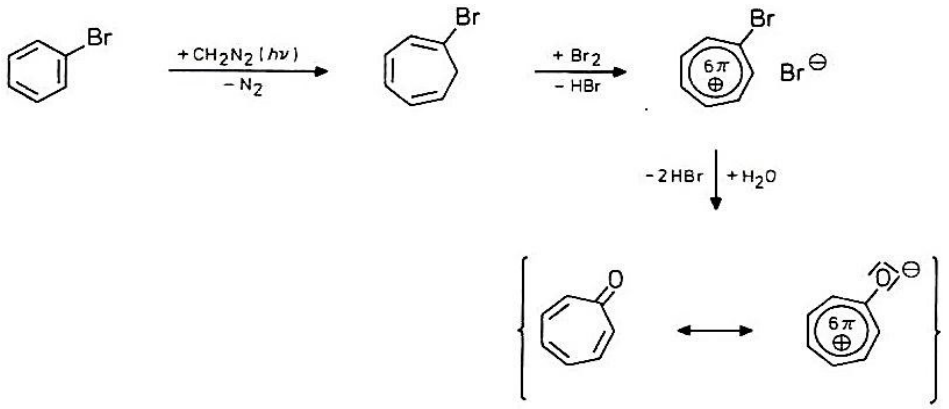


زیاتره دغه  فورمول غوره ګڼل کیږي.

1.3.10. استحصال :
د (Tropyliden)Cycloheptatrien څخه د Tritylchlorid یا tert-Butylchlorid
او یا د Tetrachlormethan په واسطه د لیوس تیزابو په موجودیت کې یو
هایدرید ($H^{\ominus}$) جدا کیږي او د (Tropylium kation)Cycloheptatrienyl-kation
جوړیږي. د استحصال یوه بله عمومی طریقه د برومین 1,4- جمعي تعامل دئ د
Cycloheptatrien سره، چې وروسته د تودوخې په واسطه HBr جدا کیږي او د
نوموړی کتیون مالګه لاس ته راځي.



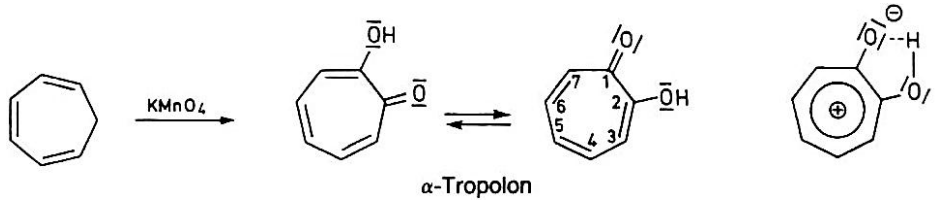
2.3.10. تروپون (**Tropon**) : تروپون په ساده ډول د بروم بنزین او دای ازومیتان د
تعامل څخه د uv وړانګو کې حاصلیږي. لومړی Bromtropiliden جوړیږي چې د
برومینیشن او HBr جدا کیدو وروسته په Bromtropyliumbromid بدلیږي. دغه
مرکب په Tropon باندې هایدرولایز کیږي.



تروپون د اوبو سره د ګډیدو قابلیت لري او په 20 mbar فشارکې یې د ایشیدو ټکی 113°C ده.

3.3.10. تروپولون (α- :Tropolon 2-Hydroxycycloheptatrienon) د تروپون د هایدروکسی مشتقاتو څخه ده. د دې څخه بی غیر **β** او γ- Tropolon هم شته چې په هغې کې د کربونیل او هایدروکسیل ګروپونه د 1,3 اویا 1,4 موقعیتونه لري.

α-Troplon د Tropiliden د اکسیدیشن څخه د پتاشیم پر منګنات په واسطه حاصلیږي.

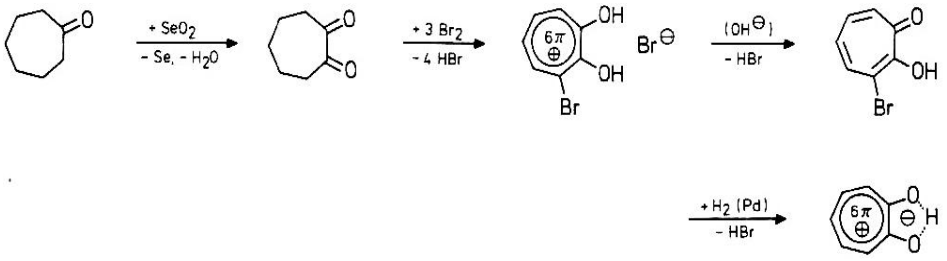


α-Tropolon

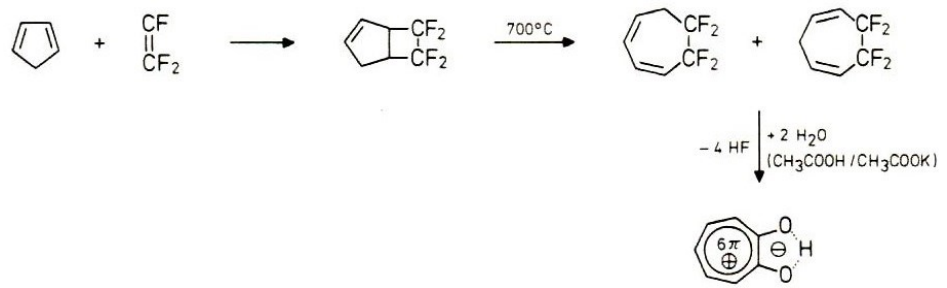
الفا- تروپولون د توتومیری دوه فورمونه لري چې په هغوی کې د هایدروکسیل او کیتونی ګروپو تر منځ په اسانۍ هایدروجنی اړیکه جوړیږي. پروتون د دواړو اکسیجنو ترمنځ واقع

ده، همدا وجه ده چې په تعویض شوي الفا - تروپولون کې د 3 او 7 موقعیتونه او همدارنګه د 4 او 6 موقعیتونه سره ورته دي. الفا - تروپولون بی رنګه د ستنی په ځیر کرستلونه لری چې د ویلي کیدو تکه یې 50-51°C ده، په اوبو او عضوی محللو کې په اسانی حلیږي.

همدا رنګه الفا - تروپولون د Cycloheptanon د اکسیدیشن څخه هم لاس ته راځي. سایکلو هیپتانون د زیلین دای اکساید په واسطه په 1,2- Cycloheptandion اکسیدی کیږي چې د برومنیشن او HBr جداکیدو وروسته په Bromtropolon بدلیږي، دهغې برومین د هایدروجن سره عوض کیږي.

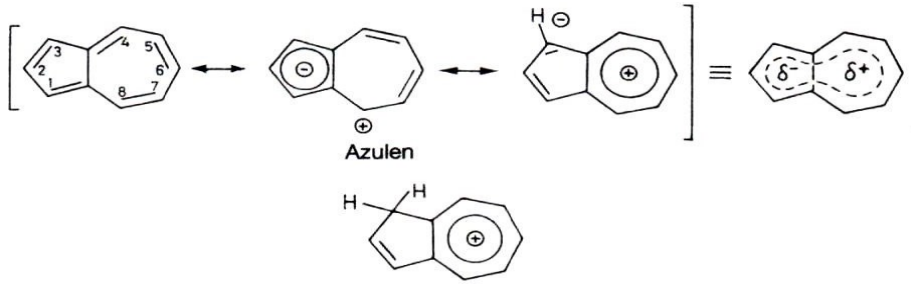


الفا تروپولون په ښه محاصله سره د Tetrafluorcycloheptadien د ایزومیری د هایدرولایز څخه هم حاصلیږي. اخیرنئ مرکب د تیترافلورایتلین او سایکلو پنتاداین د حلقوی جمعي تعامل او ورپسې د حرارتی تجزئې په واسطه جوړیږي.

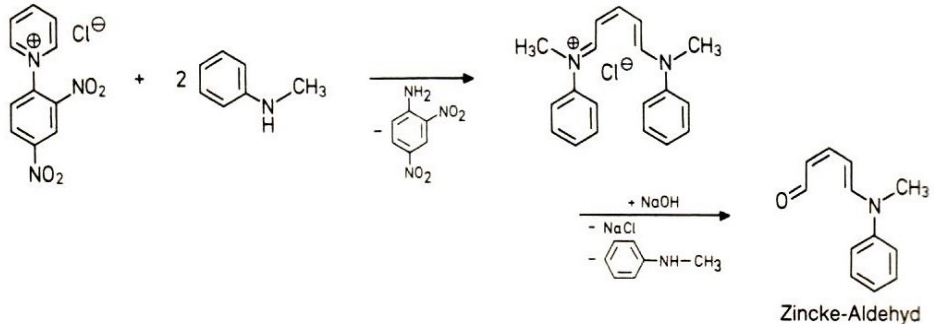


4.3.10. اځولین (Azulene): لکه څنګه چې په نفتالین کې د بنزین دوي حلقې سره وصل دي همدغه شان په Azulen کې هم یوه د Cyclopentadien حلقه د

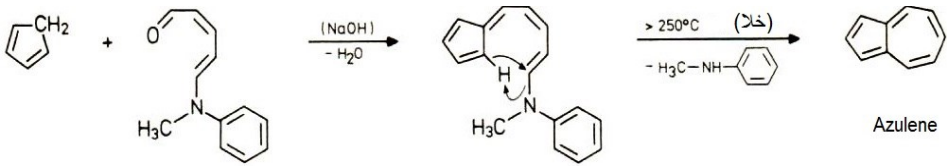
Cycloheptatrien حلقي سره پیوست دي. اځولین تیاره آبی اروماتیکي هایدورکاربن دئ چې د ثبات انرژي یې 176kj /mol ده. د اځولین رابطوی حالت د میزومیری فورمولو په واسطه توضیح کیږي چې په هغې کې پنځه ضلعی حلقه منفي چارچ او اوه ضلعی حلقه مثبت چارچ نیسي.



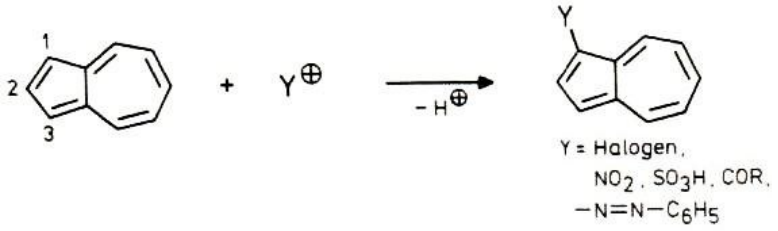
5.3.10. د **Azulene** سنتیز: د اځولین د سنتیز ډیره ښه طریقه د 5-(N-Methyl-N-phenyl)-amino-2,4-pentadienal ("ZinckeAldehyd") څخه ده چې د 1-(2,4-Dinitrophenyl)-pyridiniumchlorid او N-Methylanilin څخه حاصلیږي.



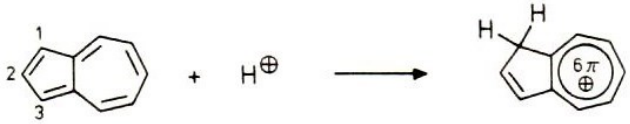
د Zincke-Aldehyd د کنوفیناګل کندینزیشن څخه د سایکلو پنتا داین سره د Fulven مشتقات جوړیږي چې په بې هوا ځای (خلا) کې د تودوخې په واسطه په Azulene بدلیږي.



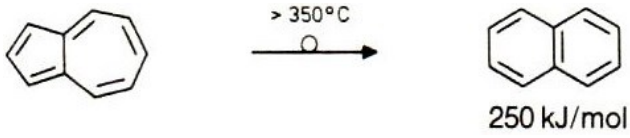
6.3.10. د **Azulene** تعاملات: **لکه څنګه چې د میزومیری فورمولو څخه څرګندیږي د Azulene پنځه ضلعی حلقه د الکتروفیلي او اوه ضلعی حلقه د نکلیوفیلي تعاملاتو لپاره غوره ګڼل کیږي. الکتروفیلي هلوجنیشن، نایتریشن، سلفونیشن، اسیلیشن او ازو پیوستون (پیوندکیدل) Azo-coupling د Azulene په اول اودریم موقعیت کې اجرا کیږي.**



په تیزابي محلول کې یو پروتون د Azulene په اولی او یا دریمی کاربن باندې نصب کیږي او Azulenium کتیون جوړیږي چې د اوه ضلعي حلقې د 6π الکتروني سیستم له کبله ډیر ثابت دئ.



اخولین د تودوخې په لوړه درجه کې په نفتالین ایزومیریزیشن کیږي چې د میزومیری انرژی یې د اخولین په پرتله لوړه ده.

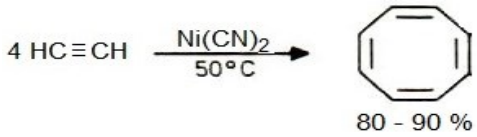


4.10. انولین (Annulene): [n]-Annulen یو حلقه یې بشپړ کنجوګیرت هایدروکاربنونه دي چې عمومي فورمول یې C_nH_n ($n\geq4$) دئ. په کنج لرونکی قوس کې د حلقې غټوالی او د پای π الکترونو شمیر لیکل کیږي. د دي سلسلې کوچنۍ نماینده Cyclobutadien ده. بنزین، Cyclooctatetraen، Cyclodecapentaen یا Annulen-[10] همدارنګه-[12]،-[14]،-[16]،-[18]،-[20]، Annulen-[22]، او دغسې نور ددې سلسلې د مرکباتو څخه شمیرل کیږي. اروماتیکي کرکتر یواځې سطحی انولین لري چې د π الکترونو شمیر یې د هیوکل (Huckel) د قاعدی له مخې د ($4n+2$) په اندازه وي. د بنزین څخه بې غیر د مثال په توګه -[10]،-[14]،-[18] او Annulen-[22] دهیوکل اروماتو ګڼل کیږي.

1.4.10. سایکلو اکتاتیتراین **(Cyclooctatetraen):**
سایکلو اکتاتیتراین د یوه غیر سطحی 8π الکترونی سیستم په توګه اروماتیکي مرکب ندی. د سایکلو اکتا تیتراین د ارجاع کولو څخه د القلی فلزاتو په واسطه په ایتر او یا تیترا هایدرو فوران کې سطحی اروماتیکي 10π الکتروني سیستم یعنې Cyclooctatetraendiid (Cyclooctatetraenyl-Dianion) منځ ته راځي(17).



سایکلو اکتا تیتراین د اسیتلین د پولیمیریزیشن څخه د نیکل سیانید په موجودیت کې حاصلیږي.

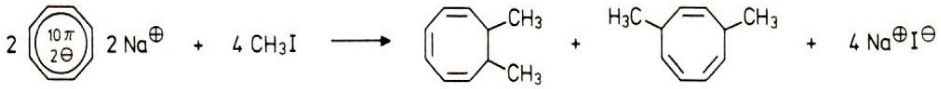


د سایکلو اکتا تیترانیل دای انیون په واسطه Tropyliumbromid په Bitropyl باندې ارجاع کیږي.



Tropyliumbromid Bitropyl

سایکلو اکتا تیترانیل دای انیون د نکلوفیل په توګه د میتایل ایوداید په واسطه الکایلیشن کیږي او لاندې مرکبات جوړیږي.

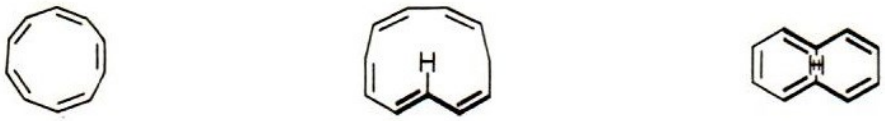


1,2-Dimethyl-
3,5,6-Cyclooctatrien

1,4-Dimethyl-
2,5,7-Cyclooctatrien

: [10]-Annulen .2.4.10

دAnnulen-[10] لپاره دري سطحی ساختمانی ایزومیری فورمولونه لیکلئ شو:



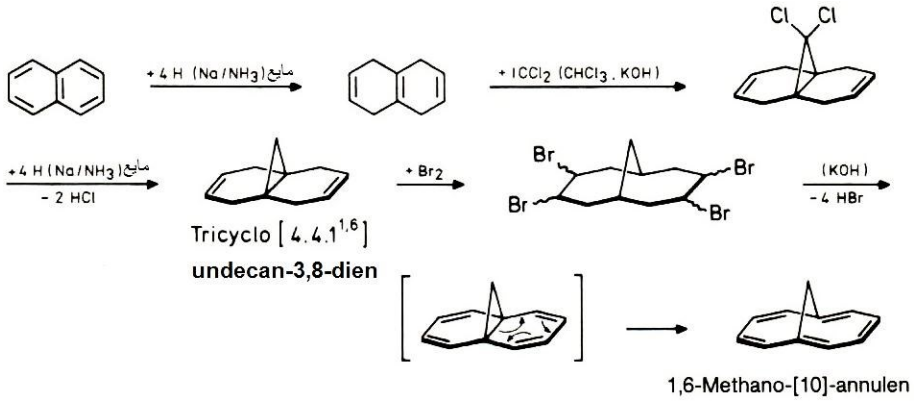
all-*cis* mono-*trans*-
[10]-Annulen bis-*trans*-

د all-cis ساختمان کې داخلې زاویه 144^0 ده چې د SP^2 اربتالي زاوئي 120^0 نه ډیره لوی ده. له همدې سببه د حلقې په منځ کې کشش (Strain) پیدا کیږی چې د ساختمان د بی ثباتی سبب ګرځي. دmono-trans په ساختمان کې د مالیکول په نیمائې برخه کې دغه کشش له منځه ځي، لیکن د مالیکلول په دوهمه نیمائې کې دغه کشش لاهم اغیزمن دئ. د bis-trans په فورم کې رابطوی کشش نشته، لیکن د دواړو داخلي هایدروجنو قوی فضایې متقابله اثر د مالیکلول د بی ثابتی سبب ګرځي. همدا وجه ده چې Annulen -[10] لاتراوسه هم د حاصلیدو وړندي لیکن د Annulen-[10] مشتقات چې په هغې کې اول او شپږم کاربنونه د یوه پل په څیر د CH_2، O او NH په واسطه تړل شوی وي استحصالیدلی شي.



X = CH, O, NH

1,6-Methano-[10]-annulen د نفتالین څخه په څو مرحلو کې حاصلیږي. نفتالین لومړی د بیرچ (Birch) ارجاع په واسطه په 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin بدلیږي چې د دای کلورکاربین د جمعي تعامل او ارجاع وروسته Tricyclo[4.4.1^{1,6}]undeca-3,8-dien لاس ته راځي. دغه مرکب د برومین سره د Tetrabrom محاصله جوړوي چې د HBr د جدا کیدو وروسته غیر ثابت Tricyclo[4.4.1^{1,6}] undeca-2,4,7,5-tetraen جوړیږي چې په چټکی په ثابت دوه حلقه یې 1,6-Methano-[10]-annulen باندې اوړي.

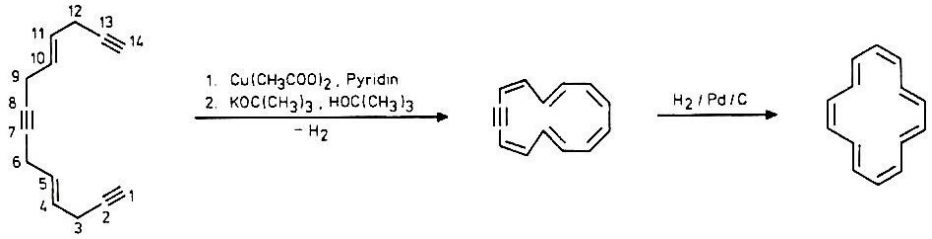


3.4.10. [14]-Annulene : د Annulen-[14] لپاره دوه ایزومیری فورمولونه لیکلی شو چې کوم زاویائې کشش نلری. دغه دوه ایزومیری د پیرین (Pyren-) او انتراسین Anthracen-Typ لري.



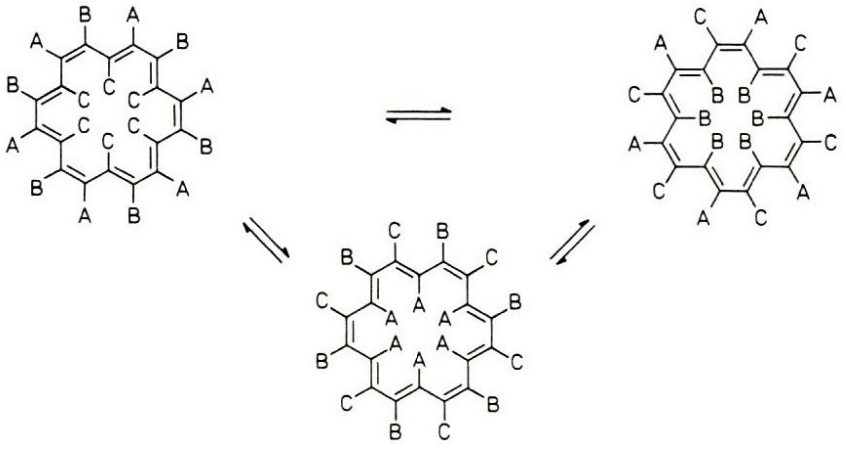
د پیرین او هم دانتراسین په ټیپ کې داخلی هایدروجنونه د فضایې دوه اړخیزه اغیزی له امله د حلقو د سطحی جوړښت یو څه مخنیوی کوي.

Annulen -[14] د سایکلو دې هایدروجنیشن او ورپسی د کتلستی هایدروجنیشن په واسطه د 4,10-Tetradecadien-1,7,13-triin څخه حاصلیږي.

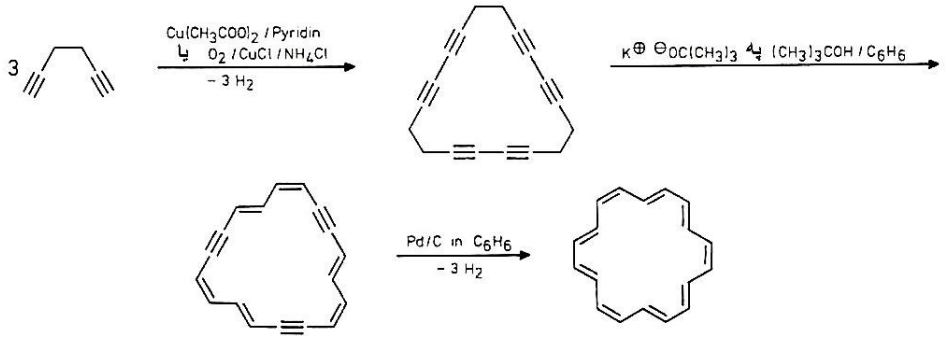


Annulen-[14] د دوارو ساختمانی ایزومیرو د کرستلی مخلوط په څیر جدا کیږي. غوره حاصل شوی ایزومیری نړدي سطحی جوړښت او د پیرین ټیپ لري.

4.4.10. Annulen-[18]: په Annulen-[18] کې فضایې دوه اړخیزه اغیزه دومره کوچنی ده چې د مالیکلول د سطحی جوړښت مخنیوئ نشی کولی. له همدې کبله مالیکول اروماتیکي خواص لري. سره له دې هم د کنفرمیشن د تغیرولو په واسطه د شپږو داخلي او دوولس خارجی هایدروجنو ترمنځ یو بدلون فکر کیدلی شي:



[18]-Annulen د ځینو نورو مرکباتو ترڅنګ د 1,5-Hexadiin څخه لاس ته راځي.
لومړی د سایکلو دې هایدروجنیشن په واسطه
1,3,7,9,13,15-Cyclooctadecahexain جوړیږي چې د ایزومیریزیشن وروسته د کتلستی هایدروجنیشن په واسطه په سور نصواری کرستلی [18]-Annulen بدلیږي.



5.10. لنډیز:

غیر بنزوئیدی اروماتایونی او یا حنشی Cyclopolyene دي چې د بنزین په څیر فزیکی خواص او فعالیت لری. د هغوی د پای (π) الکترونو شمیر د هیوکل د قاعدی په اساس د (4n+2) په اندازه دي او د π اړیکې کنجوګیرت حالت لری. Cyclopropenyl-kation، Cycloheptatrienyl-kation، Cyclopentadienid-Anion، Cyclononatetraenid، Cyclooctatetraenyl-Dianion او Annulene د دغه سلسلې له مرکباتو څخه شمیرل کیږي.

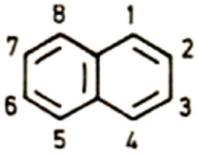
6.10. پوښتنې :

1. په عمومي توګه غیر بنزوئیدی ارومات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی؟
2. د څلورو غیر بنزوئیدی اروماتیکي مرکباتو ساختمانی فورمولونه ولیکی.
3. سایکلو پروپینیم آیون د ثابت Hexachloroantimonats په شکل څنګه لاس ته راځي؟
4. د Cyclopentadienid Anion میزومیری سرحدی فورمولونه ولیکی.
5. د سایکلو پنتا د اینید انیون او میتایل ایوداید د الکتروفیلي جمعی تعامل او ورپسی د Diels-Alder تعامل څخه کومه محاصله لاس ته راځي؟
6. د Ferrocen داستحصال یوه طریقه ولیکی، په فیروسین کې د فلز او کاربن ترمنځ اړیکه څنګه منځ ته راځي؟
7. د سایکلو هیپتا ترینیل کتیون ($C_7H_7^+$) میزومیری سرحدی فورمولونه ولیکی؟
8. (Cycloheptatrienon) Tropon څنګه حاصلیدلی شي؟
9. د α-Tropon د توتومیری دوه فورمونه رسم کړی.
10. انولین (Annulene) څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی، توضیح یې کړی؟
11. د Annulene-[10] لپاره څو سطحی ساختمانی ایزومیری لیکلی شو؟
12. په عمومی توګه Cyclooctatetraenyl-Dianion څنګه حاصلیږي؟
13. د Annulene-[14] دوه ایزومیری فورمولونه څه ډول دي؟

يـوولـسم فـصل

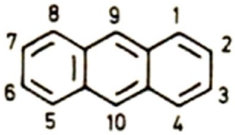
مـتـراکـم شوی (تـخـتـه شوی) اروماټ (Condensierte Aromaten)

11. سريـزه :
دمتراکم شوی اروماتو چې په څوحلقه يې اويا پولی سکليک (polycyclic)اروماتوهم يادیږی، ساده مثال نفتالين دئ. نفتالين د بنزين ددووحلقو څخه جوړدئ چې په هغې کې دکاربن دوه اتومونه شريک دي(25).



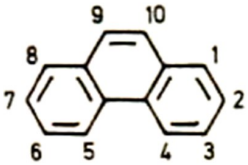
Naphtalin

د بنزين دری حلقې په دوه ډوله تراکم کولی شي:
1- خطی متراکم شوی حلقې (Acene) لکه انتراسين



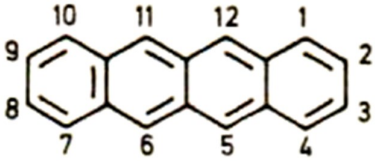
Anthracen

2- زاويايې متراکم شوی حلقې(angular) لکه فينانترين



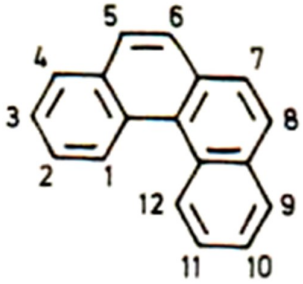
Phenanthren

ټول متراکم شوی اروماټ د بنزین په څیر سطحی ساختمان او اروماټیکي کرکټر لری دهغوی π الکترونونه دیلوکلایزیشن کیږی، الکتروفیلي تعویضي تعاملات وربانديې اجرا کیږي، دبنزین په پرتله فعال دي او تر حده جمعي تعاملات هم وربانديې اجرا کیدلی شي.مهم څو حلقه يې اروماټ ځانګړی نومونه لـری او کاربنونه يې په خاصه توګه نمره و هل کیږي. د نوم ایښودنې په معمولی (مروج) سیستم کې دنفتالین د C-1 او C-2 موقیتونه په α او β هم ښودل کیږی . په متراکم شوی حلقوي سیستمو کـې د حلقو پیوستون دحلـقو ترمنځ دمشترکوکاربنو داعدادواویا حروفو په واسطه هم ښودل کیږي . د 1,2 کاربنو پیوستون(ارتباط) د [a] او د 2,3 کاربنو پیوستون د [b] په واسطه ښودل کیږي. د ځینو متراکم شوی اروماتو نومونه او نمره وهل په لاندې ډول دي:



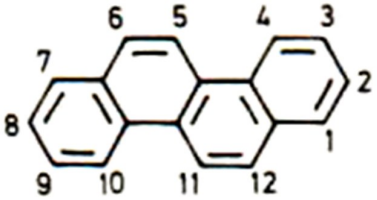
Naphthacen(Tetracen)

Benzo [b] anthracen



3,4-Benzophenanthren

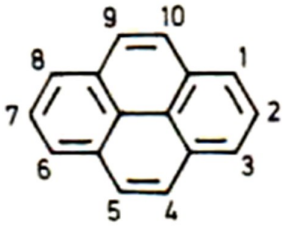
Benzo [c] phenanthren



Chrysen

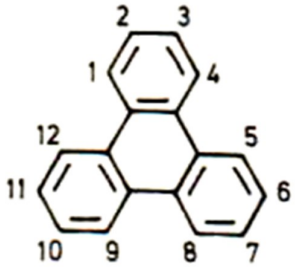
1,2-Benzophenanthren

Benzo[a]phenanthren



Pyren

Benzo[d,e,f] phenanthren



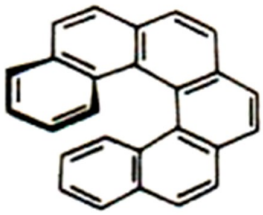
Triphenylen

9,10-Benzophenanthren

Benzo[e]phenanthren



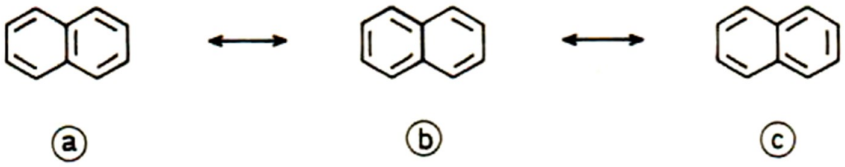
Coronen
Hexabenzobenzen

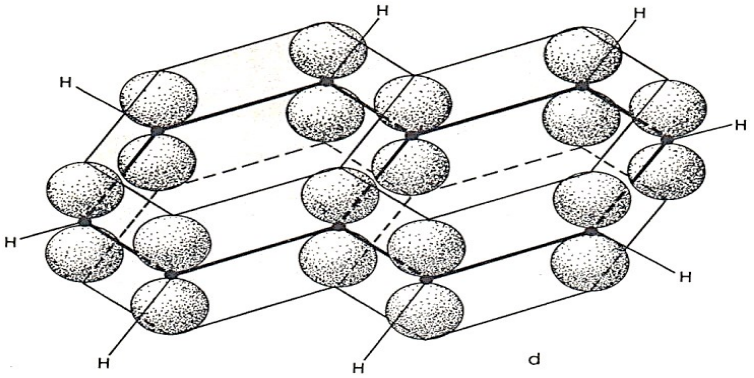


Hexaheicen
Phenanthro[a]phenanthren
3,4-Phenanthrophenanthren

1.11. د اړيکو څرنګوالی او ميزوميری:

دوه حلقه يې اروماتنفتالين د بنزين په شان سطحی جوړښت (ساختمان) لري او دکاربن اتومونه يې د لسو SP^2 هايبرد اربتالوپه واسطه سره تړل شوی دي چې دهغوی دتداحل په نتيجه کې دسګما(σ)اړيکي منځ ته راځي. د P لس ارتباله چې دکاربن اتومو پرسطحه عمودواقع دي،دهغوی د تداحل څخه د سطحي دپاسه اولاندې دπ الکترونی وريځی جوړيږي.دنفتالين لپاره لاندې دري سرحدي ميزوميري فورمولونه ليکلئ شو:



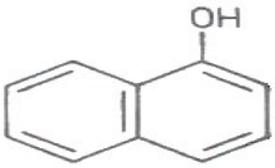


a-c: د نفتالين سرحدي ميزوميري فورمولونه.

d: د نفتالين د π الکتروني وريځو جوړښت د p اربتالود تداحل څخه

د نفتالين حلقې د نمرۍ وهنې څخه د معوضو د موقعيت د تعينولو لپاره ګټه اخيستل کيږي.

د پخوانۍ نوم ايښودنې پر اساس که نفتالين يوه معوضه ولري نود الفا(α)اويا بيتا(β)په واسطه ښودل کيږي د مثال په توګه:



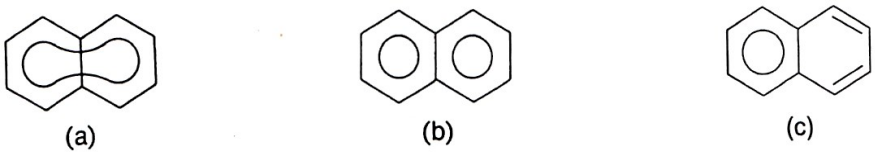
α-Naphthol

سربيره پردې داهم معمول ده چې په متراکم شوو اروماتو کې حلقې په غټو حروفو A,B,C,D اودغسې نورو نښانی کيږي.

فزيکی ځيړنو ښودلی ده چې دنفتالين په مالیکول کې د π الکترونونه په زيمتری شکل ويشل شوي دي اودواړه حلقې يو شان قيمت لري او د π الکترونونه د π 10 الکتروني سيستم جوړوي.

دنفتالين د پور تيئودری kekulé سرحدي ميزوميري فورمولو څخه بی غير د π 10 الکتروني سيستم دلاندې (a) فورمول په واسطه هم ښودل کيږي ليکن ددې پر خلاف د (b) فورمول چې زيات استعماليږی غلط ده ، دا ځکه چې دغه فورمول د π 12 الکتروني

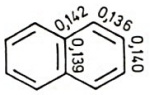
سيستم سره اشتباه کيږي. د π 12 الکتروني سيستم د سوډيم نفتالين په مرکب کې وجود لري. نفتالين د(c)فورمول په شکل هم ليکلی شو.



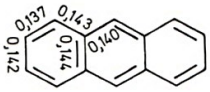
دنفتالين ميزومیري انرژی 255,6kg/mol ده چې دهری حلقې لپاره ددي نيمايې قيمت 127,8kg/mol کيږی چې د بنزين د ميزومیري انرژی 150,8 kg / mol په پرتله کمه ده. له همدې سببه نفتالين او په ځانګړی توګه لوی متراکم شوي اروماتو (Acene)دبنزين په پرتله کم ثبات لری او اروماتيکي کرکتريې هم کم دئ.دا په دي معني چې دغه مرکبات دبنزين څخه فعال دي. دغينو مرکباتو ميزومیري انرژی په لاندې ډول ده:

	Kcal/mo	KJ/mol
Benzene	36	150,8
Naphthalin	61	255,64
Anthracen	85,9	360,0
Phenanthren	99,2	415,6
Tetracen	130	544,7
Chrysen	134,4	563,1

په زاويايې متراکم شوي حلقوي سيستمو کې دهری حلقې ميزومیري انرژی زياته ده له همدې کبله دخطی متراکم شوي حلقوي سيستمو په پرتله ثابت دي. ددي علت دادئ چې په زاويايې متراکم شوي حلقوي سيستمو کې د π الکترونونه په مناسب ډول ويشل شوي دي اود سرحدي ساختماني ميزومیري فورمولو شميريې زيات دئ د مثال په توګه دفينانترين لپاره پنځه او د انتراسين لپاره يواځې څلورد kekulé ساختماني فورمولونه نوشته کولی شو.
که چيرې د نفتالين او انتراسين داړيکواوږ دوالی د بنزين سره مقايسه شې نوليدل کيږي چې په څو حلقه يې اروماتيکي سيستمو کې د C-1/C-2 اړيکه يوځه اوليفينی کرکترلري اود بنزين داړيکو په پرتله لنډه ده.



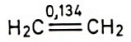
Naphthalin



Anthracen



Benzol



Ethylen

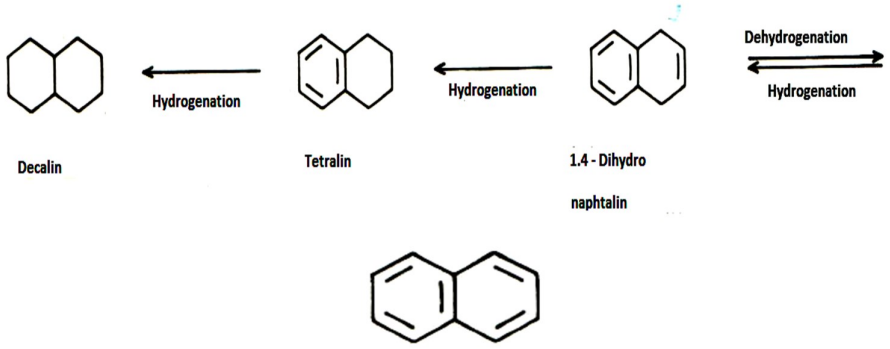
(داړيکواوږدوالی په n m)

په همدا ډول د فينانترين د $C9/C_{10}$ اړيکه هم لږ څه اوليفينی کرکترلري.

2.11. دځوحلقه يې اروماتو استحصال:

يو شمير زيات متراکم شوي اروومات او په خاص ډول نفتالين ، انتراسين، فينانترين او دهغوی دالکايل مشتقات د ډبروسکارو دقيراودخاورو تيلو د تقطيرد پاتی شوي برخي څخه لاس ته راوړل کيږي.

همدارنگه د سايکلوالکانواو دهايدرواروماتيک هايدرو کاربنو لکه دتيترالين ددي هايدروجنيشن څخه دپلاتين، پلاډيم او نيکل په موجوديت کې حاصليږي. د دې پرخلاف يو شمير زيات هايدرو اروومات د څو حلقه يې اروماتو څخه جوړيږي.

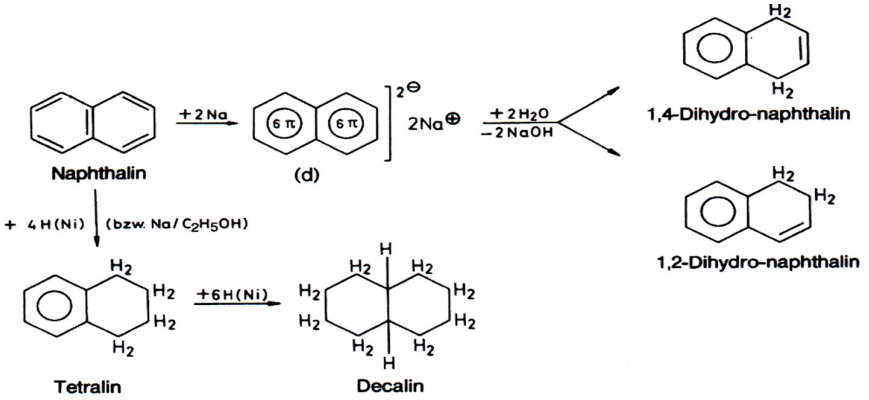


3.11. نفتالين، **Naphthalin** : گاردين(Garden) په 1819 کال کې نفتالين دډبروسکارو په قير کې پيداکړچې 5-6٪ په کې و جود لري او په صنعت کې د هغې څخه لاس ته را وړل کيږي. نفتالين بی رنگه ، جلا دار پانی ډوله کرستلونه او مخصوص بوی لری،

دويلی کيدو ټکه يې $80c^0$ دئ.په اوبوکې غيرمنحل اوپه معمولو عضوی محللو کې په اسانۍ حليږي.

دبنزين پر خلاف نفتالين د سوډيم اوالکولو سره په څومرحلو کې يعنې اول په 1,4 – Dihydro – naphthalin يا 1,2 - Dihydro – naphthalin او ورپسې په 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin(Tetralin) هايدروجنيشن کيدلۍ شي.پردي سربيره دهايدروجن جمع کيدل(نصب)دنفتالين په 1,4- يا 1,2- موقعيتوباندې دالقلي فلزاتو په واسطه په ايتروکې ممکن دي . لومړی دالقلي فلزعضوی مرکب جوړيږي چې په هغې کې دالقلي فلز دوه الکترونونه پر کوم مشخص کاربن لوسکاليزيرت ندی او 12π الکتروني سيستم منځ ته راځي. په دغه انيون باندې په اسانۍ دوه پروتونونه نصب کيدلۍ شي.له همدې سببه دهغې د هايدرولايز څخه 1,4 – يا 1,2-Dihydro-naphthalin حاصليږي.

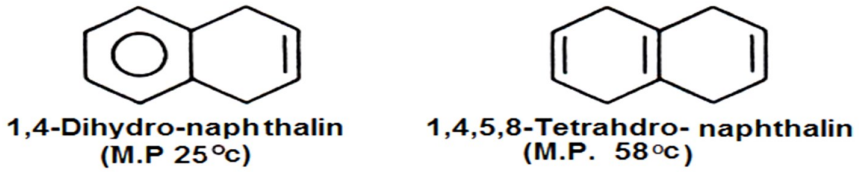
دنفتالين دکتلستی هايدرو جنيشن څخه لومړی تيترالين لاس ته راځي چې بنزوئيدی کرکترلري اوله همدې کبله په ډيره سختۍ په ديکالين هايدروجنيشن کيږي.

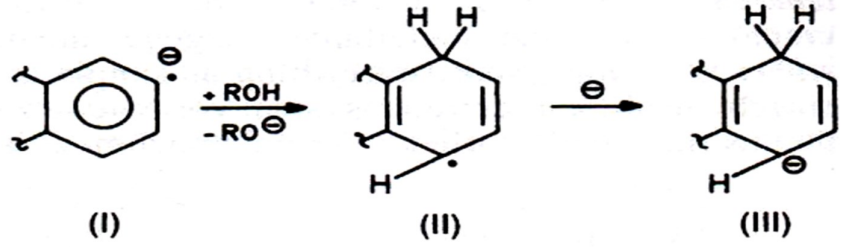


1.3.11. دبيرچ ارجاع **(Birch- Reduction)** :

دنفتالين regioselective هايدروجنيشن په 1,4-Dihydro-naphthalin باندې د سوډيم په واسطه په مايع امونيا اوالکولوکې اجرا کيږي. نفتالين په ايترو او الکولوکې

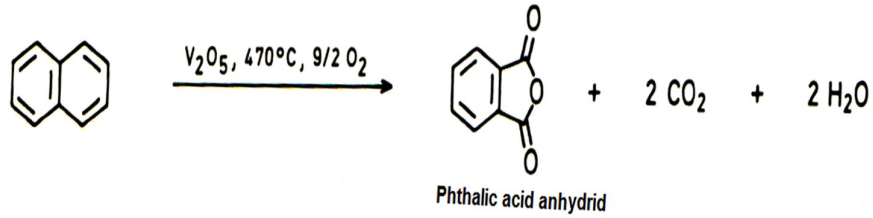
حليږي ، مايع امونيا وراچول کيږي او ورپسې فلزی سوډيم وراظافه کيږي.که چيرې دسوډيم زيات مقدار استعمال شی نو پدي حالت کې 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin لاس ته راځي.



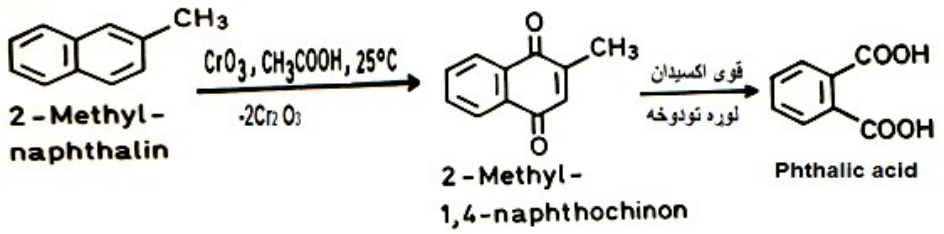


دسوډيم اتوم يوالکترون ورکوي اود(I)رادیکال انيون جوړيږي. دغه رادیکال انيون(I)دالکولو څخه يو پروتون پرځان نصب کوی او په(II)رادیکال بدليږي چې د سوډيم اتوم څخه ديوه الکترون په رانيولو سره په انيون اوړي. دغه انيون دوباره د الکولو يو پروتون اخلي اود 1,4 - Dihydronaphthalin مرکب حاصليږي.

2.3.11. دنفتالين اکسيديشن : **د نفتالين څخه دهوا دکتلستی اکسيديشن** په واسطه په لوړه تو دوخه کې دفتاليک اسيد انهايدراید مرکب حاصليږي چې د پولیمير په صنعت کې د منځنی مرکب په توګه ډير مهم شميرل کيږي.

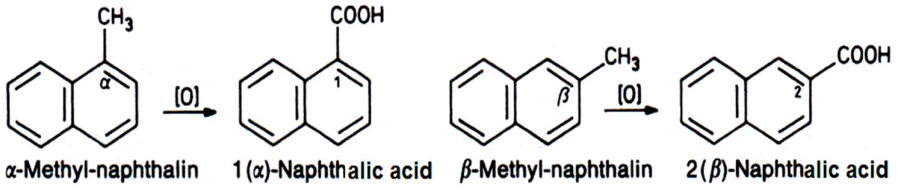


نفتالـين چې د بتا (β) په موقعيت کې د الکايل ګـروپ لـرې د کروم تيزابو په واسطه په 1,4 – Naphthochinon اکسدی کيږی . د اکسيديشن دورته شرايطو لاندې تالوين په بنزويک اسيد تبديليږي . 1,4 – Naphthochinon د قوی اکسيدان سره په Phthalic acid اکسيدی کيږی.

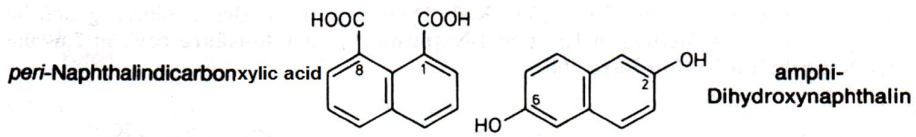


د نفتالين مشتقاتو د ساختماني ايزوميري شمير د بنزين مشتقاتو په پرتله زيات ده . نفتالين چې يوه معوضه ولري زياتره د ∞ او β په شکل ښودل کيږي.

دالفا - ميتايل نفتالـين داکسيديشن څخه Naphthalic acid – (∞)1 اودبيتا - ميتايل نفتالين داکسيديشن څخه Naphthalic acid - (β)2 حاصليږي.

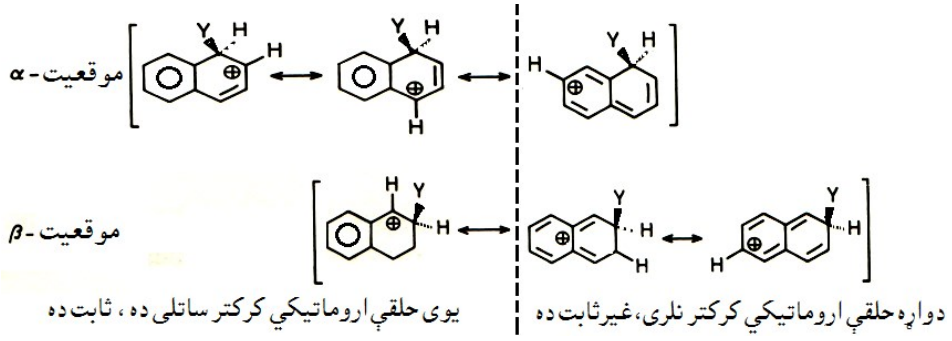


پخوا د نفتالين د 1,8 موقعيتو معوضي د "peri" او د 2,6 موقعيتو معوضي د " amphi " مختاړو (پيشوند) په واسطه ښودل کيدی د مثال په توګه:



3.3.11. دنفتالين تعويضي تعاملات : **نفتالين د بنزين په شان تعويضي تعاملات اجرا کوي ، لاکن د دوهمي او نورو معوضو نصب کيدل په نفتالين کې دبنزين په پر تله پيچلي دي.اوله معوضه په نفتالين کې اصلاً د (الفا,α) په موقعيت کې نصب کيږي. که چيري د معوضي حجم زيات وی اويا تعامل د تودوخې په لوړه درجه کې تر سره کيږي نو په استثنائی توګه د بيتا(β) محاصلې امکان زيات دئ.**

داچی اوله معوضه د الفا په موقعيت کې نصب کيږي ، د دی علت دادئ چې منځنۍ Naphthonium-Ion دانرژي له لحاظه مناسبه وي او دهغې مثبت چارج په نښه توګه ويشل کيږي او دوه بنزوئيدی سرحدي فورمولونه لري . د بيتا(β) موقعيت د Naphthonium Ion لپاره يواځې يو بنزوئيد سرحدي فورمول ليکلی شو چې په هغې کې يوه حلقه اروماتيکي کرکتر لري.



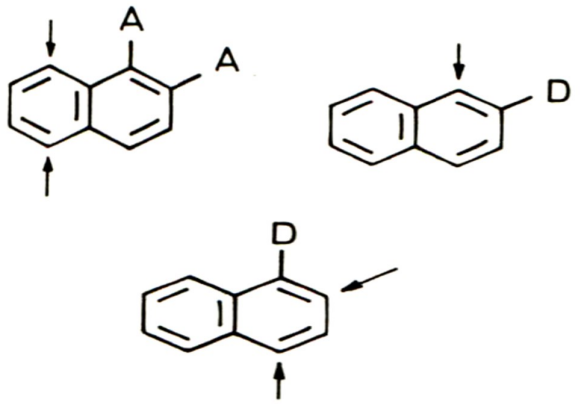
دوهمه معوضه يا په هغه حلقه کې چې اوله معوضه نصب ده اويا په دوهمه حلقه کې نصب کيدلی شي. ددوهمي معوضي نصب کيدل داولي معوضي په طبعيت پورې اړه لري اودلاندې قواعد و پراساس ترسره کيږي.

a) که چيري د نفتالين دالفا α (1)په موقعيت کې دغسې معوضي نصب وي چې الکتروني کثافت په حلقه کې زياتوی لکه $-NH_2$,-OH او دغسې نور، نوپدی حالت کې دو همه معوضه د P(4) او O(2) موقعيتو کې(په ځينو شرايطو کې په 5 او 7 موقعيت کې) نصب کيږي.

که دغه ډول اوله معوضه د نفتالين د بيتا β (2) په موقعيت کې وی نودو همه معوضه د 1، 8 او 6 موقعيتو کې نصب کيږي.

b) که چيري د نفتالين دالفا (1) په موقعيت کې دغسې معوضي نصب وي چې الکتروني کثافت په حلقه کې کموی لکه $-NO_2$, $-SO_3H$, -COOH او دغسې نور، نوپدې حالت کې دوهمي معوضه ددې حلقې د ميتا(m) په موقعيت کې نه نصب کيږي او زياتره ددوهمي حلقې د 5،6 او 8 موقعيتو کې ځای نيسي. که چيري دغه ډول معوضه دنفتالين د بيتا(2) په موقعيت کې نصب وي نودوهمي معوضه د 5، 6 او 7 موقعيتو کې نصب کيږي.

په لنډه توګه ويلئ شو ، که يوه الکترون ورکوونکي (Donor) معوضه د نفتالين پر يوه حلقه نصب وي نودوهمی معوضه هم په همدې حلقه کې ځای نيسي. د دي پرخلاف که يوه الکترون رانيوونکي (Aczeptor) معوضه د نفتالين پريوه حلقه نصب وي نو دوهمی معوضه د نفتالين په دو همه حلقه کې نصب کيږي، چې دلاندې درومثالو په واسطه توضيح کيږي:

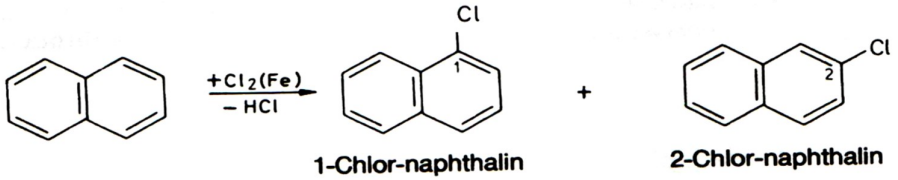


D = Donor الکترون ورکوونکی معوضه

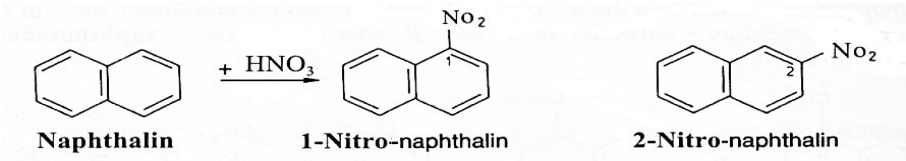
A = Aczeptor الکترون رانيوونکي معوضه

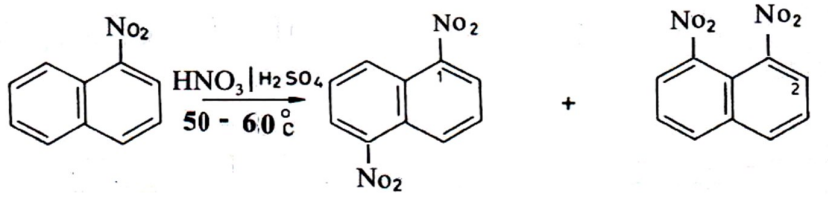
په پورتنيو دری مثالوکې د دوهمی معوضي غوره موقعيتونه دغشی (تير) په واسطه ښودل شوی دي.

4.3.11. دنفتالين هلوجنيشن: **دنفتالين دهلوجنيشن څخه داوسپنې په موجوديت کې ٪95 1-کلورنفتالين او ٪5 فيصده 2-کلورنفتالين حاصليږي.**



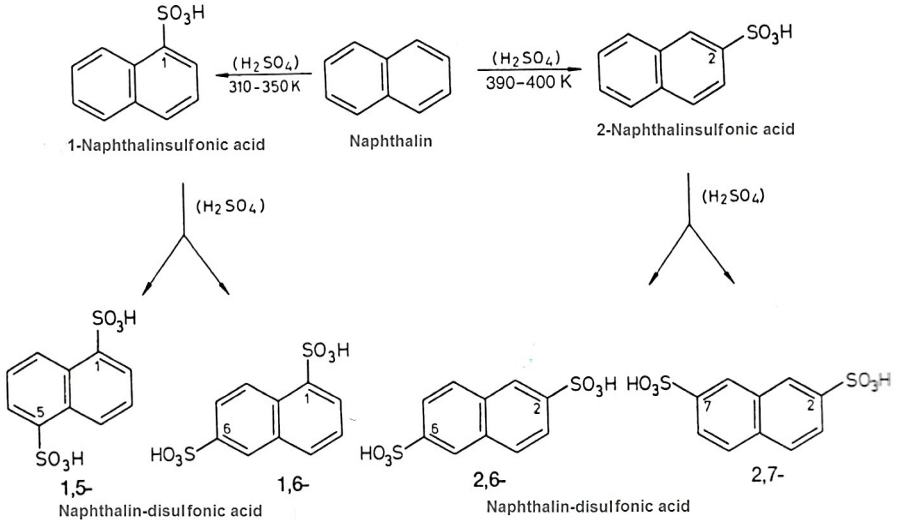
5.3.11. د نفتالين نايتريشن : **دنفتالين نايتريشن د HNO_3 تېنګو (غليظ) تيزابو په واسطه د نفتالين کلوريشن ته ورته دئ چې د اساسي مرکب په توګه 1- Nitro –naphthalin اودجانبی مرکب په حيث 2 - Nitro - naphthalin لاس ته راځي.د 1 -Nitro - naphthalin دنايتريشن څخه د نيترير تيزابو (تېنګ H_2SO_4 + تېنګ HNO_3) په واسطه 1,5-Dinitro- naphthalin او 1,8-Dinitro- naphthalin حاصليږي. دحيواناتو په تحقيقاتو کې په ثبوت رسيدلی ده چې 2-Nitro-naphthalin دسرطان دناروغي سبب ګرځي.**





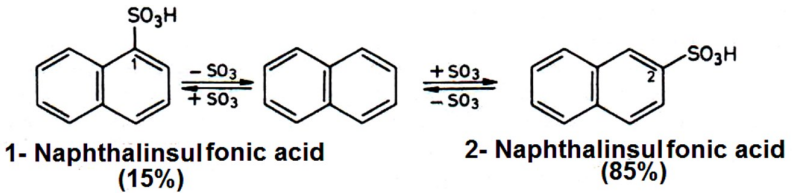
6.3.11. دنفتالين سلفونيشن: **دنفتالين دسلفونيشن څخه دسانتې ګيراد د 80^0 څخه په تېټه تودوخه کې داساسي مرکب په توګه Naphthalinsulfonic acid - 1 او**

د سانتي ګيراد د 120^0 څخه په لوړه تو دوخه کې 2-Naphthalinsulfonic acid حاصليږي دواړه تيزابونه د سلفونيشن د مشکلو شرايطو لاندې په 1,5- او 1,6-Naphthalindisulfonic acid او همدارنګه په 2,6 او 2,7-Naphthalindisulfonic acid تبديليږي.



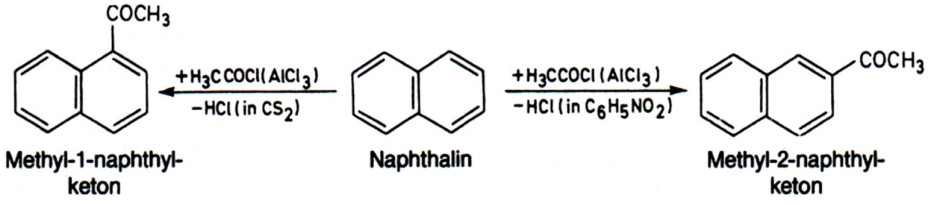
1. نفتالين سلفونيک اسيد په لوړه تودوخه کې په يوه کيمياوی تعادل کې په 2. نفتالين سلفونيک اسيد بدليږي، د منځنۍ مرکب په توګه لومړی نفتالين منځ ته راځي.

1- نفتالين سلفونيک اسيد په ټيټه تودوخه کې توليديږي اوهم په اسانۍ دي سلفونيشن کيږي. د تودوخې په $160c^0$ کې لاندې کيمياوی تعادل منځ ته راځي (25):

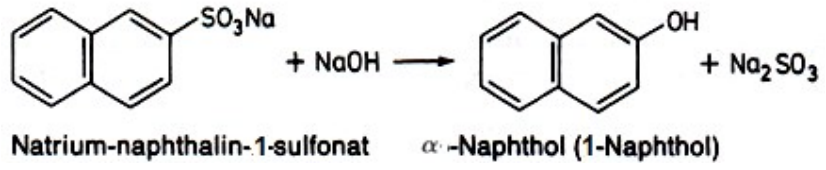


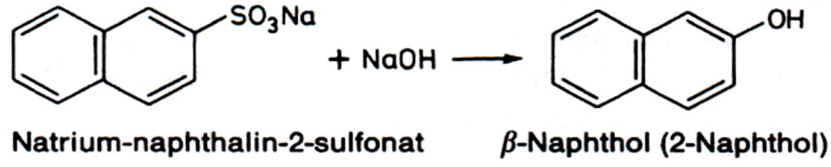
7.3.11. دنفتالين فريدل – کرفت اسايليشن: **د نفتالين د اسايليشن** څخه هميشه د 1-او 2- تعويضي محاصله حاصليږي، لاکن ددوی مقدار د تعامل په شرايطو پوری اړه لري. که چيرې نفتالين ته د اسيتايل کلورايد سره په کاربن دای سلفايد

(CS_2) کې تعامل ورکړل شی نو په زیاته اندازه 1- تعویضي محاصله او یواځې 25٪ د 2- تعویضي محاصله لاس ته راځي. ددې پرخلاف که تعامل د نیترو بنزین په محلل کې اجرا شی نو پدې حالت کې یواځې 2-تعویضي محاصله حاصلیږي.

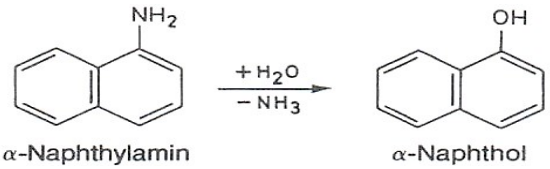


Naphthole (Hydroxynaphthaline) : د α-او β- نفتول لړ مقدار د ډبرو سکارو په قیرکې پیدا کیږي. په تخنیک کې α او β– نفتول د 1- او 2- نفتالین سلفونیک اسید دالقلي مذابه څخه لاس ته راوړل کیږي د مثال په توګه:





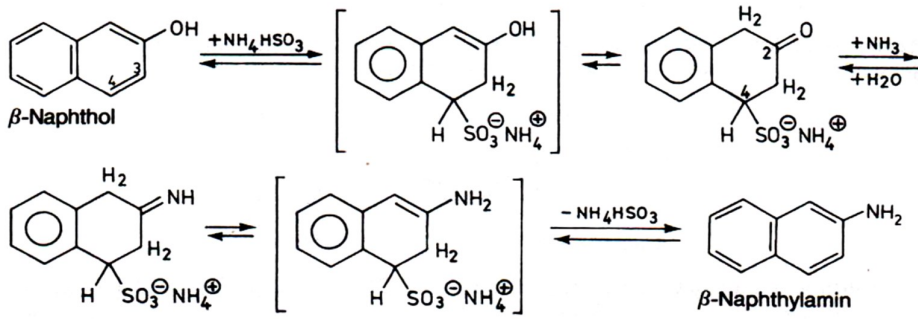
خالص الفا- نفتول د α– Naphthylamin دهایدرولایز څخه د 10٪ ګوګړوتیزابو په واسطه د تو دوخي په $180c^0$ او 10 bar فشار کې لاس ته راځي. د تعامل محاصله نږدې 85٪ ده.



الفا- نفتول ستنې ډوله کرستلونه لري دويلی کيدو ټکه يې $95c^0$ دئ او بيتا- نفتول ځلانده کرستلونه لري اودسانتی ګيراد په 123 درجو کې ويلی کيږي.

4.11. Naphthylamine : داچې د β-Naphthol دهايدرووکسی ګروپ (OH-) په اسانی د امينو(Amino) په ګروپ تعويض کيږي ، ددي کارځخه په تخنيک کې د- βNaphthol
داستحصال لپاره ګټه اخيستل کيږي.

1.4.11. Bucherer Reaction: بيتا- نفتول ته د امونيم هايدروجن سلفيت داوبلن محلول او دټينګ (غليظ) امونيا(1:1) سره په Autoklave کې $150c^0$ تودوخه ورکول کيږي.لومړی دامونيم هايدروجن سلفيت يومول د β-Naphthol د 3 او 4 موقعيتو سره جمعي تعامل کوی او د 2-Tetralon-4-Sulfonic acid دامونيم مالګه حاصليږي. حاصل شوي مالګه دامونيا سره تعامل کوي او دامونيم هايدروجن سلفيت د جداکيدو وروسته په β-Naphthol اوړي.دRieche اوSeeboth له مخې د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ.



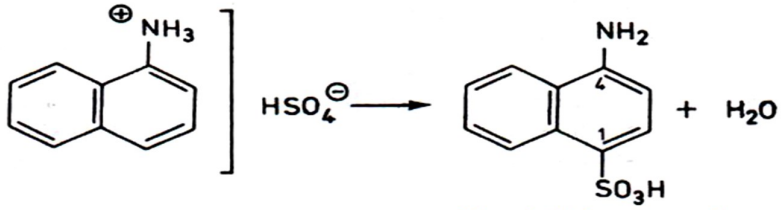
په ورته ډول α-Naphthylamin د α-Naphthol څخه لاس ته راوړل کيږي چې د منځني مرکب په توګه 1-Tetralon-3-Sulfonic acid منځ ته راځي. الفا- نفتيل امين په ښه توګه د Nitronaphthalin- α دارجاع څخه حاصليږي،ستنې ډوله کرستلونه لري اود ويلي کيدو ټکه ئي $50c^0$ ده. β - Naphthylamin (2- Naphthylamin) پانې ډوله

کرستلونه جوړوی او د سانتي ګيراد په 110^0 درجوکې ويلي کيږي .دواړه قلوي دمنرالي تيزابو سره ثابتې کرستلي مالګې جوړوي.

نفتيل امين په عادي ډول دای ازوتيرت کيږي او د Azo- رنګه موادو د استحصال لپاره استعماليږي.

β-Naphthylamin د سرطان دناروغئ سبب ګرځي.

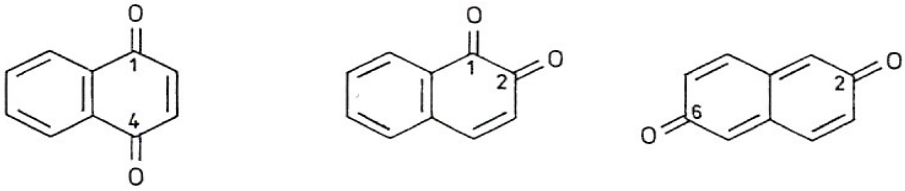
Naphthol- او Naphthylamin-Sulfonic acid: دواړه سلسله مرکبات د Azo- رنګه موادو د استحصال لپاره مهم شميرل کيږي.دالفا- نفتيل امين سلفونيک اسيد ساده مثال Naphthionic acid دئ چې په لاندې ډول حاصليږي.



Naphthionic acid

Naphthionic acid د - Bisazo رنګه موادو Kongorotداستحصال لپاره استعماليږي.

Naphthoquinone .5.11: د نفتالين دري Quinone پيژندل شوي دي:



1,4(α)- Naphthoquinon 1,2(β)- Naphthoquinon 2,6(amphi)- Naphthoquinon

1,4 –Naphthoquinon (α-Naphthoquinon) دنفتالين او يا د 1-Amino-4-napthol داکسيديشن څخه د Chromic acid په واسطه په خالصو اسيتک اسيدکې

لاس ته راځي. زیړرنګي کـــرستلونه جوړوي اودویلي ټکه یې $126c^0$ دئ ، په فزیکـی خواصو کـــې p-Benzoquinon ته ورته دي.

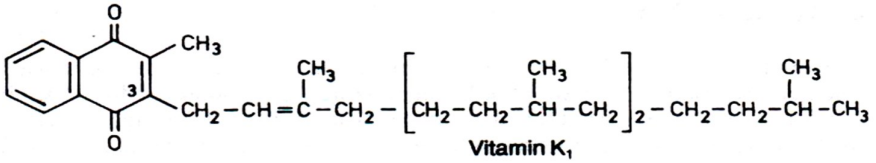
1,2- Naphthoquinon (β-Naphthoquinon) د 1-Amino-2-naphthol داکسیدیشن څخه حاصلیږي. زیړ رنګی ستنې ډوله کرستلونه لري او د سانتي ګیراد د 145 - $147c^0$ پورې ویلي کیږي . د α-Naphthoquinon پرخلاف بوی نه لري او داوبو د بخار په واسطه فرار نه کوي.

2,6 - Naphthoquinon (amphi - Naphthoquinon) دنفتالین یو اځنې دوه هسته یې Quinon ده چې د Blei (iv) - Oxid په واسطه د 2,6-Dihydroxy–naphthalin داکسیدیشن څخه د بنزین محلول کې لاسته راوړل کیږي . زیړ سور رنګی منشورډوله کرستلونه لري او دویلي کیدو ټکه یې $130-135c^0$ دئ.دنورو دواړو Quinone په پرتله ددي تخمض کوونکئ اثر قوی ده.

د 1,4 – Naphthoquinon ځینې مشتقات په طبعیت کـې پیدا کـیږي د مثال په توګه: Juglon (5 - Hydroxy – 1,4 – naphthoquinon)چې په غوزانو (چارمغز) کې پیدا کیږي او دپوستکی د نصواری رنګ سبب ګرځي او همدارنګه و یټامین K_1 او K_2، چې د 2 – Methyl -1,4 – naphthoquinon (Menadion) څخه مشتق کیږي. دویټامین k کموالی په وجود کې دوینې دټینګیدو جریان اخلال کوی او وینه ډیره نرئ کیږي.

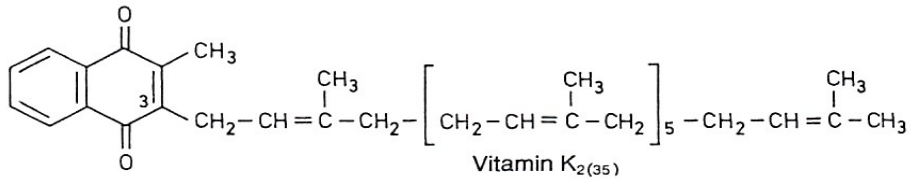
1.5.11. Vitamin k1 (2-Methyl-3-phytyl-1.4-naphthoquinon) :

ویټامین K_1 ، $C_{31}H_{46}O_2$ په پالک (سابه)، ملی کې پیدا کیږي او لومړی ځل Karrer په 1939 کال کې د پترول ایتر اکسترکشن په واسطه دیوه زیړ رنګي چسپناک تیلو په څیر جداکړل. دهغې ساختمان Fieser په 1939 کال کې دویتامین K_1 د سنتیز په واسطه ثبوت کړ.



Vitamin K_1

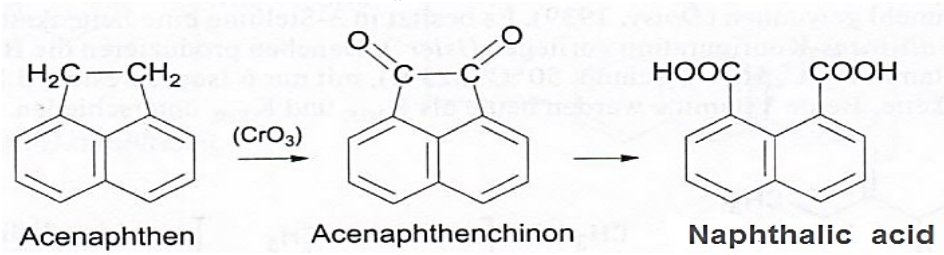
2.5.11. Vitamin K2: ويټامين K_2 ، $C_{46}H_{64}O_2$ دخوسا ماهي پوډروخځه لاس ته راوړل کيږي او دويلي کيدو ټکه يې $54c^0$ دئ . د ويټامين K_2 په دريم موقعيت کې دکاربنويو جانبی ځنځير وجود لري چې په هغې کې د ايزوپرين (Isopren) اوه بقيي يو دبل سره ترلي دي اود trans ، Konfiguration لري. ويټامين k_2 ديوه بکتری ويټامين څخه شميرل کيږي . ددي ترخنګ بکترياوي يو ايزوپرينوئيد vitamin k_2,$C_{41}H_{56}O_2$توليدوی چې دويلي کيدو ټکه يې $50c^0$ دئ او يواځې دايزوپرين 6 بقيی يعنې دکاربن 30 اتومونه په جانبی ځنځير کې لري.دواړه ويټامينونه په اوسنی وخت کې د K_2(35) او K_2(30) په توګه توپير کيږي.



Vitamin $K_{2(35)}$

6.11. Acenaphthen :

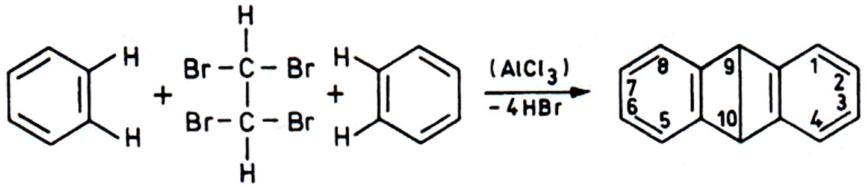
Acenaphthen (Peri-Ethylen-naphthalin يا-1،8) ، $C_{12}H_{10}$ دډبروسکارو دقير په $300c^0$ کې حاصل شوي فرکشن (Fraction) څخه جداکيږي او بی رنګه، ستنې ډوله کرستلونه جوړوي ، دتودوخي په $96c^0$ کې ويلی کيږي . دهغې داکسيديشن څخه دکروميک اسيد په واسطه په خالص اسيتک اسيد کې لومړئ (Acenaphthoquinon) Acenaphthenquinon جوړيږي چې زيړ رنګي ،ستنې ډوله کرستلونه لري اودويلی کيدو ټکه يې $262c^0$ دئ .دغه مرکب ديوه Quinon په ډول خاصيت نلری، بلکه ديوه Diketon په څير . د Acenaphthenquinon داکسيديشن څخه Naphthalic acid لاس ته راځي.



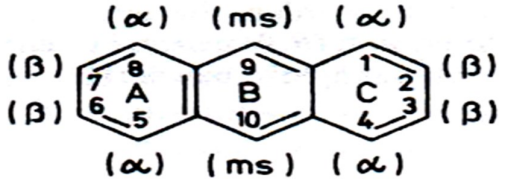
7.11. انتراسين (Anthracen) :

انتراسين ، $C_{14}H_{10}$ په ۱۸۳۲ کال کې د ډبروسکارو په قیرکې کشف شو چې تراوسه پوری په تخنیک کې د هغې څخه لاس ته را وړل کیږي.پاک انتراسین بی رنګه پانې ډوله کرستل کیږي، دویلی کیدو ټکه یې $218c^0$او د uv په رڼاکې قوي آبی بنفش فلوریسنس (Fluorezenz) ښکاره کوي.په جوش بنزین کې په ښه توګه حلیږي.

1.7.11. د انتراسین جوړښت: دانتراسین په مالیکلول کې د بنزین دری حلقې په خطي ډول سره ټرلی دي .انتراسین دفریدل - کرفت تعامل له مخې د بنزین، Tetrabromethanاوالومینیم کلورایډ څخه حاصلیږي .ترډیره و خته پوری دفریدل – کرفت دسنتیز له سببه دانتراسین لپاره لاندې د پل فورمول(bridge Formel)منل شوئ وه:

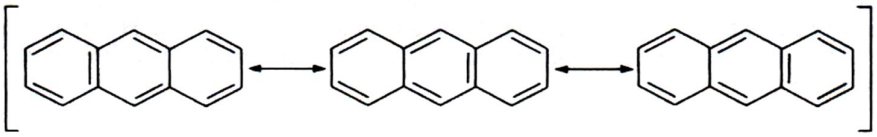


Armstrongاو Hinsberg وروسته لاندې ساختماني فورمول چې په اوسنې وخت کې هم معمول ده دانتراسین لپاره ترتیب کړ:



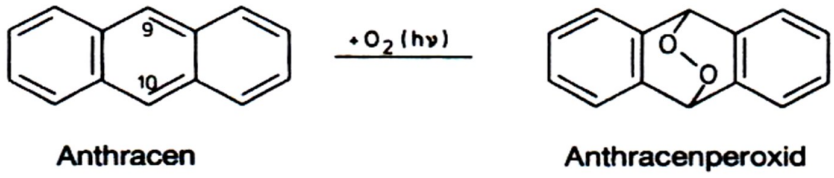
Anthracen

دانتراسین نمره وهل (شمیرنه) نفتالین ته ورته ده. د 9 او 10 موقعیتونه د meso (ms) په ځیرهم ښودل کیږی ، لیکن په عمومی ډول دنمري وهل غوره ګڼل کیږي.
دنفتالین په شان دانتراسین د 14π–Electronensystem لپاره لاندې دري میزومیري فورمولونه لیکلئ شو:



انتراسين د درو حلقو په لرلو سره دايزمير شمير هم زيات دئ دمثال په توگه كه انتراسين يوه معوضه ولري نودري ايزومير لرى لكه دالفا(α-) ، بيتا(-β)او ميزو(-ms)مركبات كه چيرى دوه يوډول معوضي وي نود ايزومير شمير 15 ته رسيږي.

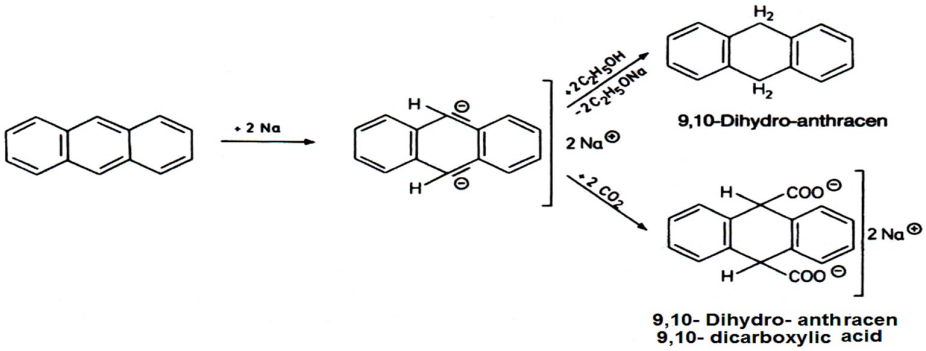
2.7.11. د انتراسين جمعي تعاملات : **دانتراسين دري واړه حلقي يوشان كيمياوي فعاليت نلري.9او10 موقعيتونه دجمعي تعاملاتو لپاره ډير فعال دي چې دهغوي د جمعي تعامل په نتيجه كې دوه بنزوئيدي سيستمونه (π-Electronensextett) دانتراسين په خارجى حلقوكې منځ ته راځي. كه چيري د انتراسين محلول ته د مثال په توگه د اكسيجن په اتموسفير كې د uv وړانگې تيرى شي نو Anthracenperoxid حاصليږي.**



Anthracen **Anthracenperoxid**

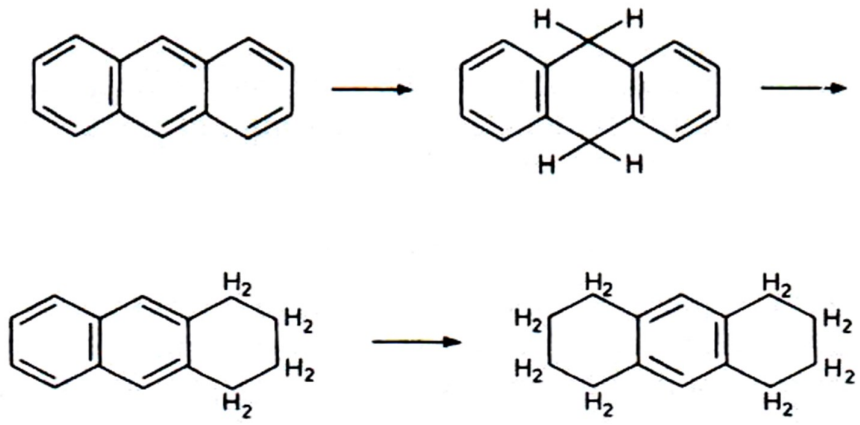
دبرومين د جمعي تعامل څخه 9,10-Dibrom-9,10-dihydro-anthracen لاس ته راځي.

كه دانتراسين ايترى Suspension دسوډيم پوډرو سره د نايتروجن په اتموسفير كې په يوه Schlenk-pipe نل كې و ښورول شي نو يو آبى Dinatrium جمعي مركب جوړيږي .دغه مركب دالكولو سره په 9,10-Dihydro-anthracen اوړى ،او كه د كاربن داى اكسايد و چ گاز ورتيرشى نود 9,10-Dihydro- anthracen-9,10- dicarboxylic acid د Dinatrium مالگه لاس ته راځي.



د Dinatrium مالگه

دانتراسين دارجاع څخه د هايدروجن په واسطه هم 9,10 Dihydro-anthracen جوړيږي.همدارنگه د انتراسين د څو مرحله يي کتلستي هايدروجنيشن څخه لومړئ 9,10 - Dihydro – anthracen منځ ته راځي چې د هغې څخه وروسته 1,2,3,4–Tetrahydro- anthracen او
1,2,3,4,5,6,7,8 - Octahydro – anthracen حاصليږي ،داپه دي معني چې د 9 او 10 کاربنو هايدروجنونه د څنګ حلقوته انتقال کيږي.

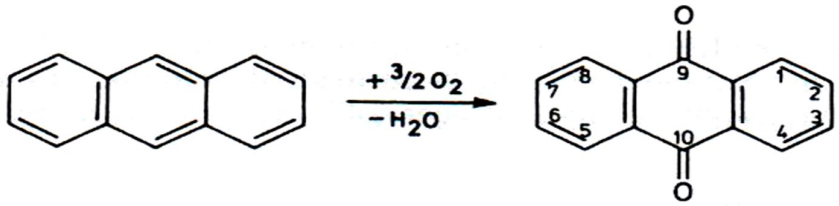


د Octahydro-anthracen دمنځنۍ بنزوئیدی حلقې هایدروجنیشن په ډیر ورو اجرا کیږي چې دهغې څخه د Perhydroanthracen ، $C_{14}H_{24}$ د Cis-trans مختلف ایزومیرلاس ته راځي.

3.7.11. د انتراسین مشتقات : دانتراسین د 9 او 10 موقعیتونه په اسانۍ د تخمض کوونکو موادو په واسطه اکسیدی کیږي او (9,10 - Anthracendion) 9,10 - Anthraquinon حاصلیږي. Anthraquinon د اولیه موادو په توګه د Alizarin او Indanthren رنګه موادو د استحصال لپاره استعمالیږي.

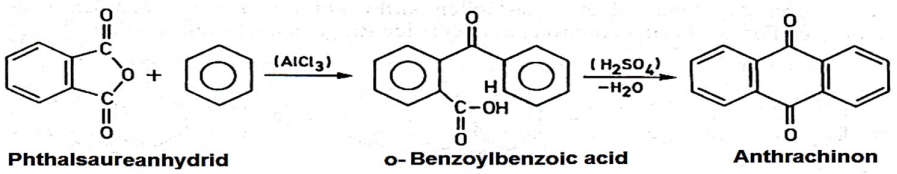
: Anthraquinon .4.7.11

5.7.11. استحصال :a) Laurent په کال 1840 کې لومړئ ځل Anthraquinon دانتراسین داکسیدیشن څخه دښوری تیزابو په واسطه حاصل کړ. په دغه تعامل کې دانتراسین نایتریشن نه اجراکیږي او یوائې داکسیدیشن عملیه په ډیره چټکۍ تر سره کیږي.

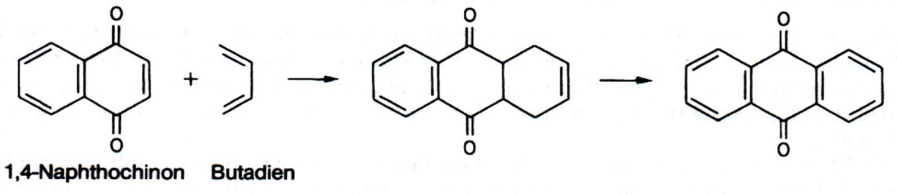


b) په لابراتوار کې دانتراسین تخمض د سوډیم دای کرومات په واسطه په خالصو اسیتک اسید کې اجرا کیږي. په تخنیک کې د مایع حالت کې د Chromtrioxid څخه د تودوخې په $50\text{-}100c^0$ کې او یا د ګاز حالت کې د تودوخې په $340\text{-}400c^0$ کې دهوا څخه د تخمض کوونکو مواد په توګه کار اخیستل کیږي.

C) Antraquinon د فریدل کرفت تعامل له مخې دفتالیک اسید انهایدرایداو بنزین څخه د الومینم کلورایډ په موجودیت کې حاصلیږي. لومړی O-Benzoyl benzoic

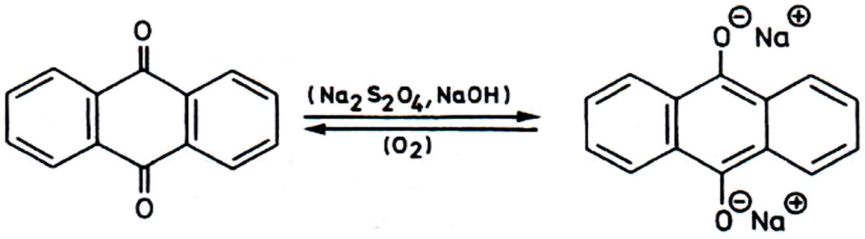


دتعامل کوونکو موادپه تغيرولو سره کيدای شي تعويض شوي Antraquinon حاصل شي.
Antraquinon (d Diels-Alder د تعامل په واسطه د 1,4-Naphthoquinon او Butadien څخه دحاصل شوي مرکب د دي هايدروجنيشن په واسطه لاس ته را وړل کيږي.



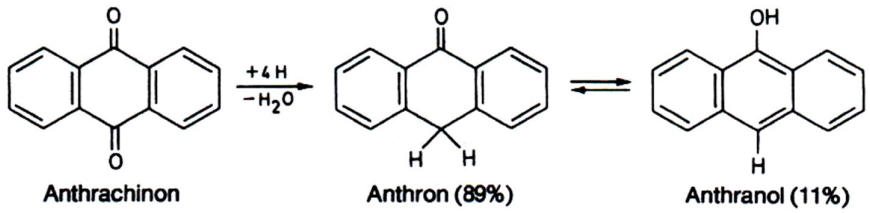
6.7.11. د **Antraquinon** خواص: Antraquinon زيړرنگی ستنې ډوله کرستلونه لري، دويلی کيدو ټکه يې $286c^0$ دئ او دتودوخې په لوړه درجه کې Sublimation کيږي.

په ښه توگه په جوش بنزين کې حليږي. Antraquinon د p-Benzoquinon پرخلاف ډير ثابت دي.کوم سوچه قينوئيدی (شينوئيدی) کرکتری نلری ، مگرد Quinon او Diketon ترمنځ منځنی موقعيت لري . له همدې کبله د P-Quinon ځانگړی خواص يعنې قوي تخمض کوونکي خواص نه لري . د دې علت دادئ چې د Antraquinon منځنی حلقه ددوو بنزوئيدی حلقو په واسطه ايسارشوی ده . د Antraquinon يو مهم تعامل دادئ چې په اسانۍ د سوډيم دای تيونيت او سوډيم هايدرواکساید په واسطه په 9,10-Antrahydroquinorn ارجاع کيږي چې په القلی کې حل ده.دهوا داکسيجن سره دوباره Antraquinon جوړيږي.



که Antraquinon دقلعي (Sn) اودمالګې تیزابو په واسطه په استیک اسید کې ارجاع شي نوبی رنګه Anthron [9(10H)-Anthracenon] چې د ویلی کیدو ټکه ئي 155c دئ ، لاس ته راځي.

انترون دخپل phenol-Form نصواری زیړرنګي Anthranol توتومیر دئ. ددواړو توتومیری فورمونو څخه Anthro دوه بنزوئیدی حلقې لري او ثابت دئ.

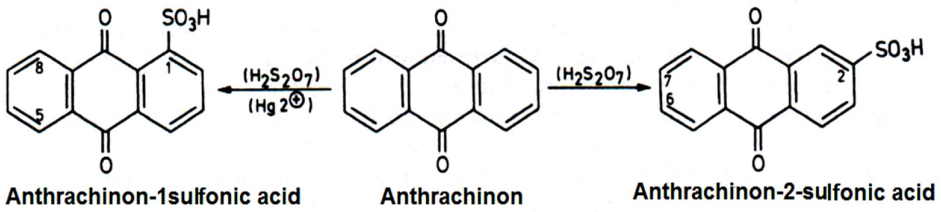


Antraquinon دجست دوړوزرو دتقطیر په واسطه تر Anthracen پوری ارجاع کیږي.

7.7.11. د **Antraquinon** تعویضي مرکبات: د Antraquinon دخارجی بنزین حلقو دهایدروجن اتومو تعویض په وروترسره کیږي ،داځکه چې ددواړو کربونیل ګروپو په واسطه غیرفعالي دي. د دوی مخامخ (مستقیم) هلوجنیشن مشکل دئ او یوډول مرکب نه حاصلیږي. له همدی سببه دانتراقینون دهلوجنیشن تعویضي مرکبات زیاتره د (C) طریقې له مخې لاس ته راوړل کیږي.

دانتراقینون د نایتریشن څخه د نیتریرتیزابو په واسطه د مشکلو شرایط لاندې 1- Nitro - anthraquinon جوړیږي ، چې دهغې ترڅنګ ډیرلږ مقدار د 1,5– او 1,8-Dinitroanthraquinon هم منځ ته راځي.

دانترقینون دسلفو نیشن څخه چې په تخنیک کې ډیر مهم دی د دود کوونکي ګوګړو تیزابو (SO_3 40-50٪) سره د تودوخې په $140\text{-}160c^0$ کې 2- Anthraquinon- Sulfonic acid حاصلیږي. که د سلفونیشن مخلوط ته لږ مقدار $HgSO_4$ ورعلاوه شي نو نږدې یواځې Anthraquinon-1-Sulfonic acid تولیدیږي.د Hg^{2+} ایونو کتلستی اثر تراوسه په پوره ډول ندی توضیح شوئ.



Anthrachinon-1sulfonic acid Anthrachinon Anthrachinon-2-sulfonic acid

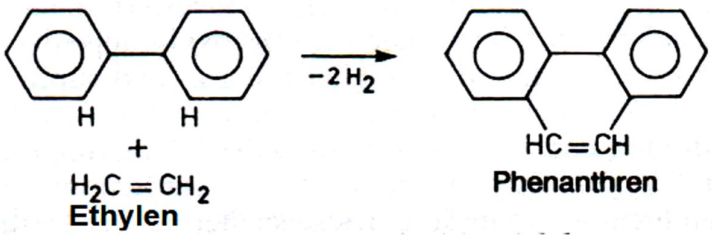
د پورتنیو دواړو مونوسلفونیک اسید ورپسی سلفونیشن څخه چې په دوهمه بنزوئیدی حلقه کې اجرا کیږي ، 2,6 او 2,7–Anthraquinon–disulfonic acid اویا 1,5 او 1,8-Anthraquinon-disulfonic acid حاصلیږي.

دانتراقینون سلفونیک اسید د Sulfonyl- ګروپ نکلیوفیل د هایدروکسی اویادامینو ګروپو اوکله هم د هلوجن اتومو په واسطه تعویض کیدلی شي. امینو انتراقینون په تخنیک کې د اړوند نایترو انتراقینون د ارجاع څخه لاس ته راوړل کیږي.

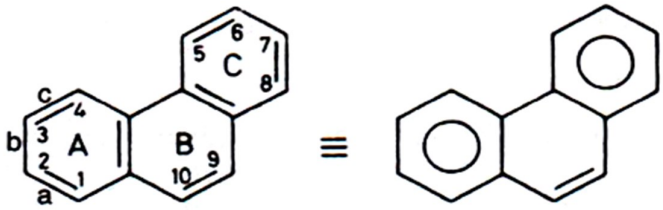
1-Amino- او 2-Amino-anthraquinon سورستنې ډوله کرستلونه لري او دویلی کیدو ټکي یې $252c^0$ او $302c^0$ دي.

8.11. فینا نترین **Phenanthren :**

Phenanthren د Anthracen ایزومیرده او د انتراسین په څیر د ډبروسکارو قیرکې دانتراسین تیلو څخه جداکیږي. په قینانترین کې د بنزین دری حلقې په زاویایې ډول ترتیب شوی دي، داپه دي معنې چې د حلقو د منځنی ټکود پیوستون څخه یوه زاویه جوړیږي. که

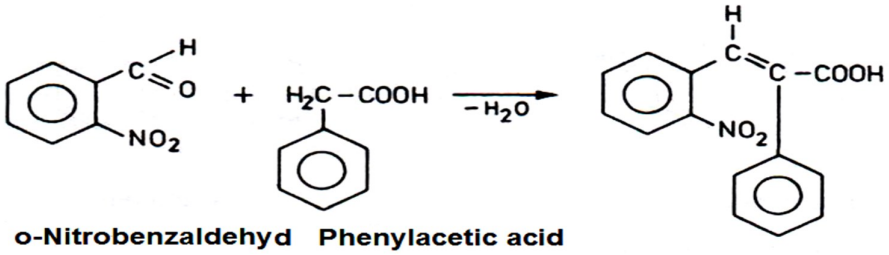


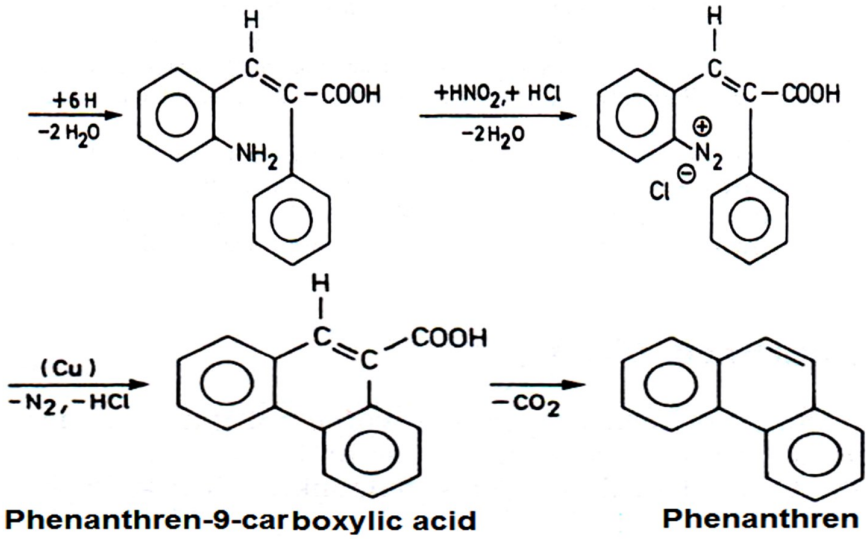
دانتراسين په څير په فينانترين کې هم يو 14π-Electronensystem وجود لري.



1.8.11. استحصال: فينانترين په تخنيک کې ډېروسکارو دقير څخه لاس ته را وړل کيږي. ددي تر څنګ دفينانترين د سنتيز مهمی طريقی په لاندې ډول دي:

a) Pschorr–Synthese (1896):

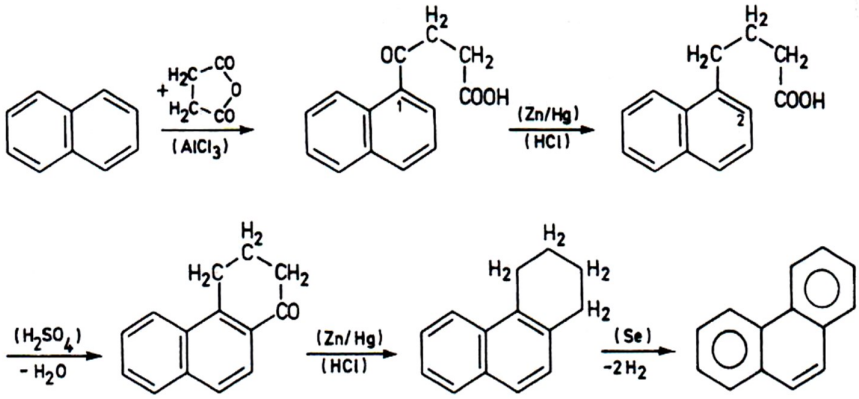




د Perkin سنیتز ته ورته لومړی د O- نیتروبنزالدیهاید او فینیل اسیتک اسید د کندینزیشن څخه α–Phenyl-o-nitro–zimtacid جوړیږي. څرنګه چې دغه مرکب کې فینیل او کربوکسیل ګروپ یوبل سره د فعه کوي نو له همدې سببه د فینیل دواړه هستې د Cis موقعیت اختیاروي او ددواړو حلقو د پیوستون (ارتباط) امکان برابریږي. وروستۍ مرحله کې دنیترو ګروپ د امین په ګروپ ارجاع کیږي، چې دهغې د دای ازوتیشن وروسته د مس پوډرو په موجودیت اود نایتروجن په جدا کیدو سره حلقه ټړل کیږي او Phenanthren-9-carboxylic acid حاصلیږي. ددي څخه دخلا تقطیر په واسطه کاربن دای اکساید جدا کیږي او Phenanthren لاس ته راځي.ددي طریقې له مخې داولیه مواد په تغیرسره تعویض شوی Phenanthren هم حاصلیدلی شي.

b) Haworth-Synthese (1932): دنفتالین داسایلیشن څخه د Friedel-Crafts تعامل له مخې د Succinicacid anhydrid په واسطه لومړی

β-[1-Naphthoyl] – propionic acid جوړیږي ، چې د Clemmensen ارجاع په واسطه په γ-[1- Naphthyl] – butyric acid اوړي.

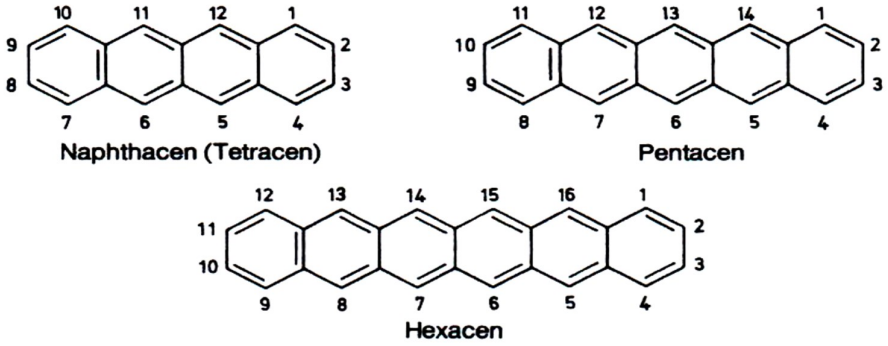


دنفتالين اسايليشن کيدای شي د تعامل د نورو شرايطو لاندې په دوهم موقعيت کې هم تر سره شي، خوسره لدې هم تعامل يواځې د پاس په شان په اول موقعيت کې اجرا کيږي اوهميشه Phenanthren حاصليږي نه Anthracen د Haworth طريقه اساساً فينانترين دالکايل مشتقاتو داستحصال لپاره استعماليږي.

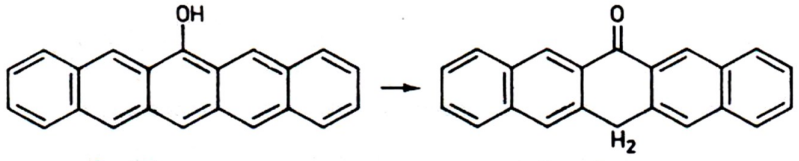
2.8.11. خواص: فينانترين بي رنګه،ځليدونکې پاڼې ډوله کرستلونه جوړوي ، دويلي کيدوټکه يې $101c^0$ دي اوپه بنزين او ايتروکې په اسانۍ حليږي او محلول آبی فلوريسنس (Fluorezenz) ښکاره کوي . کيمياوی تعاملات زياتره په 9 او ۱۰ موقعيتو کې اجرا کيږي . د فينانترين د کتلستی هايدروجنيشن څخه د مس او کروم اکسايد په واسطه لومړي د 9 او ۱۰ موقعيتو دوه ګونې اړيکه هايدروجنيشن کيږي چې له هغې څخه 9,10-Dihydro-phenanthren تولېديږي . دغه مرکب د ميتانول څخه ستنې ډوله ځنګلي (ببر) کرستل کيږي او دويلي کيدو ټکه يې $35c^0$ دی. د هايدروجنيشن د دوام څخه د انتراسين په څير Tetranthren (1,2,3,4-Tetrahydro-phenanthren) او Octanthren (1,2,3,4,5,6,7,8,-Octahydro-phenanthyen) حاصليږي.

9.11. پولی سکلیک اروماتیکي هایدروکاربنونه :
(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH): یوشمیر لوړ متراکم شوي هایدروکاربنونه د ډبروسکار و دقیر څخه جداکیږي او ځینې نورې په مصنوعي ډول استحصال لیږي . دغه مرکبات د Clar له مخې په لاندې ډول صنف بندي کیږي.

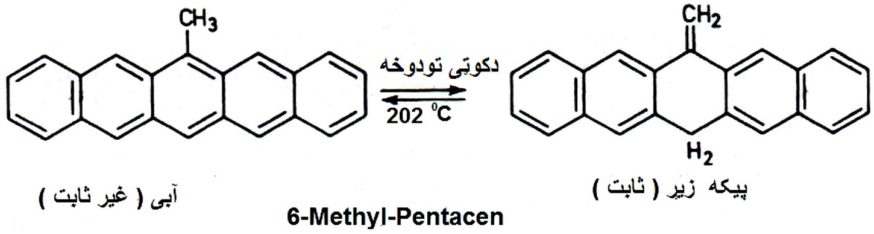
1.9.11. Acene: اسین د Anthracen څخه د نورو بنزین هستو د خطی تراکم په واسطه مشتق کیږي ، ډیر فعال او رنګه مواد دي. Naphthacen (Tetracen) نارنجی زیړ ،Pentacen آبی بنفش او Hexacen تیاره شین رنګونه لري . پنتاسین اوهکزاسین د هوااو روښنایې په مقابل کې ډیر زیات حساس دي. د پناسین کرستلونه د سانتې ګراد په $171c^0$ درجوکې ویلی کیږي اودعضوی نیمه هادي په توګه استعمالیږي.



د Acen د ms- (meso) فعال موقعیتو د جمعي تعامل څخه ، د مثال په توګه: د Maleicacid anhydride د Diels-Alder تعامل په واسطه د Acen سیستم په دوو کوچنیو اروماتیکي رابطوی سیستمو اوړي . د دې په نتیجه کې حاصل شوی مواد بی رنګه او د Acen په پرتله ډیر ثابت دي. له بلی خوا د Acen ثبات د پروتونو دانتقال په واسطه د meso په موقعیتو کې حاصلیدلی شي ، دمثال په توګه 6 - Hydroxy-pentacen یواځې د توتومیري د Keto-form په شکل وجود لري.



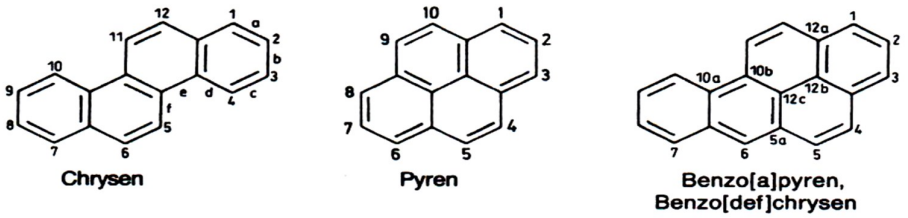
همدارنګه د Acen ځینې میتایل مشتقات په یوه مشخصه تودوخه کې د تو تو میری د Methylenform په جوړولو سره ځان ثابتوی د مثال په توګه:



2.9.11. سرطانی هایدروکاربنونه **(Carcinogen hydrocarbons) :**

یوه سلسله Carcinogen هایدروکاربنونه د Chrysen یا pyren څخه مشتق کیږی او دغسې تصور کیدلی شي ، چې دوی په Phenanthren باندې دیوی بنزین حلقې د تراکم څخه جوړ شوي دي . د دغه سلسلې ټول مرکبات او په ځانګړې توګه

Benzo[a] pyren (Benzo[def]chrysene , 1,2-Benzpyren) د سرطان مرض د پیدا کیدو سبب ګرځی. دغه مرکب د ډبروسکارو په قیرکې پیدا کیږي.



10.11. لنډيز:

متراکم شوی اروماتو د بنزين په څير سطحی جوړښت او اروماتيکي کرکټر لری دهغوی پای (π) الکترونونه ديلو کلايزيشن کيږي ، الکتروفيلي تعويضي تعاملات و رباندې اجراکيږی د بنزين په پرتله فعال دي او تر حده جمعي تعاملات هم ورباندې اجرا کيدلی شي . دمتراکم شوی اروماتو چې په څو حلقه يې او يا پولي سکليک (polycyclic) اروماتو هم يادیږی ، ساده مثال نفتالين د بنزين ددوو حلقه څخه جوړ دی چې په هغې کي دکاربن دوه اتومونه شريک دي.مهم څوحلقه يې اروماتو ځانګړی نومونه لري اوکاربنونه يې په خاص توګه نمره وهل کيږی.دنوم ايښودنې په معمولي(مروج)سيستم کې د نفتالين د C-1او C-2 موقعيتو په الفا(α̇)او بيتا (β) هم ښودل کيږي.

11.11. پوښتنې:

11. متراکم شوي اروmات څه ډول اروماتو ته ویل کیږي توضیح یې کړی؟
2. دبنزین دری حلقې په څوډوله تراکم کولې شي؟
3. متراکم شوی اروmات څه ډول جوړښت لري دهغوی فعالیت د بنزین په پرتله تشریح کړی.
4. دنفتالین د کاربن اتومونه کوم هایبرد او ربیتال لري؟
5. ولې نفتالین د بنزین په پرتله کم ثبات لری او فعال دی؟
6. ددې علت څه دی چې زاویایې متراکم شوي حلقوي سیستمونه د خطي متراکم شویی حلقوي سیستمو په اړوند ثابت دي؟
7. دنفتالین دکتلستی هایدروجنیشن څخه کوم مرکب لاس ته راځي؟
8. دنفتالین د بیرچ ارجاع (Birch-Reduction) میخانکیت ولیکئ ؟
9. دنفتالین داکسیدیشن څخه کوم مرکب لاس ته راځي؟
10. دنفتالین د کوم موقعیتو معوضي د "peri" اودکوموموقعیتو معوضي د "amphi" مختاړی په واسطه ښودل کیږی؟
11. د دوهمي معوضي نصب کیدل په نفتالین کې داولې معوضي په کومو ځانګړتیا و پوری اړه لری، توضیح یې کړی؟
12. α-Naphthol او β–Naphthol څرنګه لاس ته راځي؟
13. دنفتالین څوډوله قینون (Quinone) وجودلري؟
14. د K_2 Vitamin ساختماني فورمول رسم کړی اود K_1 Vitamin څخه څه تو پیر لري؟
15. دانتراسین ساختماني میزومیري فورمولونه ولیکې؟
16. دانتراسین داکسیدیشن څخه دښوری تیزابو په واسطه کوم مرکب لاس ته راځي؟
17. د فینانترین (Phenanthren) داستحصال یوه طریقه ولیکئ؟

د ولسم فصل

هیتروسکلیک مرکبات (Heterocyclic Compounds)

12. سریزه :

هیتروسکلیک مرکبات هغه سلسله حلقوی مرکبات دي چې دهغوی په حلقه کې دیوه ساختمانی جز په توګه پر کاربن سربیره یو هیترواتوم او یا څو هیترو اتومونه موجود وی.په عمومي توګه هغه هیترواتومونه یعني د کاربن څخه بی غیر بیګانه اتومونه چی په حلقه کې وجود لری نایتروجن (N) اکسیجن (O) اوسلفر (S) دي.ځینی وختونه په حلقوی جوړښت کې د هیترواتوم (بیګانه اتوم) په توګه AS، Si، P او Se هم برخه لري. د هیتروسکلیک په مرکباتو کې کیدای شی یوهیترواتوم او یا څو یوشان (همنوع) او یا څو رقمه (مختلف النوع) هیترواتومونه وجود ولري. د کاربن د حلقوی مرکباتو(Carbocyclics) په څیر دهیتروسکلیک مرکباتو پنځه ضلعي او شپږ ضلعي حلقې هم د نورو حلقو په پرتله ثابتي دي.

پدې سربیره پدغه حلقوی سیستم کې هغه مرکبات هم برخه لري چې د یوه هیتروسکلیک حلقوی سیستم د یوځای کیدو نه دبنزین حلقې سره جوړشوی وي.

پخوا هیتروسکلیک مرکبات یا د حلقې د غټوالی اویا دهیترواتومو د ډول(نوعیت) او شمیر له مخې ویشل کیدل.لاکن البرت (A.Albert) یو بل سیستم کشف کړ چې دهغې پر اساس هیتروسکلیک مرکبات دجوړښت(ساختمان) او خواصو له مخې په دری مهمو ګروپو ویشل کیږی.

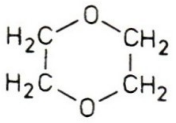
1- هیتروسایکلو الکان(Heterocyclo alkane)

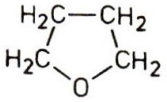
2- هیترو اروماټ(Heteroaromat)

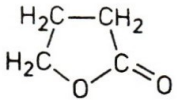
3- هیتروسایکلو الکین(Heterocyclo alkene)

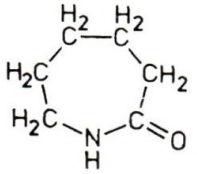
1.12. هیتروسایکلو الکان (Heterocycloalkane):

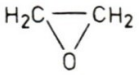
هغه مشبوع (مارې) هیتروسکلیک مرکبات دي چې د ورته ځنځیری مرکباتو څخه هیڅ او یا ډیر کم توپیر ولري دمثال په توګه 1,4-Dioxan اوتیتراهیدروفوران (Tetrahydrofuran) په خپلو خواصوکې ایترته، همدارنګه لکتون (Lactone) په خواصو کې ایسترته او لکتام (Lactame) په خواصو کې امید (Amid) ته ورته دي. یواځې کوچنئ حلقې، په خاصه توګه دري ضلعي حلقې د حلقوی کشش په نتیجه کې ځینی ځانګړې خواص لري. د هیتروسایکلوالکان یو څو مثالونه په لاندې ډول دي:

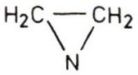

1,4-Dioxan

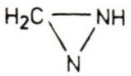

Tetrahydrofuran
Oxolan

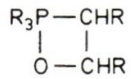

γ-Butyrolacton


ε-Caprolactam


Oxiran (Ethylenoxid)

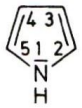

Aziridin (Ethylenimin)


Diaziridin


Oxaphosphetan

2.12. هیتروارومات (Heteroaromaten): هیتروارومات هغه لوړ(اعظمی) غیر مشبوع پنځه او شپږ ضلعي حلقې دي چې د بنزین په څیر پای الکترونین سکستیت (π-Electronensextett) ولري. له همدې کبله هیترو ارومات په کیمیاوي فعالیت کې بنزین ته ورته دي. هیتروارومات د هیتروسیکل یو ډیر مهم او غټ ګروپ تشکیلوی چې د پای (π) الکترونو له سببه د پای الکترونو په غنی هیتروارومانو او د پای الکترونو په فقیرو هیروارومانو توپیر کیږي.

د هیتروسیکل پنځه ضلعي غیر مشبوع حلقې لکه پیرول، فوران او تیوفین د پای (π) الکترونو غنی هیتروارومانو له جملې څخه شمیرل کیږي (5).

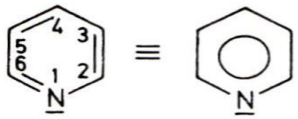

Pyrrol


Furan

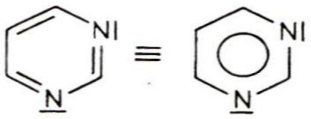

Thiophen

X = NH, O, S

په دغه پنځه ضلعي حلقو کې د هر کاربن یو الکترون او د هیترواتوم دوه الکترونه د پای الکترونی زیکستیت (π-Electronensextett) حالت په جوړیدو کې برخه لری، چې د بنزین په څیر دیوی دایری په شکل ښودل کیږي. دغه شپږ پای الکترونونه په پنځو اتومو ویشل کیږي چې د هغې په نتیجه کې د کاربن اتومو د پای الکترونی کثافت د یوه څخه زیات دئ. له همدی سببه دغه پنځه ضلعي حلقې د پای (π) الکترونو د غنی هیتروارومانو له جملي څخه شمیرل کیږي. لاکن ددی پر خلاف د هیترو سیکل شپږ ضلعی حلقې لکه پیریدین او پیریمیدین د پای(π) الکترونو فقیر هیتروارومات بلل کیږي.



Pyridin



Pyrimidin

پدغه شپږ ضلعی حلقو کې د هر یوه اتوم (کاربن اونایتروجن) یو الکترون د پای (π) الکترونی زیکستیت (π-Electronensextett) حالت په جوړیدو کې برخه لری. څرنګه چې د نایتروجن اتوم د کاربن په پرتله الکترونیکاتیف دئ نو له همدې کبله دپای الکترونونه د حلقې په داخل کې په مساوی ډول نه ویشل کیږی او د کاربن اتومو الکتروني کثافت د هیترو اتوم(نایتروجن) په پرتله کم دئ. همدا وجه ده چې شپږ ضلعی حلقې د پای الکترونو د فقیرو هیتروارومانو له جملې څخه شمیرل کیږي.

3.12. هیترو سایکلوالکین **(Heterocycloalkene)**: هیترو سایکلوالکین د هیتروسایکلو الکان او هیتروارومات په مابین کې واقع دي لکه γ-Pyran، Azirin او Diazirin. ځینی نور هیتروسایکلو الکین کولی شو چې دقسمي هایدروجنیشن شوی هیتروارومات په توګه وشمیرو لکه: 2.5-Dihydro-pyrrol.







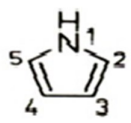


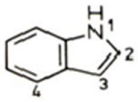


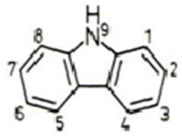
4.12. د هیتروسکلیک مرکباتو نوم ایښودنه:

زیاتره عضوی مرکبات چې په طبعیت کې پیدا کیږي او یا هم هغه مواد چې له هغې څخه د رنګ جوړولو اودواګانو په صنعت کې ورڅخه ګټه اخیستل کیږي د هیتروسکلیک مرکباتو له جملی څخه دي. لکه څنګه چې پخوا وویل شول د اکسیجن (O)، سلفر(S)، او نایتروجن (N) سربیره د As، Se، Si او P عناصر هم د هیترو اتوم په توګه په حلقه کې وجود لري لیکن د هیتروسکلیک مهم مرکبات چې مونږ به ئې تر څیړنې لاندې ونیسو زیاتره د O، S او N عناصرو لرونکې دي.

څرنګه چې د هیتروسکلیک مرکبات د پخوا زماني نه معلوم وو او د کیمیا پوهانو ورسره دلچسپی درلوده نو له همدې سببه د هیتروسکلیک ډیر مرکبات مروج نومونه لري چې ځینی یې د مثال په توګه ذکر کیږي.

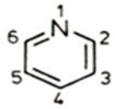

Pyrrol

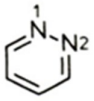

Benzo[b]pyrrol
(Indol)

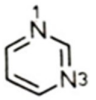

Carbazol

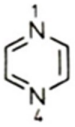

Furan


Thiophen


Pyridin


Pyridazin


Pyrimidin


Pyrazin

د هیتروسکلیک مرکباتو سیستماتیک نوم ایښودنه د هیتروواتومو په نظر کې نیولو سره د هغوی د حلقو د شمیر او د مشبوعیت د درجې پر اساس ترسره کیږي.

1.4.12. یوه حلقه یې (مونوسکلیک) هیتروسکلیک:

د مونوسکلیک حلقو د نوم اینښودني لپاره ضروری ده چې د حلقې غټوالی او د غیر مشبوعیت درجه،دهیتروواتومو شمیر،ډولونه او د هغوی ځای(موقعیت) په حلقه کې په نظرکې ونیول شي. د مونوسکلیک حلقو د نومولولپاره د لاندې قاعدو څخه ګټه اخیستل کیږي:

1- د 3،4،5،6،7،8،9 او 10 ضلعی حلقو غټوالئ په ترتیب سره د ir،et،ol،in،ep،oc،on او ec حروفو په واسطه ښودل کیږي.

2- د مختلفو هیتروواتومو لکه اکسیجن، سلفر او نایتروجن موجودیت په حلقه کې په ترتیب سره د oxa،thia او aza مختاړی (پیشاوند) په واسطه ښودل کیږي. د dioxa، dithia او diaza مختاړی په ترتیب سره د دوو اتومو اکسیجن، سلفر او نایتروجن موجودیت په حلقه کې ښایئ. که چیری په حلقه کې دوه او یا زیات هیتروواتومونه وجود ولری نو اکسیجن د سلفر نه د مخه او سلفر د نایتروجن نا د مخه ذکر کیږی د مثال په توګه د oxaza مختاړی(پیشاوند) په واسطه د یوه اتوم اکسیجن او یوه اتوم نایتروجن موجودیت په حلقه کې او د thiaza مختاړی په واسطه د یوه اتوم سلفر او یوه اتوم نایتروجن موجودیت په حلقه کې ښودل کیږي.

(1.12) جدول: د ځینو عناصرو سمبول او مختاړی:

مختاړی Prefix	عنصر Element
Oxa	O
Thia	S
Aza	N
Selena	Se
Tellura	Te
Sila	Si
Phosphora	P
Arsa	As
Stiba	Sb
Bisma	Bi

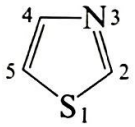
3- د حلقې د غیر مشبوعیت درجه په عمومي ډول د وروستاړی (پساوند) په واسطه تعینیږی په (2.12) جدول کې د حلقې د غیر مشبوعیت درجه، د حلقې غټوالی او د مختلفو هیترواتومو موجودیت په حلقه کې په ښه ډول ښودل شوئ دئ. لکه څنګه چې له جدول څخه معلومیږی وروستاړی (پساوند) د نایتروجن په موجودیت او نه موجودیت کې لږ څه تو پیر کوي.

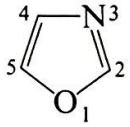
(2.12) جدول:

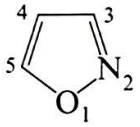
د حلقې غټوالی (د حلقې د اضلاعو شمیر)	نایتروجن لرونکي حلقې		نایتروجن نلرونکي حلقې	
	غیر مشبوع	مشبوع	غیر مشبوع	مشبوع
3	-irine	-iridine	-irene	-irane
4	-ete	-etidine	-ete	-etane
5	-ole	-olidine	-ole	-olane
6	-ine	a	-in	-ane
7	-epine	a	-epin	-epane
8	-ocine	a	-ocin	-ocane
9	-onine	a	-onin	-onane
10	-ecine	a	-ecin	-ecane

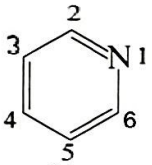
a) د "Perhydro" مختاړی د غیر مشبوع مرکب نام سره اضافه کیږی.

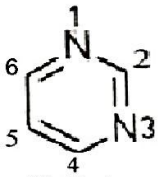
4- د هیترو سکلیک حلقې شمیرنه (نمبرګذاری) د هیترو اتوم څخه شروع کیږي او پدې ډول دوام کوی چې معوضې (یا نوره هیترواتومونه) کوچنی عدد اختیار کړی. که چیری په یوه حلقه کې څو ډوله هیترواتومونه موجود وي نو اکسیجن د سلفر په پرتله او سلفر د نایتروجن په پرتله کوچنی عدد نیسي د مثال په توګه:

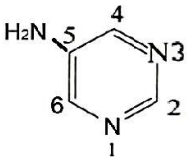

1,3- Thiazole


1,3- Oxazole
(Oxazole)

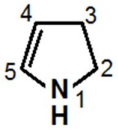

1,2- oxazole
(Isoxazole

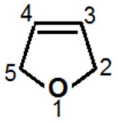

Azine
(Pyridine)

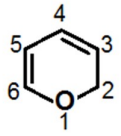

1,3- Diazine

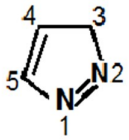

5-Amino-1,3-diazine

5-هیتروسکلیک مرکبات چې قسمی او یا کامل هایدروجنیشن شوی وي د هغی د غیر مشبوع مرکباتو د "dihydro" اویا "tetrahydro" اودغسی نورو مشتقاتو په نوم یادیږي. همدارنګه دهیتروسکلیک مرکباتو مشبوع شوئ حالت د 1H ، 2H او دغسې نورو په څیر نبودل کیږي د مثال په توګه:


2,3- Dihydropyrrole
(2,3- Dihydrazole)


2,5 - Dihydrofuran
(2,5- Dihydroxole)

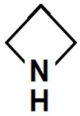

2H- Pyran
(2H-oxine,alfa-pyran


3H-Pyrazole
3H-1,2-Diazole

که چیری دوه غږ لرونکی (واول) حروف د هیتروسکلیک مرکب په نوم کې څنګ پرځنګ راشی نو د مختارې(پیشاوند) اخیری "a" له منځه وړل کیږي د مثال په توګه د  مرکب نوم باید azairidine وی، لیکن څرنګه چې د aza مختارې اخیری "a" له منځه وړل کیږی نو د مرکب صحیح نوم aziridine دئ. ځینی نور مثالونه یئ په لاندې ډول دي.

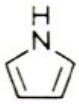

oxirane


oxirene


azetidine


Oxetan


Thietan


Pyrrol


Pyrrolidin


Furan

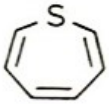

Tetrahydro-furan

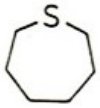

Thiophen

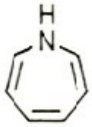

Imidazol (1,3-Diazol)

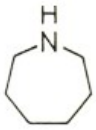

Oxepin


Oxepan


Thiepin


Thiepan


1*H*-Azepin


Azepan

5.12. لنډیز:

هغه حلقوی مرکبات چې د هغوی په حلقه کې دیوه ساختمانی جز په توګه پر کاربن سربیره یو هیترو اتوم او یاڅو هیترواتومونه موجود وی، هیتروسکلیک مرکبات شمیرل کیږي. په عمومي توګه هغه هیترواتومونه یعنې د کاربن څخه بی غیر بیګانه اتومونه چې په حلقه کې وجود لری نایتروجن، اکسیجن او سلفر دي. ځینی وختونه په حلقوی جوړښت کې د هیترواتوم په توګه As، Si، P او Se هم برخه لری. د هیتروسکلیک په مرکباتو کې کیدای شی یو هیترواتوم او یا څو یوشان (همنوع) اویا څو رقمه (مختلف النوع) هیترواتومونه وجود ولری.

پخوا هیتروسکلیک مرکبات یا دحلقی د غټوالی او یا د هیترواتومو د ډول (نوعیت) او شمیر له مخې ویشل کیدل. لاکن البرت (A.Albert) یو بل سیستم کشف کړ چې د هغې له مخې هیتروسکلیک مرکبات د جوړښت او خواصو له مخې په دری مهمو ګروپو هیتروسایکلوالکان، هیتروارومات او هیتروسایکلوالکین ویشل کیږی.

6.12. پوښتنې:

1- هیترو سکلیک مرکبات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی، توضیح یې کړی؟

2- په هیترو سکلیک مرکباتو کې کوم هیترواتومونه برخه لري؟

3- په عمومي توګه کوم هیترو سکلیک مرکبات ثابت دي؟

4- د البرت د سیستم پر اساس هیترو سکلیک مرکبات په څو ګروپو ویشل کیږی؟

5- هیتروسایکلوالکان څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی، دیوه مثال په واسطه یې توضیح کړی؟

6- هیتروارومات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی د څو مثالو په واسطه یې واضح کړی؟

7- هیتروسایکلوالکین څه ډول مرکبات دي تشریح یې کړی؟

8- په حلقه کې د اکسیجن، سلفر او نایتروجن موجودیت په ترتیب سره د کومو مختارو (پیشاوندها) په واسطه ښودل کیږی؟

9- د oxaza او thiaza مختارې په ترتیب سره په حلقه کې د کومو اتومو موجودیت ته اشاره کوی؟

10- د لاندې IUPAC نومونو اړوند ساختمانی فورمولونه ولیکی؟

a) 5-Amino-1,3-diazine

b) 1,2-Oxazole

c) 1,3-Thiazole

d) 2,5-Dihydrofuran

11- د لاندې ساختمانی فورمولو اړوند IUPAC نومونه ولیکئ؟

a) 

b) 

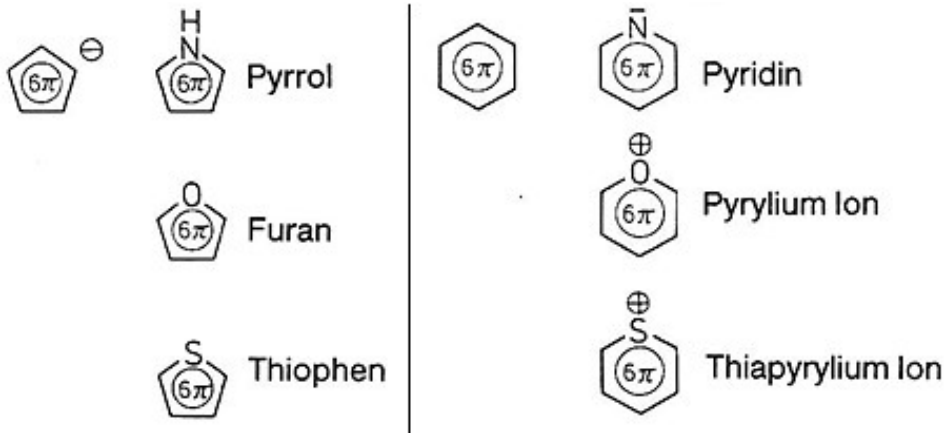
c) 

d) 

دیارلسم فصل

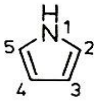
هیتروارومات (Heteroaromaten)

13. سریزه :
زیاتره پنځه او شپږ ضلعی هیتروارومات د فورمول له لحاظه د Cyclopentadienid (Anion) او بنزین څخه سرچینه اخلی. د Methin د کاربن پرځای زیاتره نایتروجن، اکسیجن او سلفر ځای نیسي د مثال په توګه:



دیوه حلقه یې هیترو اروماتو لپاره زیاتره معمولی نومونه (Trivialnamen) پکاروړل کیږي چې اکثره د دغه مرکباتو د طبیعی پیدایښت سره رابطه لري. په سیستماتیکی ډول پنځه ضلعي هیتروارومات چې یو نایتروجن او یو بل هیتروواتوم ولري د ازول (Azole) او شپږ ضلعی هیتروارومات چې یو نایتروجن او یو بل هیتروواتوم ولري د ازین (Azine) په نوم یادیږي. د ځینو یوه حلقه هیتروارومات نومونه په لاندې ډول دي:

a) پنځه ضلعی چې یو د هیتروواتوم (بیګانه اتوم یعنې د کاربن څخه بی غیر اتوم) ولري:


Pyrrol


Furan


Thiophen


Selenophen

د یوه څخه زیات د هیتروا توموونه:


Pyrazol
(1,2-Diazol)


Isoxazol


Isothiazol


Imidazol
(1,3-Diazol)


Oxazol

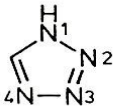

Thiazol

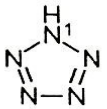

Selenazol


1,2,4-Triazol

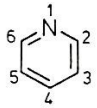

1,2,4-Oxadiazol


1,2,4-Thiadiazol


Tetrazol


Pentazol

b) شپږ ضلعي: چې یو د هیترو اتوم لري:

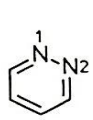

Pyridin


Phosphabenzol


Pyrylium Ion


Thiapyrylium Ion

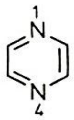
شپږ ضلعي چې د نایتروجن زیات اتومونه ولري(Azine):



Pyridazin
(1,2-Diazin)



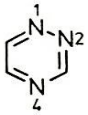
Pyrimidin
(1,3-Diazin)



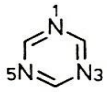
Pyrazin
(1,4-Diazin)



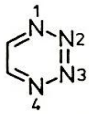
1,2,3-Triazin



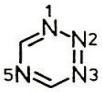
1,2,4-Triazin



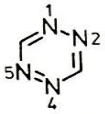
1,3,5-Triazin



1,2,3,4-Tetrazin



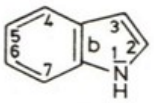
1,2,3,5-Tetrazin



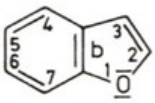
1,2,4,5-Tetrazin

1.13. د بنزین پر حلقې وصل هیتروارومات:

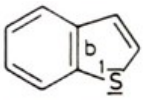
ددغه سلسلې په مرکباتو کې د هیتروارومات حلقه د بنزین د حلقې سره وصل وي او د (Benzologe) په نوم هم یادیږي او زیاتره یې معمولی نومونه لري. کوم مرکبات چې معمولی نوم نلري نو پدی حالت کې د اساسی هیتروارومات (stammheterocyclus) او د بنزین د حلقې تر منځ وصل کوونکی اړیکه چې د هیتروارومات اولي موقعیت ته نږدي وي په قوس کي لیکل کیږي د مثال په توګه:



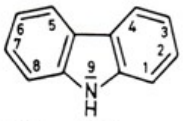
Indol
Benzo[b]pyrrol



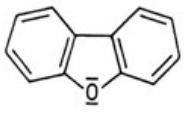
Cumaron
Benzo[b]furan



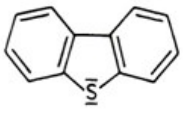
Thionaphthen
Benzo[b]thiophen



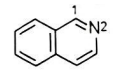
Carbazol (Dibenzopyrrol)

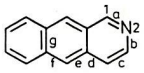


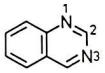
Dibenzofuran

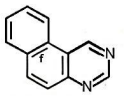


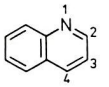
Dibenzothiophen

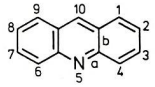

Isoquinoline

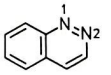

Benzo[g]Isoquinoline
(2-Aza anthracen)

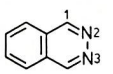

Chinazolin

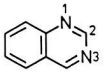

Benzo[f]Chinazolin


Quinoline

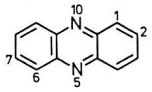

Acridin
(Benzo[b]Quinoline)
(Dibenzo[b,e]Pyridine)

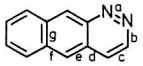

Cinnolin

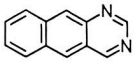

Phthalazin

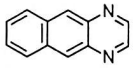

Chinazolin


Chinoxalin


Phenazin


Benzo[g]cinnolin

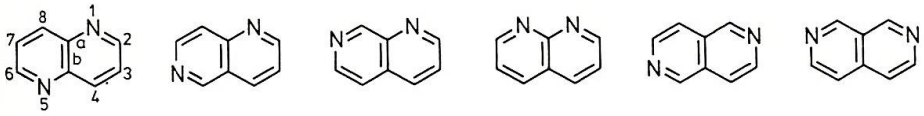

Benzo[g]chinazolin


Benzo[g]chinoxalin

2.13. د هیتروسیکل سره وصل هیتروارومات:

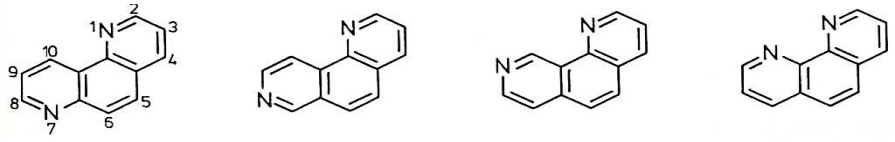
په دغه سلسله کې اساسی هیتروارومات (Stammheterocyclus) د یوی هیتروارومانیکی حلقې سره وصل وي او ځینی مرکبات ئې په معمولی نومو سره مشهور دي د مثال په توګه Pyrido[b]pyridine او Pyrido[c]pyridine د Naphthyridin او Pyrido[h]quinoline د Phenanthroline په نامه شهرت لري.

a) Pyrido [b] pyridine ; Pyrido [c] pyridine


1,5- 1,6- 1,7- 1,8- 2,6- 2,7-

Naphthyridin

b) Pyrido [h] quinoline

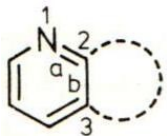

1,7- 1,8- 1,9- 1,10-

Phenanthrolin

3.13. د هیتروسیکل د کنډینزیشن (تراکم) څخه حاصل شوو هیتروارومـاتـو نـوم ایښودنـه :

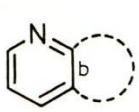
د هیتروسیکل د تراکم څخه د حاصل شوو هیتروارومـاتو په سیستماتیکی نوم ایښودنه کې لومړی باید اساسی هیتروسیکل (Stammheterocyclus) وټاکل(انتخاب) شي او هغه اړیکه (رابطه) چې د هیترواتوم څخه شروع کیږي او د دوو حلقو ترمنځ شریکي اړیکی ته نږدې واقع ده د a په واسطه ښودل کیږي. ددې په تعقیب نوره اړیکي(d،c،b) او د غسې نورو حروفو په واسطه نشاني کیږي د مثال په توګه: که چیرې د اساسی هیتروسیکل په حیث د پیریدین حلقې په 2 او 3 موقعیتو باندې یوه بله حلقه وصل شوی وي نو لیکلئ شو(4):

"-b]pyridine"

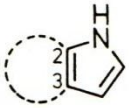


کومه حلقه چې د پیریدین حلقې سره تراکم کوی د هغې وصل شوی موقعیتونه د ممکن کوچنی اعدادو په واسطه ښودل کیږي د مثال په توګه که د Pyrrol دوهم او دریم کاربن د Pyridin د b اړیکې سره ونښلي نو لیکلی شو:

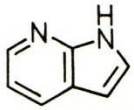
Pyrrolo[2,3-b]Pyridin



-b]pyridin

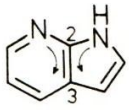


Pyrrolo[2,3-

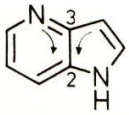


1*H*-Pyrrolo[2,3-b]pyridin

ددې لپاره چې ایزومیر د یوه او بله څخه توپیر شي نو ضروری ده چې د اساسی هیتروسیکل حروف او د وصل شوې حلقې اعداد یو ډول جهت ولري د مثال په توګه:



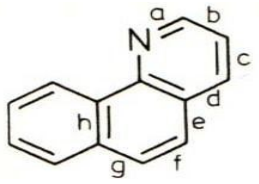
1*H*-Pyrrolo[2,3-b]pyridin



1*H*-Pyrrolo[3,2-b]pyridin

4.13. اساسی هیتروسیکل (Stammheterocyclus): اساسی هیتروسیکل په لاندې ډول انتخابیږي:

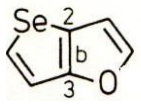
۱. د نایتروجن ممکن لوی هیتروسیکل د مثال په توګه:



Benzo[h]chinolin

لاکن د Pyrido[2,3-a]naphthalin نوم غلط دئ.

۲. که چیری نایتروجن موجود نه وي نو هغه هیتروسیکل د اساسی هیتروسیکل په توګه ښودل کیږي چې د درجه بندی (Prioritat) له لحاظه لوړ هیتروواتوم ولري د مثال په توګه:



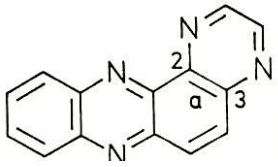
Selenopheno[3,2-b]furan

لاکن د Furo[3,2-b] selenophen نوم غلط دئ.

د مهمو هیتروواتومو درجه بندی (Prioritat) په لاندې ډول دئ:

O > S > Se > Te > N > P > As > Si > Ge > Sn

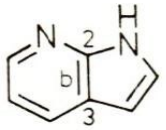
۳. هغه هیتروسیکل چې د زیاتو حلقو څخه متراکم شوی وي د مثال په توګه:



Pyrazino[2,3-a]phenazin

لاکن د Chinoxalino[5,6-b]chinoxalin نوم غلط دئ.

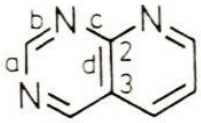
۴. هغه هیتروسیکل چې لوی حلقه ولري د مثال په توګه:



Pyrrolo[2,3-b]pyridin

لاکن د Pyrido[2,3-b]Pyrrol نوم غلط دئ.

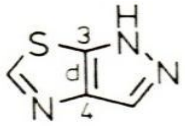
۵. هغه هیتروسیکل چې زیات شمیر هیتروا توموونه ولري د مثال په توګه:



Pyrido[2,3-d]pyrimidin

لاکن د Pyrimido[4,5-b]pyridin نوم غلط دئ.

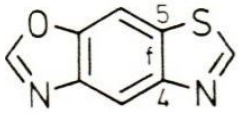
۶. هغه هیتروسیکل چې زیات شمیر مختلف هیتروا توموونه ولري د مثال په توګه



Pyrazolo[4,3-d]thiazol

لاکن د Thiazolo[5,4-c]Pyrazol نوم غلط دئ.

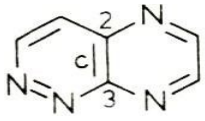
۷. هغه هیتروسیکل چې د prioritat له لحاظه زیات شمیر لوړ هیتروا توموونه ولري د مثال په توګه:



Thiazolo[4,5-f]benzoxazol

لاکن د Oxazolo[5,4-f]benzothiazol نوم غلط دئ.

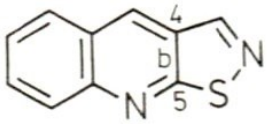
۸. که چیرې د دوو اساسي هیتروسیکل لویوالی، د هیتروا توموډول او شمیر یوشان وي نو پدې حالت کې هغه هیتروسیکل غوره ګڼل کیږي چې د هغې هیتروا توموونه کوچنی اعداد ونیسي د مثال په توګه:



Pyrazino[2,3-c]pyridazin

لاکن د Pyridazino[3,4-b]Pyrazin نوم غلط دئ.

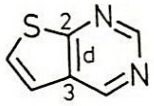
۹. که چیری د یوه مرکب د نومولو لپاره د اولی نه تر اتمي (1-8) قاعدې پوری انتخاب شې نو په دې حالت کې او له قاعده ددوهمې نه او دوهمه قاعده د دریمې نه او دغسې نور، غوره ګڼل کیږي د مثال په توګه:



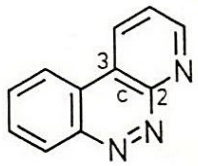
Isothiazolo[5,4-b]chinolin

لاکن د Chino[3,2-d]isothiazol نوم غلط دئ. دلومړئ قاعدی تطبیق د 5-7 قاعدو نه غوره ده.

۱۰. د ځینو متراکم شوو هیتروسیکل لپاره لنډ مختارې (پیشاوند) معمول دي لکه: Furo- د(Furano) پرځای، Thieno-، Imidazo-، Pyrido-، Pyrimido-، Chino-، Isochino- د مثال په توګه:

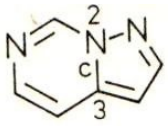


Thieno[2,3-d]pyrimidin



Pyrido[2,3-c]cinnolin

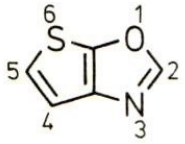
۱۱. د حلقو ترمنځ شریک هیتروا توم نه په دواړو حلقو پوری اړه لري د مثال په توګه:



Pyrazolo[2,3-c]pyrimidin

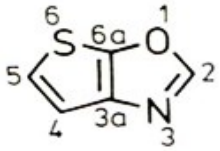
1.4.13. نمره وهنه :

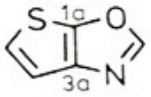
a. د دوهمې قاعدې له مخې هغه هیتروواتومونه چې لوړه Prioritat (لومړیتوب) لري، ممکن کوچنۍ عدد نیسي د مثال په توګه:



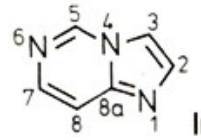
Thieno[3,2-d]oxazol

b. د دوو حلقو ترمنځ د کاربن شریکو اتوموته د همسایه اتوم نمره ورکول کیږي او د "a" حرف ورسره اضافه کیږي. ضروری ده چې د هیتروواتومو د Prioritat (لومړیتوب) قاعده مرعات شي او د اتومو نمره وهنه په همغه شان اجرا شي د مثال په توګه:

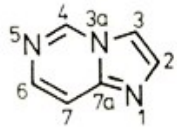


لاکن  غلط ده.

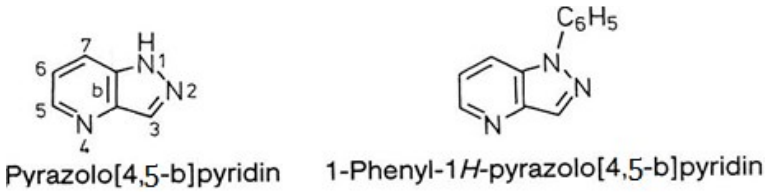
c. که د دوو حلقو ترمنځ هیتروواتومونه شریک وي نو نمره په مسلسل توګه وهل کیږي او د "a" حرف نه ورسره اضافه کیږي د مثال په توګه:



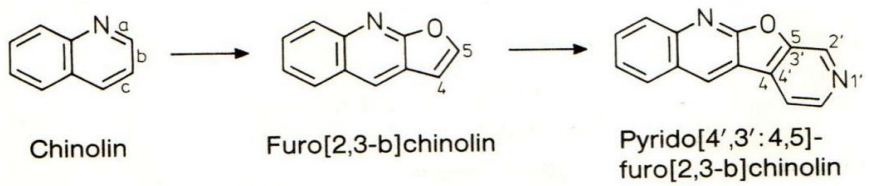
Imidazo[1,2-c]pyrimidin

لاکن د  نمره وهنه غلطه ده

d. د Pyrrol، Pyrazol او Imidazol د NH اتوموته کوچنۍ ممکن عدد ورکول کیږي د مثال په توګه:

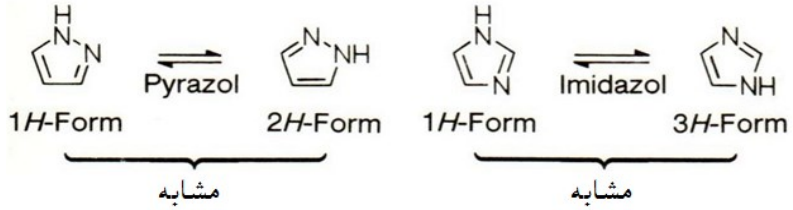


e. په دې چنده تراکم(کنډینزیشن) کې اظافی پیوست کوونکی اړیکې د زبر (خط) لکه ´1.´2... په شان نمره وهل کیږي د مثال په توګه:

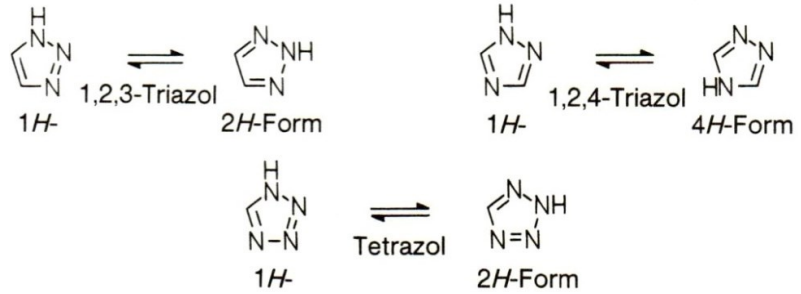


5.13. د هیتروارومـاتـو تـوتـومـیـری:

د پیرازول او ایمیدازول لپاره سره ورته د NH-توتومیری فورمولونه په لاندې ډول لیکلئ شو.



1,2,3-Triazol زیاتره د 2H-Form لیکن برخلاف د 1,2,4- ایزومیر او همدارنګه Tetrazol زیاتره د 1H-Form لري.



6.3 لـنډيـز :

هیتروارومات هغه سلسله اروماتیکي مرکباتو ته ویل کیږی چې د هغوی د حلقې په جوړښت کې یو او یا زیات هیترو اتومونه وجود ولري. زیاتره پنځه او شپږ ضلعی هیتروارومات د فورمول له لحاظه د Cyclopentadienid-Anion او بنزین څخه سرچینه اخلی. د Methin د کاربن پرځای زیاتره نایتروجن، اکسیجن او سلفر ځای نیسي. په سیستماتیکی ډول پنځه ضلعی هیتروارومات چې یو نایتروجن اویو بل هیتراتوم ولری د ازول (Azole) او شپږ ضلعی هیتروارومات چې یو نایتروجن او یو بل هیتراتوم ولری د ازین (Azine) په نوم یادیږي.

د یوه حلقه یې هیتروارومانو لپاره زیاتره معمولی نومونه (Trivialnamen) پکار وړل کیږی چې اکثره د دغه مرکباتو د طبیعی پیدایښت سره رابطه لري.

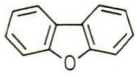
7.13. پوښتنې :

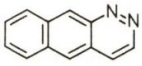
1. په عمومي توګه هیتروارومات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږي د مثالونو په واسطه یې توضیح کړی؟
2. ازول (Azole) څه ډول هیتروارومات ته ویل کیږي؟
3. زیاتره پنځه- او شپږ ضلعی هیتروارومات د فورمول له لحاظه د کومو مرکباتو څخه سرچینه اخلی؟
4. څه ډول هیتروارومات ازین (Azine) ګڼل کیږي؟
5. د لاندې سیستماتیکی نومونو لپاره اړوند ساختمانی فورمولونه ولیکئ:

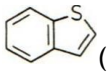
a) Isothiazol
b) 1,2,4-Thiadiazole
c) 1,4-Diazin
d) 1,2,3,4-Tetrazine

6. د لاندې ساختمانی فورمولو لپاره اړوند سیستماتیکی نومونه ولیکئ:

a) 

b) 

c) 

d) 

7. د 

ساختمانی فورمول صحیح نوم کوم دی؟

a) Pyrido[2,3-b]pyrrol
b) Pyrrolo[2,3-b]pyridine
c) Pyrido[2,3-d]Pyrimidin
d) Pyrido[3,2-b]Pyridin

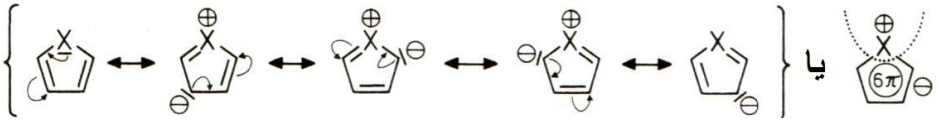
8. د پیرازول او ایمیدازول توتومیری فورمولونه ولیکی؟
9. د 1,2,3-Triazol توتومیری فورمولونه ولیکئ او زیاتره کوم فورم لري؟

څوارلسم فصل

پنځه ضلعي هيتروارومات

14. سريزه :

د پنځه ضلعي هيتروارومات لکه فوران، پيرول او تيوفين ساختمانی فورمولونه د Cyclopentadienid (Anion) په څير دي چې په هغې کې يو بيګانه اتوم X(X=O,NH,S) د Carbanion پرځاي راځي. دهيترو(بيګانه) اتوم جوړه ناپيلی الکترونونه د π-Elektronensextet يوه برخه ده او د حلقې په ميزوميری کې شريک دي چې سرحدي فورمولونه ئي په لاندې ډول دي (21):



په پنځه ضلعي هيتروارومات کې د هر يوه کاربن يو الکترون او د هيتروا توم دوه الکترونه د اروماتيکي پای- الکترونين زيکستيت په جوړولو کې برخه اخلي.دغه 6π الکترونونه د حلقې په پنځو اتومو باندي ويشل کيږي چې په نتيجه کې د هر کاربن د پای الکترونی کثافت د يوه څخه زيات دئ. له همدی کبله فوران، پيرول او تيوفين د π– الکترونو د غنی هيتروارومات څخه شميرل کيږی (π-excessive heteroaromatics).

1.14. د اړيکو اوږدوالی او ميزوميری انرژي:

د تيتراهيدرو مشتقاتو په مقايسه فوران، پيرول او تيوفين د C-X لنډی اړيکې لري. د کاربن او هيتروا توم ترمينځ رابطه قسماً د π- کرکتر لري چې د ميزوميری د سرحدي فورمولو څخه په ښه توګه څرګنديږي. د C-C اړيکو اوږدوالی. د بنزين په څير د دوه ګونو او يوه ګوني اړيکو

ترمنځ واقع ده. په لاندې جدول کې د پنځه ضلعی هیتروارواروماتو د اړیکو اوږدوالی او د میزومیری انرژي ښودل شوئ ده.

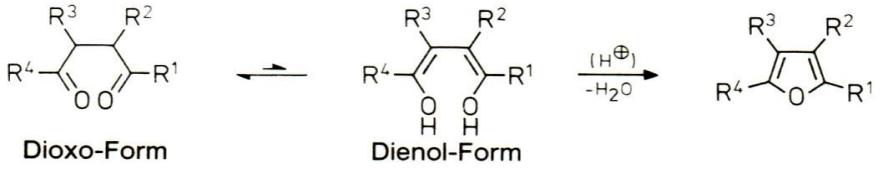
	د اړیکو اوږدوالی [nm]				د میزومیری انرژی KJ/mol
	X-C	C_2-C_3	C_3-C_4	$\frac{C_2\text{-}C_3}{C_3\text{-}C_4}$	
Tetrahydrofuran	0,143	0,154	0,154		-
Furan	0,136	0,136	0,143	0,951	71
Pyrrolidin	0,147	0,154	0,154		-
Pyrrol	0,138	0,137	0,143	0,958	92
Tetrahydrothiophen	0,182	0,154	0,154		-
Thiophen	0,171	0,137	0,142	0.964	126
Benzene		0,139		1,0	151

(1.14) جدول: د پنځه ضلعي هيتروارواروماتو د اړیکو اوږدوالی او میزومیری انرژي

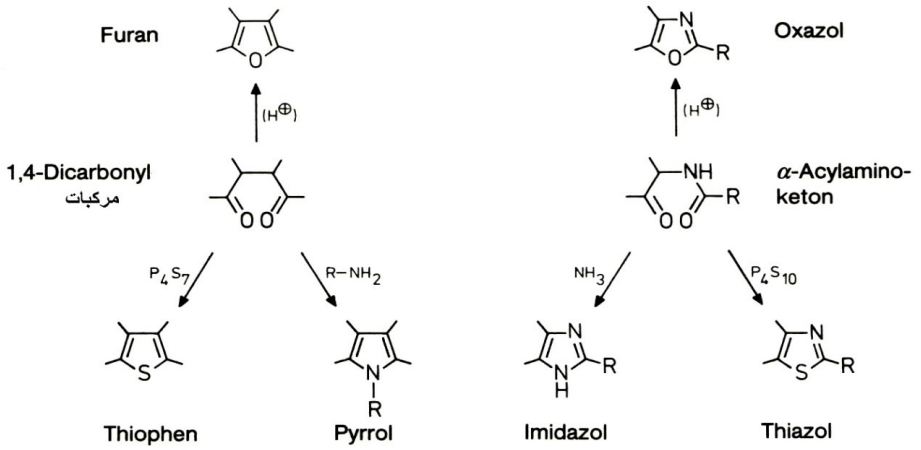
2.14. د پنځه ضلعي هيتروارواروماتو د استحصال عمومي طريقې

1.2.14. د هيتروارواروماتو استحصال د **1,4-** دای کربونيل مرکباتو څخه:

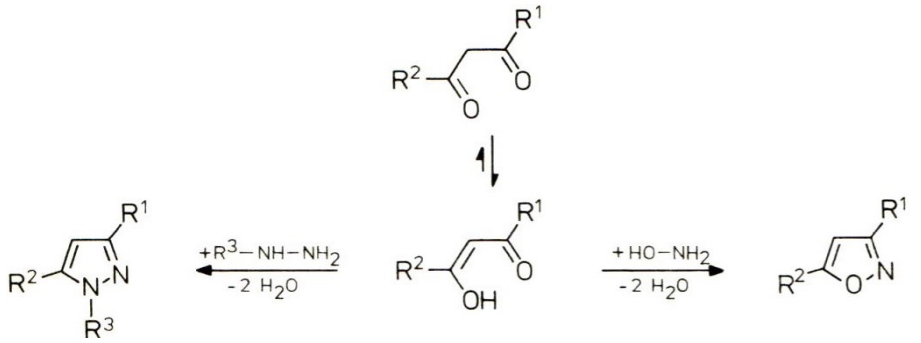
د 1,4-Dicarbonyl- مرکباتو د سیکلو کندینزیشن څخه د تیزابي کتلست په موجودیت کې د فوران مشتقات حاصلیږي(Paal-Knorr-Synthese).



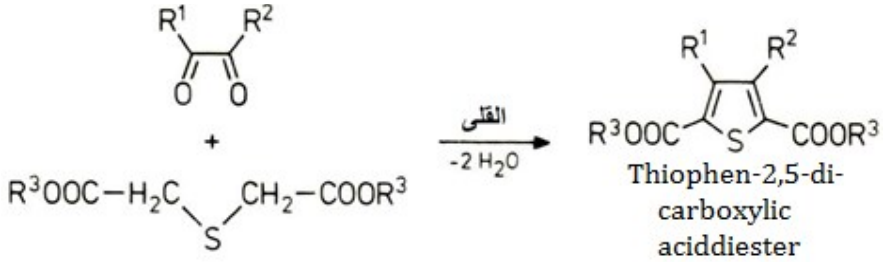
د 1,4 د دای کربونیل مرکباتو څخه د امونیاک او یا اولي امین په موجودیت کې پیرول او د P_4S_7 تیترافوسفورهیپتاسلفید سره تیوفین لاس ته راځي. د حلقې جوړولو دغه پرنسیب په α-Acylaminoketone باندې هم تطبیق کیدلی شی د مثال په توګه:



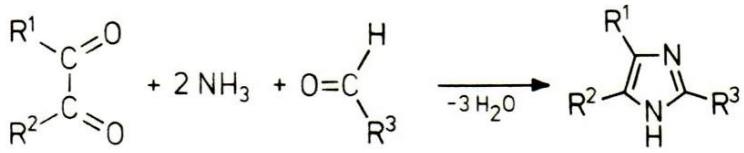
2.2.14. د 1,3- د دای کربونیل مرکباتو Heterocyclisation:
د 1,2-Azole لکه Pyrazole او Isoxazole د 1,3- دای کیتون د Enol-Form څخه د هیدرازین او هیدروکسیل امین سره حاصلیږي.



3.2.14. د 1,2- دای کربونیل مرکباتو Heterocyclisation:
د Hinsberg د طریقی له مخې تیوفین د 1,2- دای کربونیل مرکباتو او 3-Thiaglutaricaciddiester څخه لاس ته راځي.

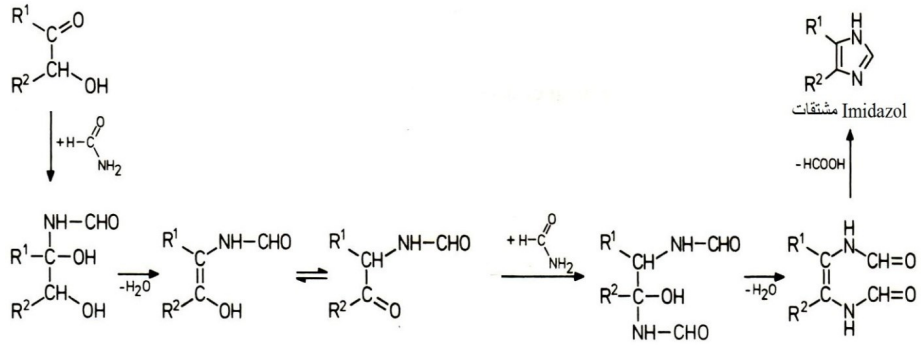


د 1,2- دای کربونیل مرکباتو د سیکلو کندینزیشن څخه د امونیاک او الدیهید سره Imidazole حاصلیږي (Radziszewski-Synthese).



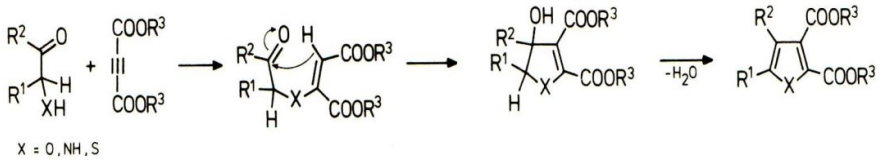
4.2.14. د **Acyloin** د هیتروسیکلیزیشن څخه:

د 1,2- دای کیتون پرځای α– هیدروکسی کیتون (Acyloin) د Brederek د طریقی له مخې د فورم امید سره په ښه محاصله Imidazole جوړوي.



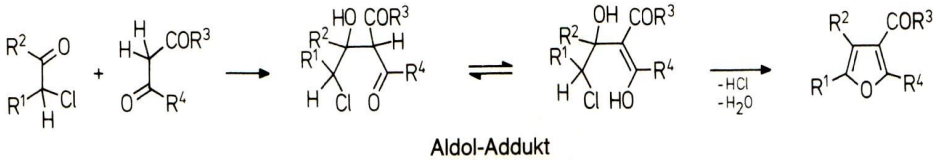
5.2.14. د **Acetylendicarboxylicaciddiestern** هيتروسيکليزيشن:

فوران، پيرول او تيوفين د Michael د جمعی تعامل له مخې د الفا-هيدروکسی-، الفا-امينو- او الفا- ميرکپتو کربونيل مرکباتو او د اسيتلين دای کربوکسيليک اسيد دای ايستر سره او ورپسی د سيکلو کنديزيشن په واسطه حاصليږي.

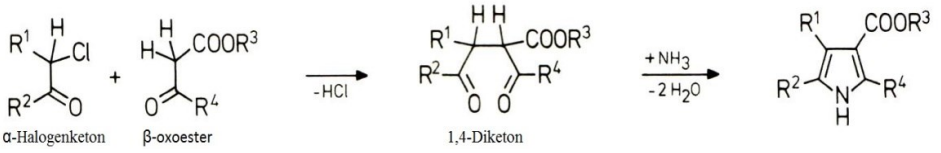


6.2.14. د الفا- هلوجن کيتون د هيتروسکليزيشن څخه:

د Feist-Benary د طريقی له مخې د α– هلوجن کيتون او 1,3- دای کربونيل مرکب څخه لومړی د الډول محاصله (Aldol-Addukt) مينځ ته راځي چې د هايدروجن کلوراید او اوبو جدا کولو وروسته فوران حاصليږي.

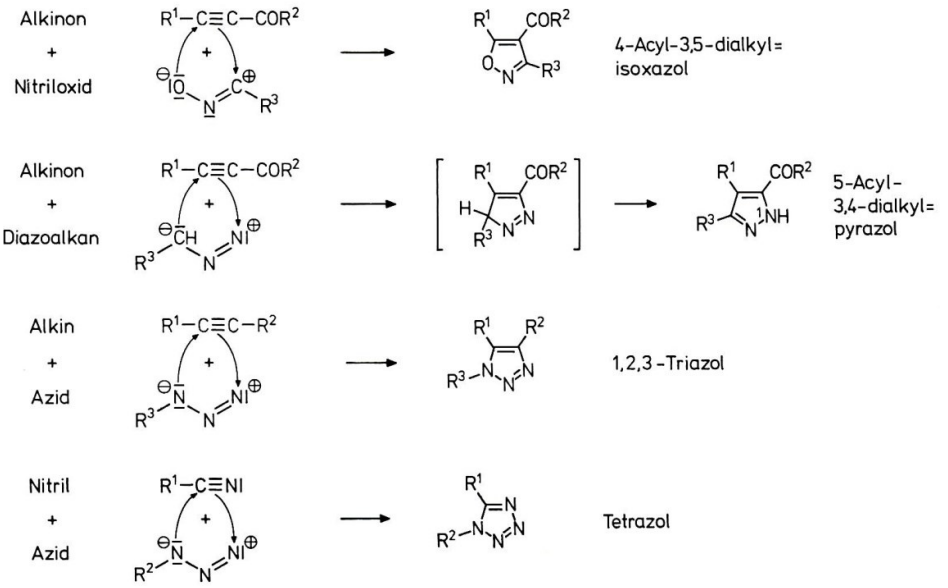


د Hantzsch د طريقی له مخې لومړی د α- هلوجن کيتون او β-Oxoester څخه 1,4- دای کيتون جوړيږي چې د امونياک سره د سيکلوکنديزيشن وروسته پيرول لاس ته راځي.



7.2.14. (1,3-Dipolare Cycloaddition)

په عمومي ډول د Azole هيتروارومات د 1,3- دای پولار حلقوی جمعي تعامل په واسطه استحصاليږي. پدې تعامل کې داسيتلين يا نيتريل څخه د Dipolarophile او د نيتريل اکسيد ، دای ازوالکان او همدارنګه دازيد څخه د 1,3-Dipole په توګه کار اخيستل کيږي د مثال په ډول:



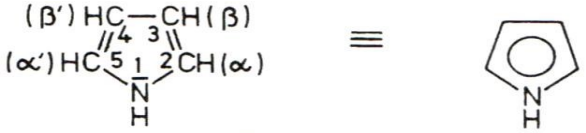
3.14. پنځه ضلعی هيتروارومات د يوه بيګانه اتوم سره :

1.3.14. پيرول **(Pyrrol) :**

د پنځه ضلعی هيتروارومات له جملی څخه د پيرول ځينی مشتقات د ډيری دلچسپی وړ دي داځکه چې پيرول د اساسی مرکب په توګه په وينه ، Gallenfarbstoffe ، د پانی په شنه کې، ويټامين B12 ، الکالوئيد Alkaloiden، Eiweiss، Nucleic acid او انزايم کې وجود لري.

پيرول (Azol) اولين وار Runge په 1834 کال کې د ډبرو دسکرو په قير کې ثبوت کړل چې وروسته اندرزون (Anderson) هم د هډوکو په تيلو کې پيدا کړل.

د پيرول بخار د مالګی په تيزابو لنده (مرطوب) د ناختر لرګی ته سور رنګ ورکوي چې له همدغه تشخيصی تعامل څخه هم د پيرول نام اخيستل شوی ده (سوراور=Pyrros)

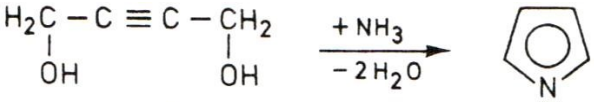


Pyrrol

په ځينو قديمي ليترا تور کې دوهم او پنځم موقعيتونه د **α** او **ά**، دريم او څلورم موقعيتونه په **β** او **β′** نښودل شوی دي.

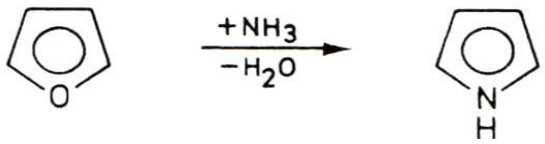
1.1.3.14. دپيرول استحصال:

1- پيرول د 2-Butin-1,4-diol او امونيا د ګرمولو څخه د فشار لاندې لاس ته راوړل کيږي.

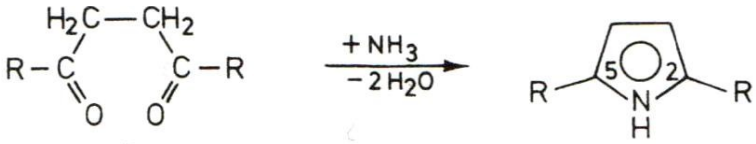


2-Butin-1,4-diol

2- په تخنيک کې پيرول د فوران او امونيا څخه حاصليږي.



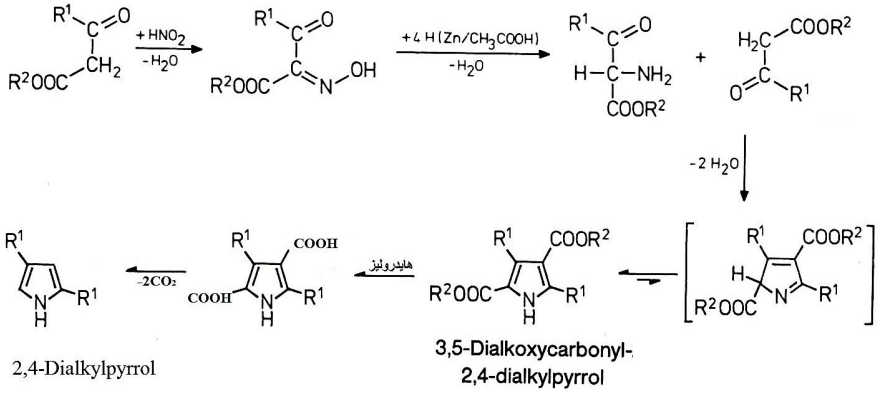
3- Paal-knorr-synthese: ددې طريقې له مخې د 1,4-Diketon او امونيا د ګرمولو څخه د 2,5-Dialkyl- او يا 2,5-Diarylpyrrol حاصليږي.



1,4-Diketon

که د امونيا پر ځای اولي امين استعمال شي نو N–تعويضي پيرول لاس ته راځي.

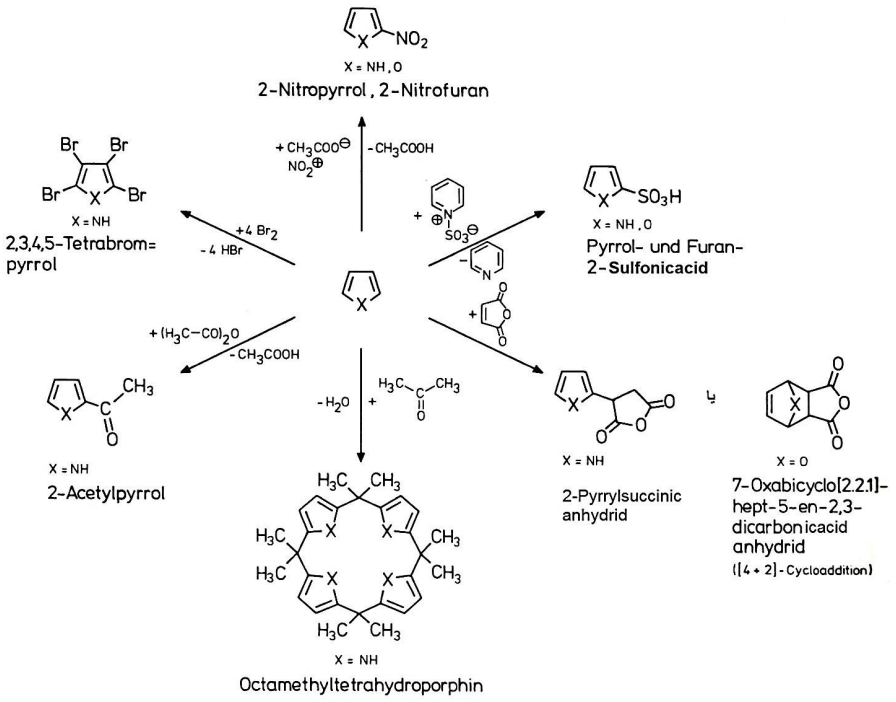
4- د پيرول استحصال د Knorr د طريقې له مخې: ددې طريقې په اساس پيرول د β-oxoester او α–امينو کربونيل مرکباتو د سيکلوکنديزيشن څخه لاس ته راوړل کيږي. د α- امينو کربونيل مرکبات د تعامل په جريان کې د β-oxoester څخه حاصليږي(24).



د القلی هايدرولايز او دي کربوکسيليشن په واسطه د دای ايستر (Diester) څخه 2,4-Dialkylpyrrol لاس ته راځي.

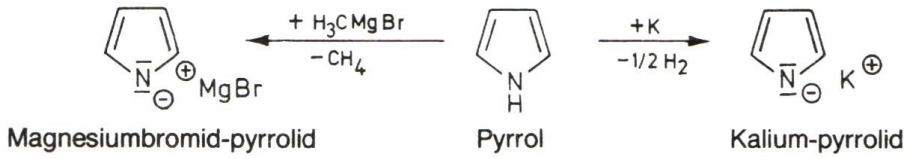
2.1.3.14. د پيرول خواص: تازه تقطير شوی پيرول يوه بی رنګه مايع ده چې په 131°C کې په ايشيدو راځي. پيرول ضعيف قلوی حاصيت لری(Pka=-3,8) دا ځکه چې د نايتروجن د اتوم جوړه ناپيلی الکترونونه د اروماتيکي سيستم د پی الکترونو په sextet کې شريک دي او پروتون وربانديز نشی نصب کيدلی. د معدنی تيزابو پروتون زياتره د پيرول د الفا پر کاربن نصب کيږي او Pyrrolium-Kation توليديږي. ددغه کتيون په واسطه پيرول پوليميريزشن کيږي او د پيرول صمغ (ګند) (Pyrrolrot) حاصليږي. څرنګه چې الکتروني کثافت د پيرول د کاربن پراتومو بالخصوص د Cα پر اتومو زيات دئ نو کيداي شی چې الکتروفيلي تعويضي تعاملات پر پيرول اجراشی. د پيرول د هلوجنيشن څخه د سلفوريل کلورايد په واسطه په ايترو کې اويا د برومين سره په بی اوبو اسيتک اسيد کې په ډيره چټکئ 2,3,4,5-Tetrahalogen-Pyrrol حاصليږي. د پيرول د نايتريشن څخه د نبوری تيزابو او بی اوبو اسيتک اسيد (اسيتيل نيترات) سره د تودوخي په 5°C کې

2-Nitro-Pyrrol لاس ته راځي. د نايتريشن په خير د پيرول د سلفونيشن څخه د پيريدين-so_3 کامپلکس په واسطه د تودوخې په 90°C کې Pyrrolsulfonic acid -2 جوړيږي. د فريدل کرفت د کتلست څخه بې غير د اسيت انهايدراید سره پيرول د C_2 په موقعيت کې اسيتليشن کيږي. حتی د ضعيفو الکتروفيلو لکه اسيتون او د کربونيل نوره مرکبات د پيرول سره تعويضي تعامل ترسره کوي. د اسيتون سره يو حلقوی مرکب Octamethyltetrahydroporphin او د مالیک انهايدراید Maleic anhydrid سره 2-Pyrrylsuccinic anhydride جوړوي.



پيرول د ضعيفو تيزابو په خير هم عمل کولی. شی چې تيزابيت ئې اسيتلين ته ورته دي. که پيرول د فلزی پتاشيم سره د n-Heptan په محلل کې ګرم شي نو ثابت Kalium- Pyrrolid حاصليږي. په مشابه ډول ليتيم پيرولید يا سوډيم پيرولید د پيرول د ګرمولو

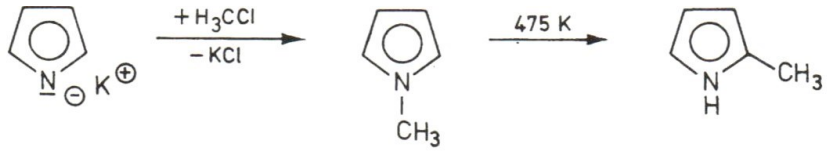
څخه د لیتیم یا سوډیم هیدرید سره په تیتراهیدروفوران کې لاس ته راوړل کیږي. پیرول د الکایل مګنیزیم هلوجنید سره د مالګې په څیر د ګریګنارد مرکبات جوړوي د مثال په توګه:



Magnesiumbromid-pyrrolid Pyrrol Kalium-pyrrolid

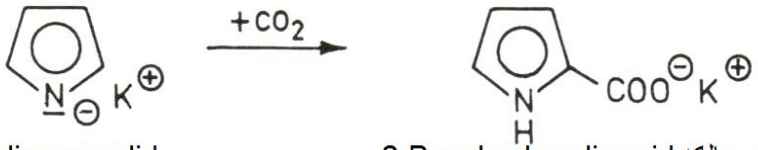
د پیرول په Anion کې د Pyrrolium-Kation پر خلاف د پی الکترونو د Sextett حالت ساتل کیږي.

پتاشیم پیرولید د تودوخې نږدې 60°C کې د الکایل هلوجنید سره تعامل کوی او N– الکایل پیرول حاصلیږي چې د تودوخې په لوړه درجه 200°C کې په 2-Alkyl-pyrrol بدلیږي د مثال په ډول:



Kaliumpyrrolid 1-Methyl-pyrrol 2-Methyl-pyrrol

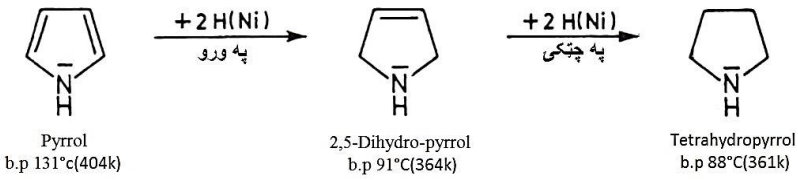
د پتاشیم پیرولید او کاربن دای اکسید څخه د 2-Pyrrolcarboxylic acid د پتاشیم مالګه حاصلیږي(Kolbe-schmitt-synthese).



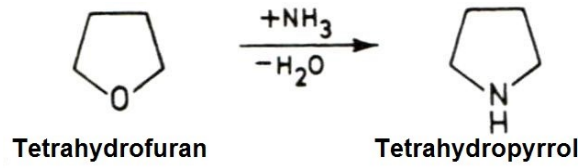
Kaliumpyrrolid د پتاشیم مالګه 2-Pyrrolcarboxylic acid

پیرول د اروماتیکې کرکټر له سببه په ورو ارجاع کیږي. که پیرول د جست د وړو زرو او بی اوبو اسیتک اسید سره ارجاع کړو نو 2,5-Dihydro-pyrrol حاصلیږي. د پیرول د

کتلستی هایدروجنیشن څخه لومړی 2,5-Dihydro-pyrrol او وروسته تیتراهایدرو پیرول (Pyrrolidin) Tetrahydropyrrol لاس ته راځي.



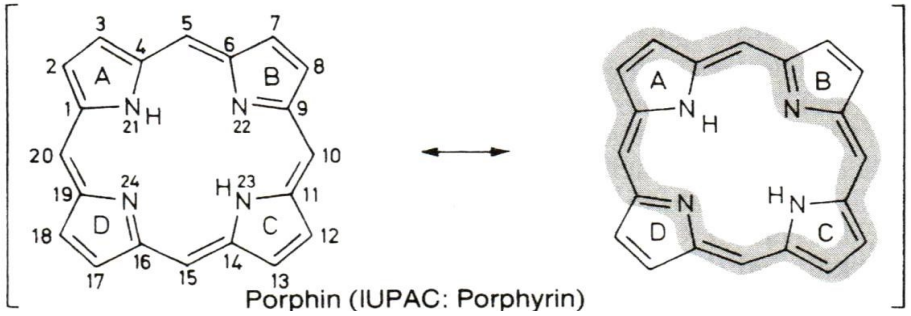
په ساده ډول تیترا هایدروپیرول د تیترا هایدرو فوران او امونیا څخه لاس ته راوړل کیږي.



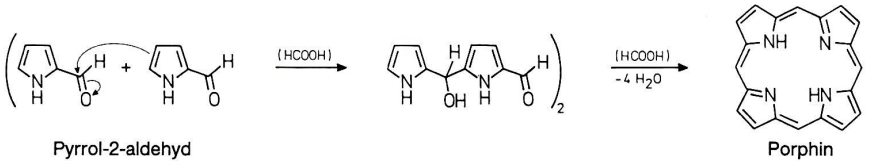
3.1.3.14. د پورفین رنګه مواد:

د ویني رنګه مواد، د پانړو شنه او ویټامین B12 ددغه مهم او طبیعی رنګه موادو پورفین له جملې څخه شمیرل کیږي.

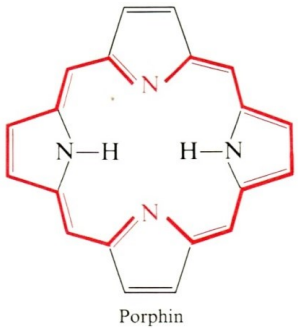
د Porphin د رنګه موادو اساس 16 ضلعی د میزومیری په واسطه ثابت حلقوی سیستم پورفین C20 H14 N4 د Chromophor په توګه جوړوي چې په هغې کې د پیرول څلور حلقې د څلورو (=CH-) Methin پلو (ګروپو) په واسطه د یوه او بل سره ترلی دي(1).



Porphin د IUPAC د نوم اینبودنې د سیستم پر اساس Porphyrin نومیږي.
پورفین د H.Fischer د طریقې له مخې د څلورو مالیکولو Pyrrol-2-aldehyd د ګرمولو څخه د میږي د تیزابو (فورمیک اسید HCOOH) سره لاس ته راوړل کیږي. پورفین تورنګي سری پانې جوړوی چې د 360°C د پاسه تجزیه کیږي. د پورفین او د هغه د مشتقاتو په حلقوی سیستم کې د دوه ګونو اړیکو ګنجوګیشن ددغه مرکباتو د تیز رنګ سبب ګرځي.



پورفین یوکنجوګیرت 18π- الکتروني سیستم لري چې د Hueckel د (4n+2) قاعده وربانديې تطبیق کیږي او له همدې سببه یو اروماتیکي حلقوی سیستم دئ.

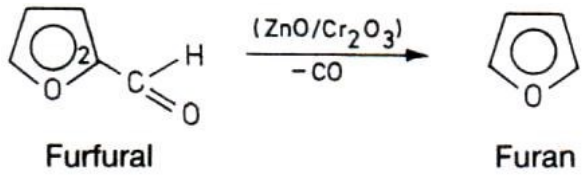


2.3.14. فوران **(Furan)**
Furan (Oxol) د پیرول په څیر د پنځه ضلعي هیتروسیکل له جملې څخه چې د اکسیجن یو اتوم ولري شمیرل کیږي.

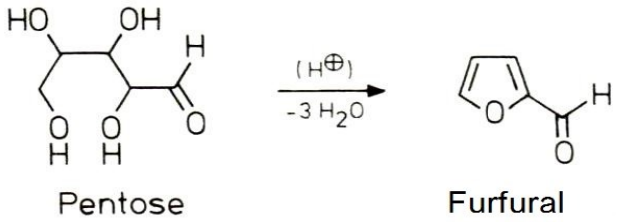


1.2.3.14. د فوران استحصال:

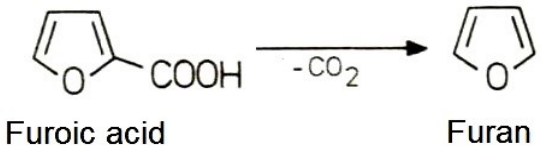
1. فوران په تخنيک کې د Furan-2-aldehyd (Furfural) څخه د کاربن مونواکسيد په جداکولو سره د تودوخې په 40°C کې د جست اکسيد او کروم اکسيد په موجودیت کې لاس ته راوړل کيږي.



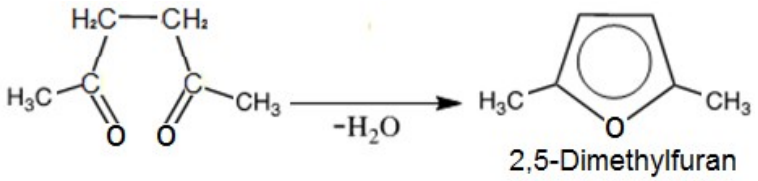
فورفورال په زياته اندازه په تخنيک کې د Pentosen څخه د اوبو د جدا کولو په واسطه د تيزابي کتلست په موجودیت کې حاصليږي د مثال په توګه د نشايستی(لاتين:furfur) د تقطير څخه د نريو ګوګړو تيزابو سره.



2. د Furoic acid (Furan-2-carboxylic acid) ددي کربوکسيليشن څخه د تودوخې په 200°C کې:

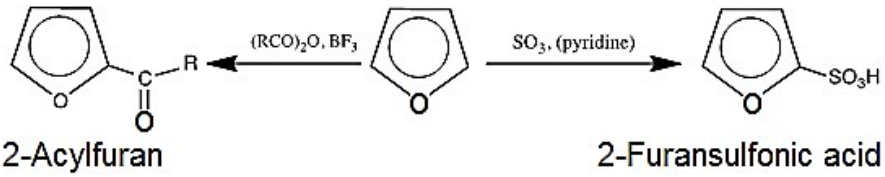


3. د Paal-knorr سنتيز: د فوران مشتقات زياتره د 1,4-Diketo مرکباتو د ګرمولو څخه د اوبو جذب کوونکو موادولکه د جست کلوراید او یا فاسفورپنتااکسید په موجودیت کې لاس ته راوړل کیږی د مثال په توګه:

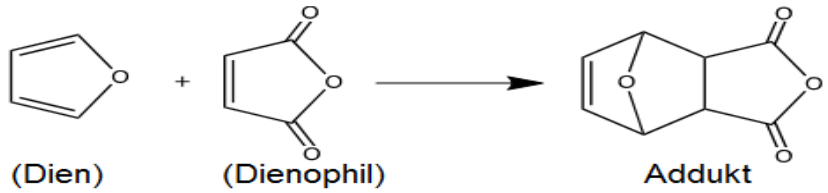


2.2.3.14. د فوران خواص: فوران د کلوروفارم په څیر بوی ورکونکي، د هوا اوالقلی په مقابل کې ثابته مایع ده چې په 32°C کې په ایشیدو راځی او بخار ئې د مالګې په تیزابو لانده د ناختر لرګي(چوب سروه) ته شین رنګ ورکوي. د تیزابو سره پولیمیریزشن کیږی او غیر منحل تور کنډ(صمغ) جوړوي.

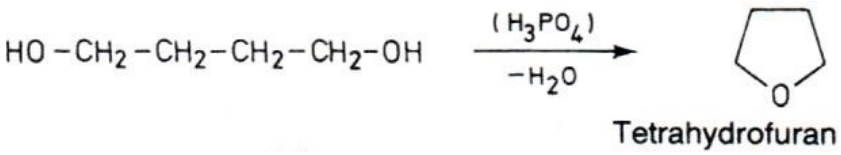
فوران د π– الکترونو د غني هیتروارومانو په توګه په اسانۍ الکتروفیلي تعویضي تعاملات ترسره کوي د مثال په ډول د اسیدانهایدرید سره د بورتری فلوراید په موجودیت کې د فریدل-کرفت اسیلیشن په واسطه 2-Acyl-furan جوړوي. همدارنګه د فوران او $Pyridin/SO_3$ څخه 2-Furansulfonic acid حاصلیږي.



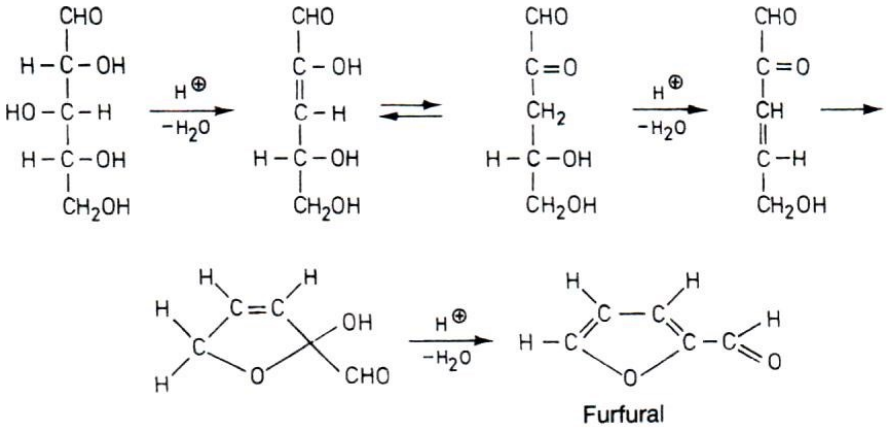
فوران د Dien او Maleic anhydride دDienophil په توګه دا لاندې Diels-Alder-Addukt جوړوي.



تيتراهايدروفوران Tetrahydrofuran (THF,Oxolan) د فوران د کتلستی هايدروجنيشن او يا د 1,4-Butandiol ددي هيدراتيزيشن څخه لاس ته راځی. تيتراهايدروفوران يوه ذهری مايع ده چې د ايشيدو ټکی ئي b.p=65°C ده او د حلقوی ايتر په توګه د دای ايتايل ايتر پرځای د محلل په توګه استعماليږي. په تخنيک کې تيتراهايدروفوران د 1,4-Butandiol څخه د فاسفور تيزابو په موجوديت کې حاصليږي.



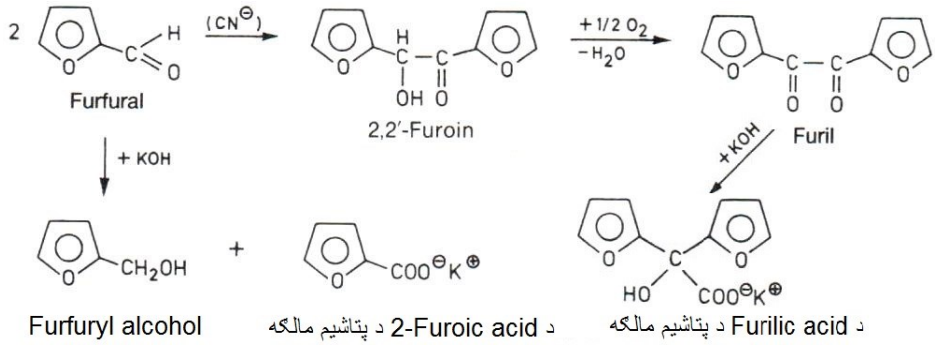
3.2.3.14. د فوران مهم مشتقات: د فوران د ډيرو مهمو مشتقاتو څخه Furfural (Furan-2-aldehyd) ده چې اولين وار په کال 1831 کې Dobereiner د نشايستی (لاتين:furfur) د تقطير څخه د نريو ګوګړو تيزابو سره لاس ته راوړ چې د تعامل ميخانکيت ئي په لاندې ډول دئ.



فورفورال يوه بی رنګه مايع ده چې د ايشيدو ټکه يې 162°C دئ او په هوا کې په چټکۍ نصواری رنګ نيسي.

فورفورال په کيمياوی خواصو کې بنزالديهايد ته ورته دئ د مثال په توګه د فورفورال څخه د کنيزارو (cannizzaro) تعامل په واسطه د پتاشيم هايدرواکسايد د الکولي محلول سره Furfuryl-2-alcohol او د Furan-2-carboxylic acid د پتاشيم مالګه جوړيږي. د 2-Furylmethyl- بقيه د Furfuryl-group په څير بنودل کيږي.

د بنزوين جمعي تعامل (Benzoinaddition) په څير فورفورال د سيانيدانيون سره په 2,2-Furoin بدليږي چې په اسانۍ په Furil اکسيدی کيږي. دغه د Benzilic acid Rearrangement په شان پتاشيم هايدرواکسايد سره په Furilic acid اوړي.



3.3.14. تيوفين **(Thiophen)**

تيوفين، C_4H_4S د سلفر د هيتروسيکل د مرکباتو څخه دئ چې فوران ته ډير ورته دئ او نږدې 0.15٪ همیشه د بنزين په قير کې او همدا رنګه په ځمکنۍ تيلو کې پيدا کيږي. تيوفين د بنزين په شان اروماتيکي کرکتر لري چې له همدې کبله په فزيکي او کيمياوي خواصو کې هم بنزين ته ورته دئ.

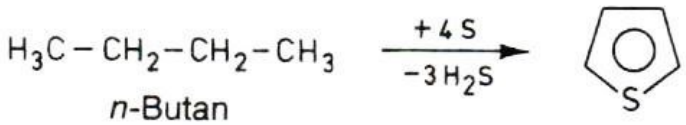


Thiophen

ددې لپاره چې تيوفين د بنزين څخه جدا کړو نو د بنزين قير د کم مقدار ټينګو ګوګړو تيزابو سره شورول کيږي. تيوفين په چټکۍ سلفونيشن کيږي او تيوفين-2-سلفونيک اسيد جوړيږي چې د ګوګړو په تيزابو کې حل دي.

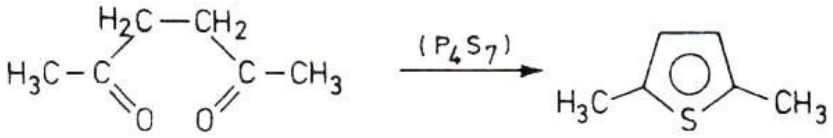
1.3.3.14. د تيوفين استحصال:

1. تيوفين په تخنيک کې د n-Butan او سلفر څخه د تودوخې په (830K) 560°C کې لاس ته راوړل کيږي.



n-Butan

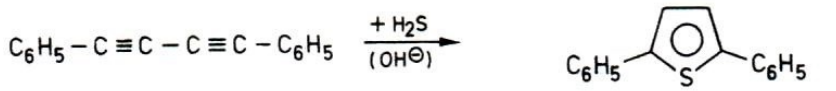
2. د تيوفين مشتقات د 1,4-Dialdehyd او يا د 1,4-Diketon او تيترا فاسفورهيپتاسلفيد د ګرمولو څخه حاصليږي د مثال په توګه:



Acetonylaceton

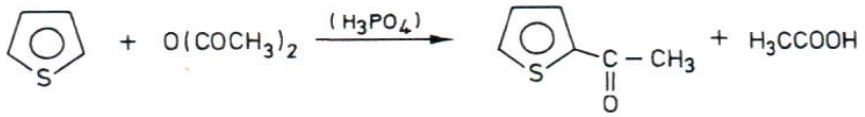
2,5-Dimethyl-thiophen **b.p.**136 °C

3. 2,5-Diphenyl-thiophen کيدای شي د 1,4-Diphenyl-butadiin د الکولی محلول څخه د H_2S سره د تودوخې په 50-60°C کې حاصل شي.



Diphenyl-butadiin 2,5-Diphenyl-thiophen (m.p 152 °C)

2.3.3.14. د تيوفين خواص: تيوفين يوه بی رنګه، د اوبو سره نه مخلوط کيدونکی مايع ده چې د تودوخې په 84°C کې په ايشيدو راځي. د تيوفين اروماتيکي کرکتر ددي څخه په ښه توګه څرګنديږی چې په تيوفين باندې الکتروفيلي تعويضي تعاملات د بنزين په پرتله په اسانۍ اجرا کيږي. د الکترونی کثافت له سببه لومړی د دوهم او پنځم موقعيت هايدروجنونه د يوی معوضی سره عوض کيږي او ورپسی دريم او څلورم موقعيت د هلوجنيشن، نايتريشن او سلفونيشن ترڅنګ د تيوفين د فريدل-کرفت اسيليشن د اسيد انهايدريد (يا اسيدکلورايد) سره د فوسفورتيزابو يا SnCl4 په موجوديت کې ترسره کيږی د مثال په ډول:



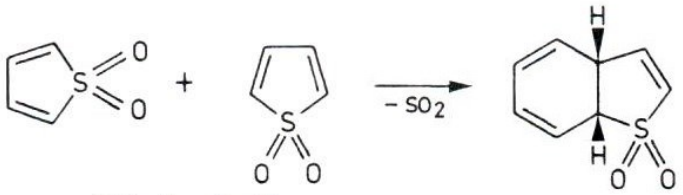
Thiophen 2-Acetyl-thiophen

د Birch-Reduktion په واسطه تيوفين د سوډيم او مايع امونيا سره د ميتانولو په موجوديت کې په 2,3-Dihydrothiophen او 2,5-Dihydrothiophen باندې او د کتلستی هايدروجنيشن په واسطه په Thiolan (Tetrahydrothiophen يا Thiophan) باندې بدليږي. په کتلستی هايدروجنيشن کې د کتلست (pd) زيات مقدار ضروری ده.



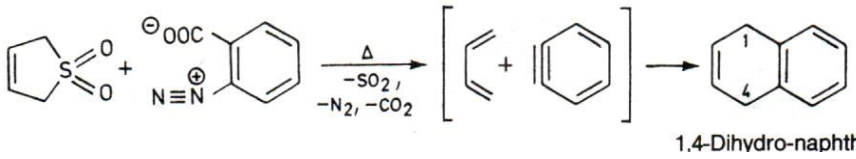
2,3-Dihydro-thiophen 2,5-Dihydro-thiophen Thiolan

تيوفين په عادي شرايطو کې د Diels-Alder جمعي تعامل نه اجرا کوي، لاکن تيوفين داى اکسيد (Thiophendioxid) هم د Dien او هم د Dienophil په توګه تعامل کوي او د So_2 د جدا کيدو وروسته لاندې محاصله لاس ته راځي.



Thiophendioxid

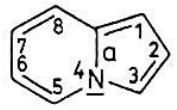
که چيرى Benzenediazonium-2-carboxylat د 2,5-Dihydro-thiophendioxid سره تعامل ورکړل شي نو لومړئ د حرارتي تجزيې (Thermolyse) په واسطه Butadien او Dehydrobenzene جوړيږي چې د هغوى د Diels-Alder د جمعي تعامل څخه 1,4-Dihydro-naphthalin حاصليږي.



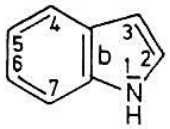
1,4-Dihydro-naphthalin

4.14. د بنزين متراکم شوى حلقي د پيرول، فوران او تيوفين **ګروپو** سره:

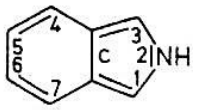
د بنزين حلقه د پيرول،فوران او تيوفين سره په نظرى توګه په دري ډوله يوځاى (تراکم) کيدلى شي. د هيتروسکليک پنځه ضلعي حلقه کيداى شي د (a)1,2، (b)2,3، اويا د (c)3,4 طرف نه د بنزين حلقي سره وصل شي.د مثال په توګه د پيرول او بنزين حلقي د تراکم څخه لاندې دري ساختمانى ايزومير په نظرى توګه جوړيدلى شي چې د هغې له جملي څخه اندول ډيرمهم شميرل کيږي.



Indolizin
Pyrrolo[1,2-a]pyridin

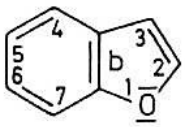


Indol
Benzo[b]pyrrol

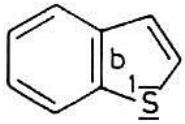


Isoindol
Benzo[c]pyrrol

دا اندول په څير د فوران او تيوفين څخه هم لاندې دوه حلقوی سيستمونه جوړيږي چې مروج نامونه لري:



Cumaron
Benzo[b]furan



Thionaphthen
Benzo[b]thiophen

د Benzo[b]-heterocyclen په مرکباتو کې په عمومي توګه د اعدادو شميرنه د هيترو اتوم څخه شروع کيږی، لومړی پنځه ضلعی او ورپسی شپږ ضلعی حلقه شميرل کيږی. د نوم اينښودنې په پخوانی سيستم کې دوهم او دريم موقعيتونه الفا (α) او بيتا (β) ښودل کيږي. په ايزومير حلقوي سيستمو کې چې په هغې کې هيترو اتوم په دوهم موقعيت کې واقع وي او يا ددوارو حلقو ترمنځ شريک وی، د هغوی شميرنه د پاس په شان کيږي.

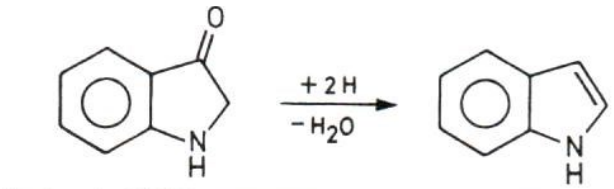
1.4.14. د انـدول ګروپ **(Indolgroup) :**

د اندول کيميا د پرمختګ اساس د انديګو Indigo بوټي جوړوی چې په هغې کې β-Glucosid indicant وجود لری چې د تيزابي هايدرولايز او يا انزايم په واسطه په ګلوکوز (Glucose) او اندوکسيل (indoxyl) باندې جدا کيږي.

د اندول لږ مقدار دډبرو سکارو په قيرا د همدارنګه د ياسيمين ګل او نارنج په تيلو کې پيدا کيږي.

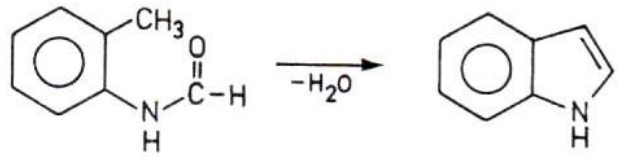
1.1.4.14. استحصال :

1. اندول د اندوکسیل د ارجاع څخه د جست پوډرو او القلی په واسطه حاصلیږي.



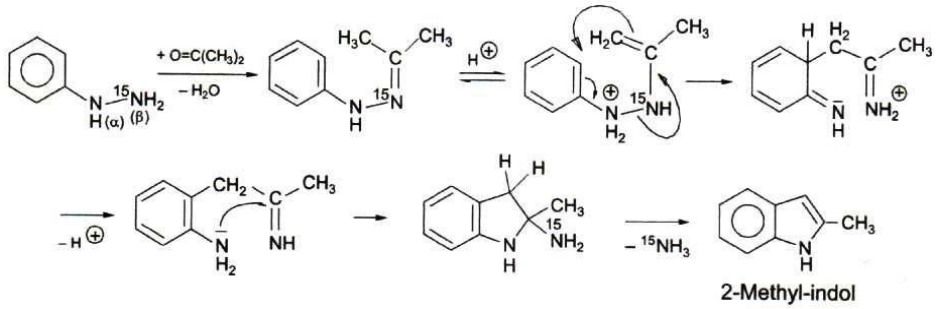
Indoxyl, 3(2*H*)-Indolon Indol

2. د Madelung-synthese: که چیری د نایتروجن په اتموسفیر او د تودوخې په 350-360°C کې 2-Methylformanilid د Kalium-tert-butylat سره یو ځای شی نو اینترا مالیکولار Intramoleculer حلقه ټړل کیږي او اندول (79٪) لاس ته راځي.



2′-Methylformanilid Indol

3. Fischers-indole-synthese: دغه طریقه د اندول مشتقاتو د استحصال لپاره استعمالیږي. ددې میتود پر اساس فینیل هیدرازون چې د فینیل هیدرازین او کیتون څخه جوړیږي، د جست کلورایډ (H_2SO4 اویا BF_3) سره د تراکم کوونکی مادي په توګه د سانتي ګراد تر 180° درجو پورې تودوخه ورکول کیږي. لومړی Diaza-Cope-Rearrangement ترسره کیږي او ورپسې د امونیا د جداکیدو وروسته د اندول حلقه جوړیږي. د ^{15}N ایزوتوپ د نشاني کولو په واسطه ثبوت شوی ده چې په جدا شوی امونیا کې دهیدرازین بیتا نایتروجن (β-نایتروجن) برخه لري. د تعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ:



په ورته توګه د Acetaldehyd-phenylhydrazon څخه اندول او د Propionaldehyd-phenylhydrazon څخه د 3-Methyl-indole (skatol) مرکب لاس ته راځي.

2.1.4.14. د اندول خواص: اندول د بې رنګه پاڼو په شان کرستل کیږي، د ویلی کیدو ټکه ئی 53°C دئ او ضعیف قلوی خواص لري. د تیزابو سره کومه مالګه نه جوړوی لاکن په ګرمي کې د هغې د پولی میریزیشن څخه ژاولنه ماده لاس ته راځي. د بلی خوا د Imino ګروپ د هایدروجن دالقلی فلزاتو په واسطه عوض کیږی او مالګه جوړوي. اندول د Enamin په توګه په الکترفیلی تعویضي تعاملاتو کې عمل کوی او معوضه په دریم موقعیت کې نصب کیږي. د اندول په مرکب کې د بنزین حلقه د پیرول حلقې په پرتله غیرفعاله ده، له همدې سببه کله چې د پیرول حلقې فعال موقعیتونه ډک شي نو د هغې وروسته تعویض د بنزین په حلقه کې اجرا کیږي.

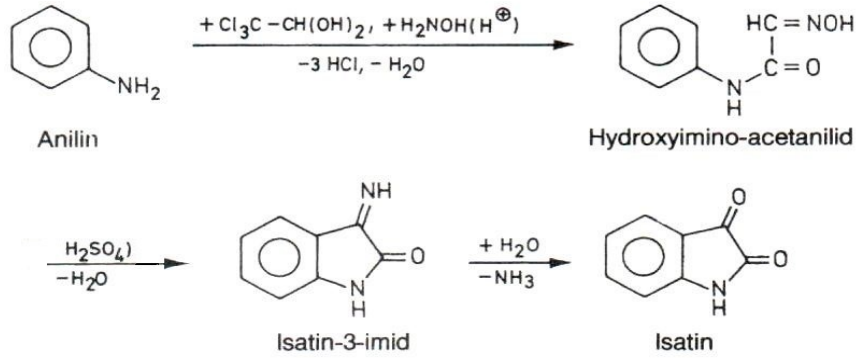
2.1.4.14. [3(2H)-Indolon]Indoxyl :

اندوکسیل منشورډوله زیړرنګي کرستلونه جوړوی چې د سانتي ګراد په 85° درجو کې ویلی کیږي. اندوکسیل په القلی چاپیریال کې د هوا اکسیجن په واسطه په اسانۍ په اندیګو (Indigo) اکسیدی کیږی، له همدې سببه کله چې اندیګو په صنعت کې لاس ته راوړي د منځنی مرکب په توګه اندوکسیل منځ ته راځي.

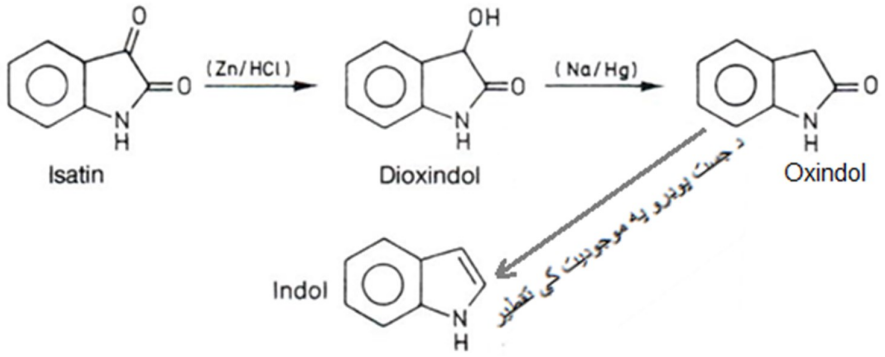


د شپکتروسکوپی تحقیقاتو څخه څرګنديږي چې اندوکسيل په پورتنی تعادل کې په زياته پيمانه د Keto-Form لري. د اندوکسيل په دريم موقعيت کې د کربونيل ګروپ دضعيفو نکليوفيلي معياروسره تعامل کوی،د مثال په ټوګه د هايدروکسيل امين او فينيل هيدرازين سره اوکزيم (Oxim) او فينيل هيدرازون (Phenylhydrazon) جوړوي. همدغه شان د ايزاتين Isatin د 3-Keto-group هم عمل کوي.

3.4.14. ايزاتين (Isatin): ايزاتين نارنجی سره منشور ډوله کرستلونه لري چې د ايشيدو ټکه ئي 203°C دئ او په ښه توګه د انيلين، کلورال هيدرات اوهايدروکسيل امين څخه د مالګې په غليظو تيزابو کې لاس ته راوړل کيږي. لومړی Hydroxyimino-acetanilid جوړيږي چې د ګوګړو غليظو تيزابو سره په Isatin-3-imid بدليږي او د امونيا د جداکيدو وروسته ايزاتين حاصليږي(د تعامل محاصله ٪75).



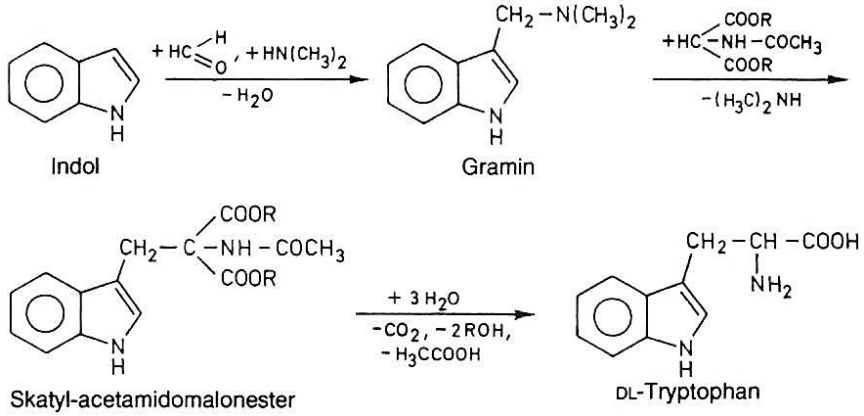
داچې ايزاتين د کوموموادو په واسطه ارجاع کيږي د هغې څخه د منځيني مرکب په توګه Dioxindol او Oxindol او په اخير کې Indol حاصليږي.



4.4.14. L(-)-Tryptophan: تریپتوفان په لږه پیمانه په ټولو پروټینو کې وجود لري. څرنګه چې تریپتوفان د پروتین د تیزابي هایدرولایز په واسطه تجزیه کیږي، نو له همدې کبله ډیر وروسته کله چې پروتین د Trypsin انزایم په واسطه مات (جدا) شو نو تریپتو فان هم په همدې وخت کې کشف شو. د تریپتوفان ساختمان د هغې د سنتیز په واسطه ثبوت شو.

استحصال: تریپتوفان په ښه توګه د 3-Dimethylaminomethyl-indol څخه چې د Gramin الکالوید په نامه یادیږي او د Mannich تعامل په واسطه د Indol، Formaldehyd او Dimethylamin څخه په اسانۍ حاصلیږي، لاس ته راځي.

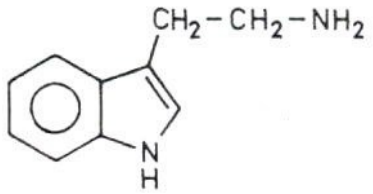
د سوډیم هایدرواکساید د کتلستی مقدار په موجودیت کې د Acetamidomalonester سره په Skatyl-acetamidomalonester بدلیږي چې د هغې د هایدرولایز څخه DL-Tryptophan حاصلیږي.



5.4.14. Tryptamin :

Tryptamin د تریپتوفان د Decarboxylation څخه حاصلیږي. په صنعت کې د Indolylacetonitril-3 د ارجاع څخه لاس ته راوړل کیږي.

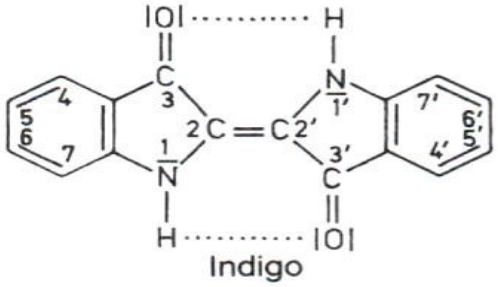
هغه امین چې د امینو اسید څخه د CO_2 د جدا کیدو په واسطه جوړیږي د Proteinogene او یا biogene Amine په نامه یادیږي.



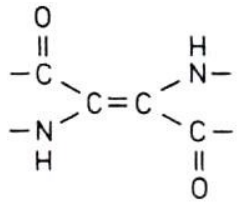
6.4.14. د اندیګو رنګه مواد:

A.V.Baeyer ددغه رنګه موادو په تحقیق کې ډیر اساسی کارونه ترسره کړیدی او داندیګو د استحصال ځینې طریقې ئې هم اجرا کړیدی چې په صنعت کې نه استعمالیږي. اندیګو پخوا زمانه کې د رڼا ضد، آبی رنګه مادې په توګه ډیر اهمیت لرلو او په هغه وخت کې د Indican ګلیکوزید څخه چې د Indigofera tinctoria په بوټو کې پیدا کیږي لاس ته راوړل کیده.

په اوسنې وخت کې اندیګو په صنعت کې جوړیږي او ساختماني فورمول یې په لاندې ډول دئ چې دوې Intramolecular هایدروجنې اړیکې لري.



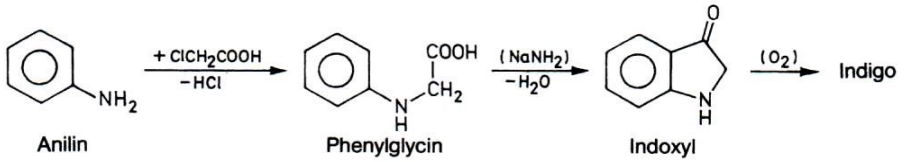
د مرکزی C=C دوه ګونې اړیکی له سببه باید اندیګو د E,z-isomer ولری، لاکن تراوسه د هغې یواځې یو Form جدا شوی ده چې د E-konfiguration لري. د اندیګو تیز رنګ ددغه مالیکول په اساسی کروموفور پوری اړه لري.



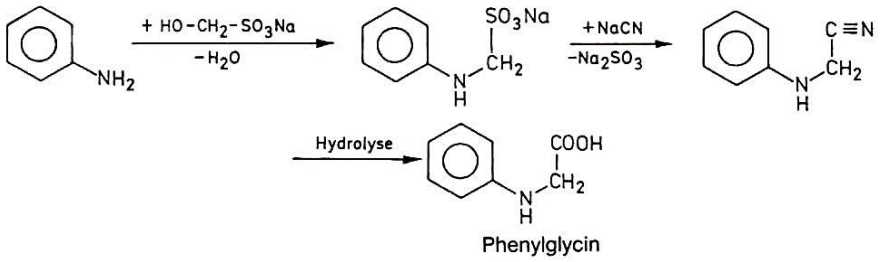
د اندیګو اساسی کروموفور هره نیمائي یو الکترون رانیوونکئ Electronenakzeptor C=0 اویو الکترون ورکوونکئ NH– Electronendonator, ګروپ لري او د بنزین حلقه د اندیګو د خواصو لپاره ډیر کم اهمیت لري.

1.6.4.14. په صنعت کې د اندیګو استحصال:

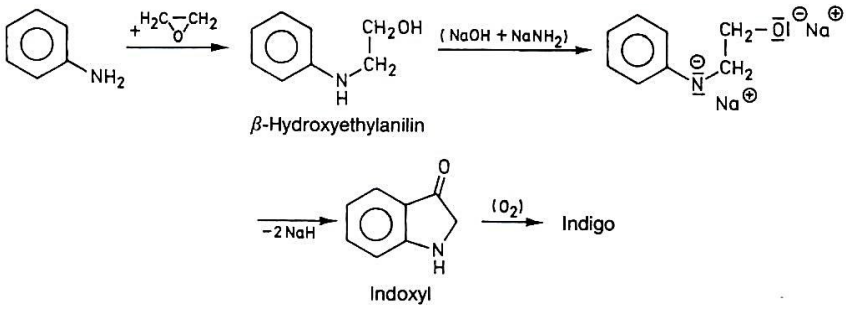
1. د Heumann-synthese: انیلین د کلوراسیتک اسیدسره په فینیل ګلیسین کندینزیشن کیږی چې د هغې څخه د $NaNH_2$ په واسطه د تودوخې په 300°C کې indoxyl جوړیږي چې د هوا د اکسیجن سره په اندیګو بدلیږي (8).



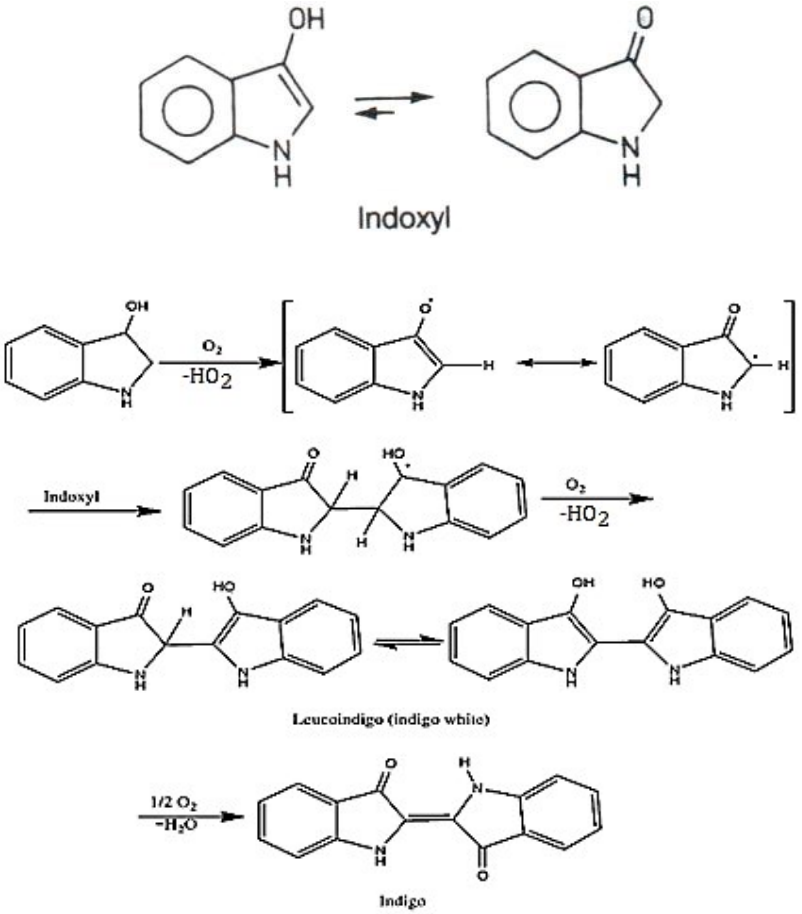
Phenylglycin په ډیره ښه محاصله د انیلین او Formaldehyd- natriumhydrogensulfit د تعامل څخه د تودوخې په 50-70°C کې حاصلیدلی شي منځنی مرکب د سوډیم سیانید محلول سره یو ځای کیږی او د جوړشوې نیتریل د هایدرولایز څخه Phenylglycin لاس ته راځي.



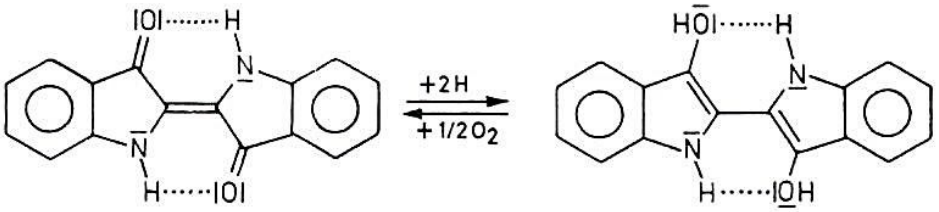
2. د اندیګو د استحصال یوه بله طریقه چې په Hoechst کې کشف شوی ده په لاندې ډول ده:انیلین د ایتلین اکسید سره په β-Hydroxyethylanilin (N-phenylethanalamin) اوږی چې د هغې څخه د ($NaOH+NaNH_2$) سره د تودوخې په 200°C کې د Dinatrium اړوند مرکب جوړیږي. دغه مرکب ته که په چټکی تر 300°C پوری تودوخه ورکړل شي او وروسته تر 240°C پوری سوړشی نو ددي هایدروجنیشن په واسطه په Indoxyl سیکلیزیشن کیږی چې د هوا د اکسیجن سره په Indigo بدلیږي.



د اندوکسیل د اکسیدیشن میخانکیت په لاندې ډول دئ:
لکه څنګه چې پخوا وویل شول اندوکسیل د -Keto او Enol-Form لري.



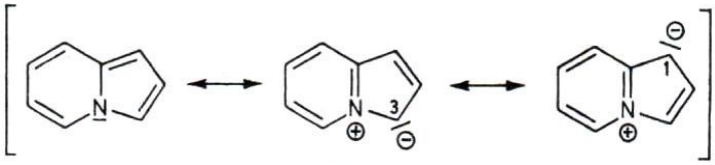
2.6.4.14. د انديگو خواص: Indigo مس ډوله ځليدونکي کرستل جوړوي، د ويلی کيدو ټکه ئي 390-392°C دئ او په جوش شوی اسيتون اويا خالصو اسيتيک اسيد او همدارنګه په ګرمو انيلين کې په ښه توګه حليږي.اندیګو په خلا کې Sublimation کيږي.
ددې لپاره چې د اندیګو څخه په صنعت کې د رنګ کولو لپاره ګټه واخيستل شی، ضروری ده چې اندیګو په دغسې يو فورم بدل شی چې په اوبو کې حليږي. ددې مقصد درسيدو لپاره اندیګود سوډيم دای تيونيت (Sodiumdithionit) په واسطه په القلی محلول کې په Leocoindigo(Indigo white) ارجاع کوی چې په اوبو کې په اسانۍ حليږي.



Indigo Indigwhite

5.14. د انـدولـزيـن گـروپ **Indolizine-group :**

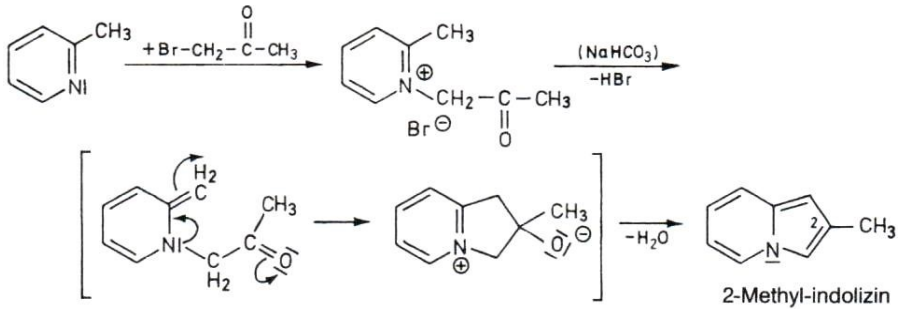
اندولزين او د هغې مشتقات د فلم جوړولو په صنعت کې ځانګړی اهميت لری. اندولزين بی رنګه کرستلونه جوړوی، د ويلی کيدو ټکه ئې 75°C دئ او ظعيفه قلوی ده. د نايتروجن يوه جوړه ناپيلی الکترونونه د 10π-Electronensystem په جوړولو کې شريک دی چې په لاندې ميزوميری سرحدی فورمول کې په ښه توګه معلوميږی دغه د مالیکول د ثبات سبب ګرځي او اروماتيکي کرکتر لري.



Indolizin

لکه څنګه چې د پورتنيو ميزوميری سرحدی فورمولو څخه څرګنديږی الکتروفيلي تعويضي تعاملات په 1 او 3 موقعيت کې اجرا کيږی. اندولزين کيدای شي هم د Pyrrol او هم د Pyridine د مشتقاتو په توګه وښودل شي.

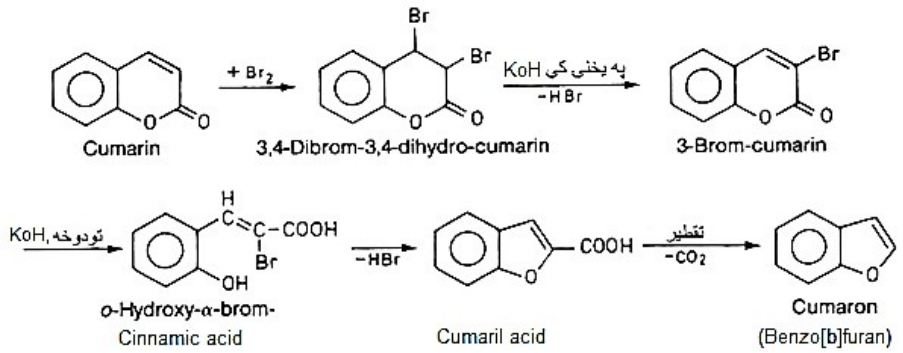
2-Methyl-indolizine چې په عکاسی کې خاص اهميت لری د 2-Methylpyridine (α-Picolin) او Bromaceton څخه حاصليږي. لومړی يوه مالګه جوړيږي چې د سوډيم هايدروجن کربونات ($NaHCO_3$) په واسطه په 2-Methyl-indolizine سيکليزيشن کيږي (23):



6.14. د کومارون ګروپ **Cumarone group :**

کومارون د اندول په څير د ډبرو سکارو په قير کې پيدا کيږي، بې رنګه تيل دی د ايشيدو ټکه يې 175-177°C دئ او په تيزابي چاپيريال کې په اسانۍ پوليميريزيشن کيږي چې د هغې څخه د Cumarone ژاولي (کنډ) جوړيږي.

د Perkin د سنتيز له مخې په صنعت کې Cumarone د Cumarine(Chromen-2-on) څخه د حلقې د تنګولو (کوچنۍ کولو) په واسطه په لاندې ډول لاس ته راځي:

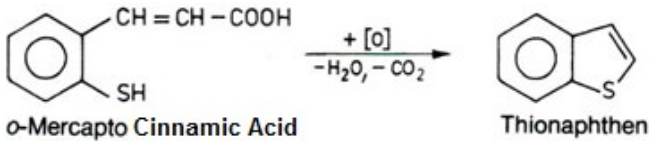


7.14. دتيونفتين ګروپ **(Thionaphthen group) :**

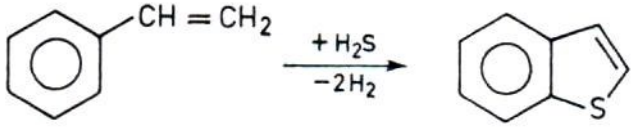
تيونفتين هم د ډبرو سکارو په قير کې پيدا کيږي او په کيمياوی خواصو کې نفتالين ته ورته دئ د بې رنګه پانو په شان کرستل کيږي د ويلی کيدو ټکه يې 32°C او د ايشيدو ټکه يې 221°C دئ.

1.7.14. استحصال :

1. د O-Mercapto-cinnamic acid د اکسيديشن څخه د Potassiumhexacyanoferrat(III) $K_3[Fe(CN)6]$ په واسطه:

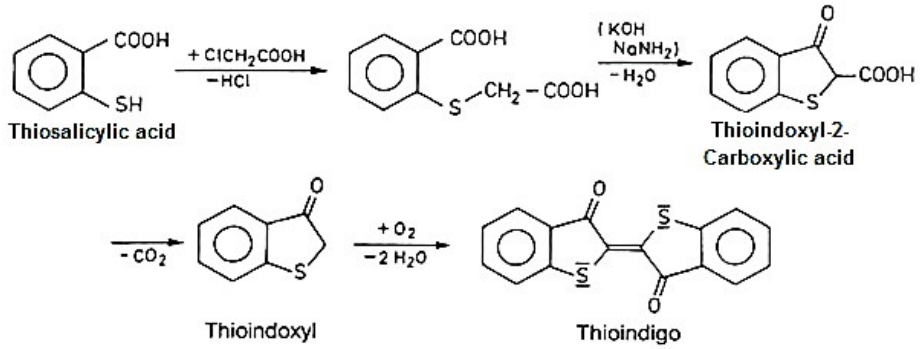


2. تيونفتين په ښه توګه د Styrene او H_2S څخه د تودوخې په 600°C کې د اوسپنې سلفيد او الومنيم اکسيد پر سطحه حاصليږي (محاصله 60٪):



خواص: د اندول په څير الکتروفيلي تعويضي تعاملات د تيونفتين په 3 موقعيت کې اجرا کيږي. د ښوری تيزابو سره په عادي تودوخه کې په sulfon اکسيدی کيږي. دا چې thionaphthen د Thioindigo رنګه موادو اساس جوړوی نولدې کبله ځانګړی اهميت لري.

Thioindigo د لومړی ځل لپاره Friedlander په 1905کال کې د Thiosalicylic acid څخه استحصال کړ چې تعامل يې په لاندې ډول دئ:



8.14. متراکم شوی دري حلقوي سيستمونه:

د پيرول، فوران او تيوفين حلقوی سيستمونه چې په هغې کې د بنزين دوه حلقې د هيتروسيکل سره د اورتو کندينزيشن (تراکم) ولري په لاندې ډول دي:

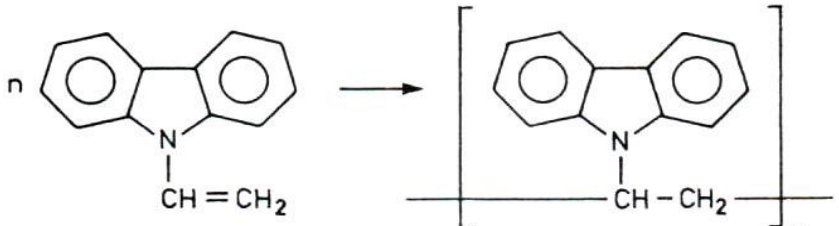


پدغه حلقوی سيستمو کې، چې په هغوی کې د هيتروسيکل پنځه ضلعي حلقه څلورځلی تعويض شوی ده، الکتروفيلي تعويضي تعاملات د بنزين حلقو د هيترواتومو په پارا موقعيت کې ترسره کيږي. يوځلي تعويض په 3 موقعيت او دوه ځلي تعويض په 3 او 6 موقعيتو کې اجرا کيږي.

1.8.14. کربازول (carbazol): کربازول ددغه سلسلې مهم مرکب دئ او کيدلی شي چې د ډبروسکارو د قير څخه جدا شي.په صنعت کې کربازول زياتره د Graeb-Ullmann-Synthese

په واسطه استحصاليږي. ددغه طريقې له مخې د 1-Phenyl-1,2,3-benzotriazol څخه د تودوخې په واسطه نايتروجن جداکيږي او په مقداری توګه په Carbazol بدليږي. 1-Phenyl-1,2,3-benzotriazol د O-Aminodiphenylamin څخه دای ازوتيشن (Diazotation) د عملیې په واسطه جوړيږي او ورپسی د انترامالیکولار پيوند (Koppling) اجراکيږي، او کربازول حاصليږي:

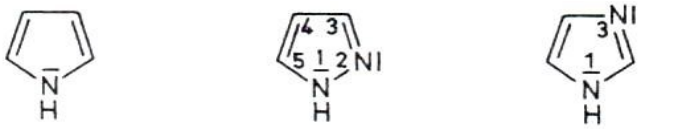




N-Vinyl-carbazol Polyvinylcarbazol

9.14. پنځه ضلعي حلقي ددوو نايتروجن اتوموسره :

که چېرې دپیرول ددوهم اویادریم موقیعت د Methine (CH-) ګروپونه دنایتروجن سره عوض شی نودهغې څخه پنځه ضلعي پیرازول Pyrazole اویا امیدازول Amidazole جوړیږي.



Pyrrol (Azol) Pyrazol (1,2-Diazol) Imidazol (1,3-Diazol)

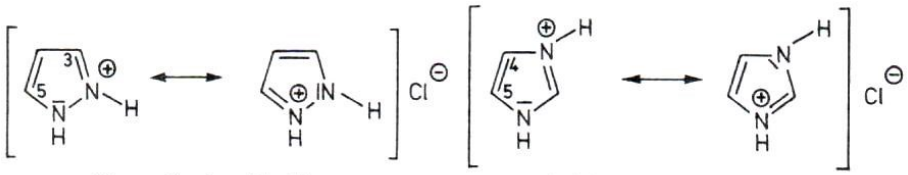
پیرازول اوامیدازول د π الکترونودغني هیتروارومانوڅخه شمیرل کیږي اوپه لاندې توګه ښودل کیږی:



Pyrazol Imidazol

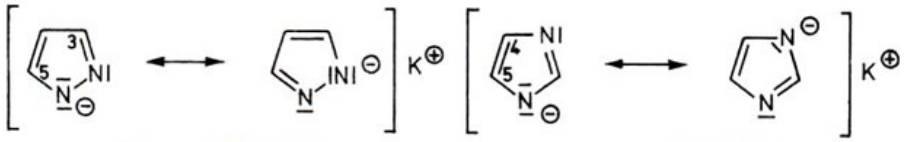
دواړه ساختمانی ایزومیر د پیرول څخه دقوی قلوی خاصیت په لرلوسره توپیرکیږی . امیدازول دپیرازول په پرتله قوی قلوی خواص لري . هغه حلقې چې د یوه څخه زیات دنایتروجن اتومونه لري دهغې دقوی قلوی خواصو علت دادئ چې دحلقې یواځې د یو نایتروجن ازاد الکترونونه د π الکترونود Sextett په حالت کې شریک دي اودنایتروجن نوره اتومونه دپروتون درانیولو(نصب کولو) لپاره اماده دي.

دپیرازول اوامیدازول مالګې کتیونونه(Kationen) لاندې ساختمانی میزومیری لري:



Pyrazolhydrochlorid Imidazolhydrochlorid

دبلې خواپیرازول اوامیدازول تیزابي خواص هم لري، دمثال په توګه دپیرول په څیرد پتاشیم مالګې جوړوي. دپیرازول اوامیدازول انیون چې دپروتون ورکولو په واسطه منځ ته راځي هم دمیزومیری په واسطه ثابتیږي.



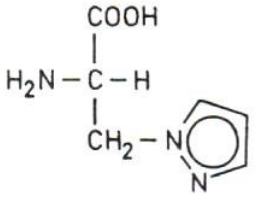
Pyrazolyl Potassium Imidazolyl Potassium

ددې څخه دې نتیجی ته رسیږو چې ددواړو مالګو کوم مشخص نایتروجن نه په کتیون اونه هم په انیون کې مثبت اویا منفي چارج لری، بلکه دواړه نایتروجن په تیزابي اوهم په القلی محلول کې معادل دي. داپدې معنی چې پروتون دنایتروجن دیوه اتوم څخه بل اتوم ته ځاي بدلولي شي.

له همدې سببه دپیرازول ددریم – اوپنځم – مشتقاتوکومه ساختمانی ایزومیری نشی موجودیدلی. اوپه همدا ډول دامیدازول مشتقات، چې په 4 او5 موقیعت کې معوضه ولري، سره ورته دي.

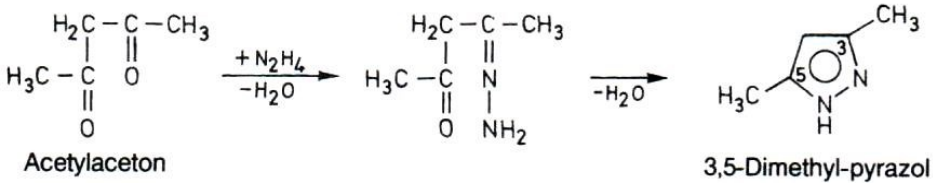
1.9.14. دپيرازول **Pyrazole** ګروپ :

L.Fowden په کال 1959 کې دپيرازول يومشتق β-{1-pyrazolyl}-alanin دهندوانې دتخم څخه جداکړ، چې د Histidin امينواسيد يوساختمانی ايزوميردئ.



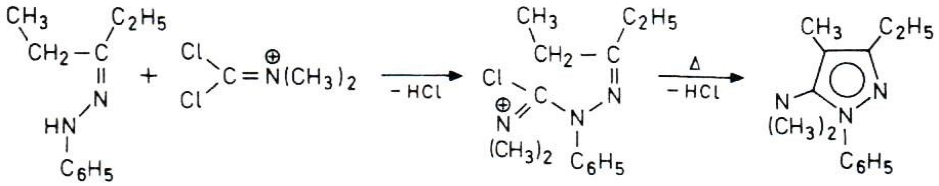
1.1.9.14. استحصال :

1- دپيرازول مشتقات د 1,3-Diketo مرکباتو اوهيدرازين څخه حاصليږي، دمثال په توګه د Acetylaceton اوهيدازين څخه 3,5-Dimethyl-Pyrazole لاس ته راځي:



په ورته توګه پيرازول د Malonaldehyddiacetal اوهيدازين څخه لاس ته راوړل کيږي (د تعامل محاصله ٪70).

2- تعويض شوی 5-Aminopyrazole يوکيميا پوه Viehe په کال 1974 کې د Dichlormethyleniminium مالګې او Hydrazone څخه حاصل کړ، دمثال په توګه:

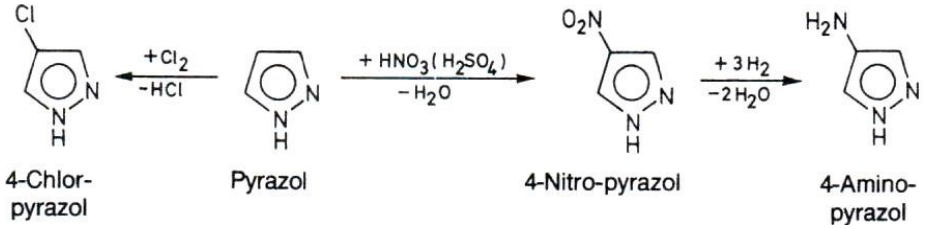


څوارلسم فصل پنځه ضلعي هيترو اروماتپنځه ضلعي هيترو اروماتپنځه ضلعي هيترو اروماتپ

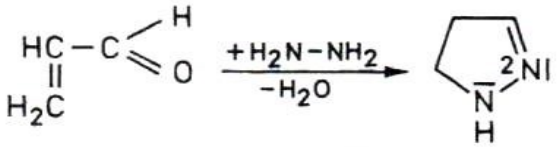
په 1,3-Dipolare Cycloaddition کې ددوو پاي π اړيکو په واسطه دوی نوی سګما (σ) اړيکی منځ ته راځي. دکنيتکی تجاربو نه څرګنده شوی ده چې دسګما دواړه اړيکی په يوه وخت اويوه مرحله کې جوړيږي. که چيرې تعامل په يوه مرحله کې اجرا نشی اوکومه منځنی مرحله ولري نوتعامل د 1,3-Dipolare Cycloaddition-(2+3) له جملې څخه دئ.

2.1.9.14. د پيرازول خواص: پيرازول يوه ضعيفه قلوی ده، دپيريدين په شان بوی لري اودويلی کيدو تکه ئې 70°C دئ. داکسيدانت اوهم دقوی تيزابو په مقابل کې مقاوم دي اود پولي ميريزيشن عمليه نه اجراکيږي.

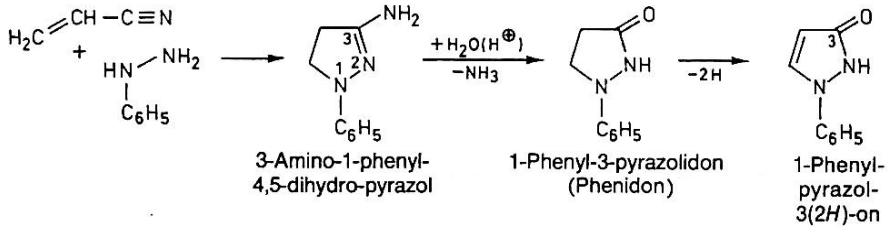
په پيرازول کې د NH ګروپ الکترون ورکوونکی اودومي نايتروجن چې دوه ګونه اړيکه لری، ضعيف الکترون رانيوونکی اثرلري. په عمومي توګه دکاربن پراتوموا وپه تيره بيا په څلورم کاربن باندې د π الکتروني کثافت زيات دئ چې له همدې سببه الکتروفيلي تعويضي تعاملات په همدې موقيعت کې اجرا کيږي، دمثال په توګه دپيرازول دکلورينيشن څخه 4-Chlor-Pyrazole او د نايتريشن څخه ئي 4-Nitro-Pyrazole حاصليږي چی دارجاع وروسته په 4-Amino-Pyrazole بدليږي.



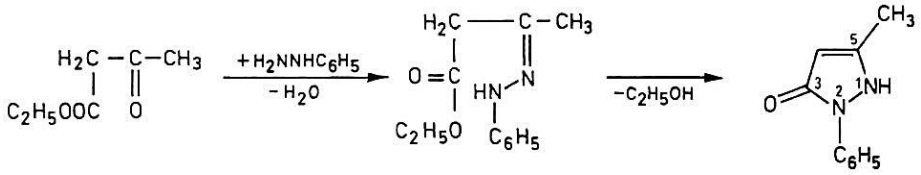
پيرازول دارجاع کوونکو موادو په مقابل کې تر يوی اندازی پوری مقاوم دی، ليکن دتازه توليد شوی هايدروجن(Na اوالکول څخه) په واسطه ورو په 4,5-Dihydro-Pyrazole اوړي. اخيری مرکب په ښه توګه د Acrolein اوهيدازين د تعامل څخه لاس ته راځي (1):



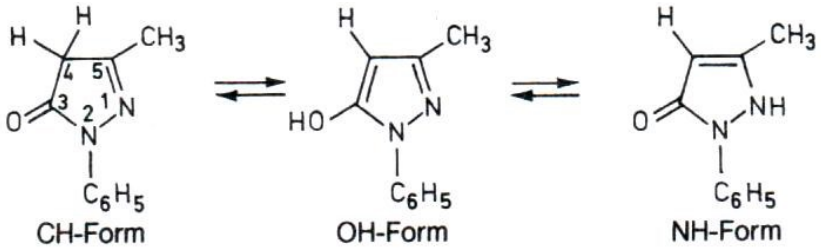
4,5-Dihydro-Pyrazole دپيرازول په پرتله قوی قلوی خاصيت لري، د اکسيدانت دمثال په توګه دبرومين په واسطه په اسانۍ Dehydrogenation کيږي او پيرازول توليديږي. دپيرازول دکتلستی هايدروجنيشن (Pd) څخه Pyrazlolidine لاس ته راځي.
څرنګه چې Dihydropyrazole اوهم Pyrazolidine په اسانۍ دی هايدروجنيشن(Dehydrogenation) کيږي، نوله همدې خواصو څخه په ګته اخستيلو سره دهغوی نه دفلمونودانکشاف (Photographic development) لپاره استفاده کيږي، ددي مقصد لپاره زيادتره د(Phenidon) 1-Phenyl-3-Pyrazolidon څخه کاراخيستل کيږي. دغه مرکب په القلی چاپيريال کې د Acrylnitril او Phenylhydrazin دتعامل او ورپسی دتيزابی هايدرولايز په واسطه حاصليږي. دPhenidon ددې هايدروجنيشن څخه 1-Phenyl-Pyrazole-3(2H)-on لاس ته راځي.



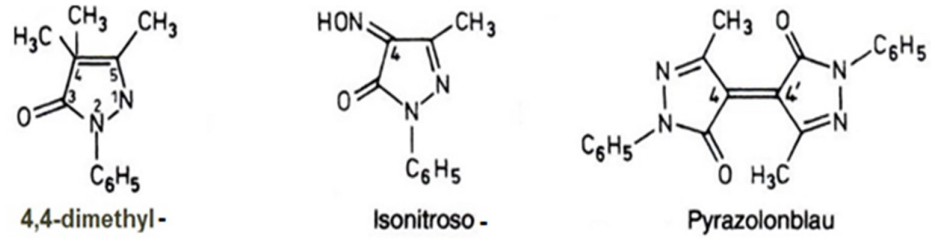
2.9.14. دپيرازولون (**Pyrazolon**) مشتقات:
د4,5-Dihydro-Pyrazole څخه د Pyrazolon مهم مرکبات مشتق کيږی. دوی دحلقوی کندينزيشن په واسطه دهيدازين مشتقاتواو β-Ketoacidester څخه حاصليږي ، دمثال په توګه دفينيل هيدرازين اواسيت اسيتک ايسترڅخه داوبو او الکولو جداکولوروسته 5-Methyl-2-Phenyl-3(1H)-Pyrazolon لاس ته راځی (L.Knorr,1883).



5-Methyl-2-Phenyl-3(1H)-Pyrazolon دتوتوميری دری حالته نيولی شي:



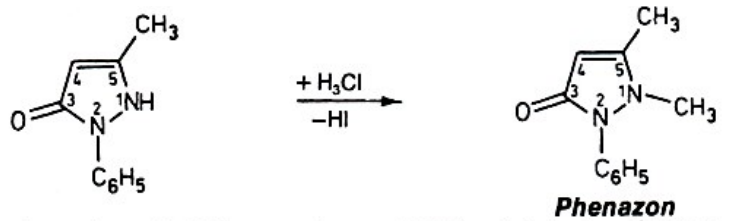
په غيرقطبی محللوکې لکه کلوروفارم په زياته پيمانه د CH-Form وجودلری، ليکن په اوبلن محلول کې 90٪ د NH-Form او 10٪ د OH-Form په توازن کې برخه لري. د CH-Form څخه د 4,4-Dimethyl-، د Isonitroso- مرکب اوهم د Indigoide رنګه مواد Pyrazolonblau مشتق کيږي.



د 4,4-Dimethyl- مشتق د CH-Form څخه د Dimethylsulfat په واسطه په القلي چاپيريال کې او Pyrazolonblan د $Fecl_3$ اکسيديشن په واسطه حاصليږي.

د OH-Form څخه د O-Methyl او O-Acyl مرکبات، د NH-Form څخه د N-Alkyl مرکبات مشتق کيږي.

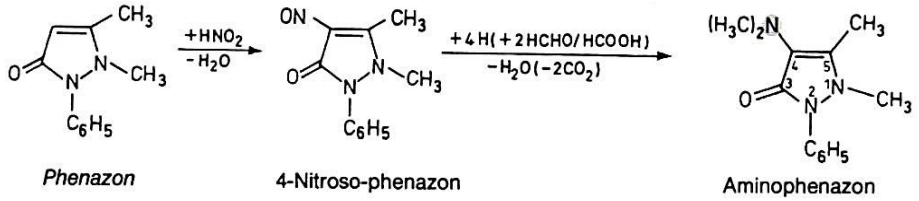
Phenazon چې پخوا د Antipyrin په نامه يادېده ، د 5-Methyl-2-Phenyl-Pyrazolon-(1H)3 د N- ميتايليشن څخه د ميتايل ايوډايد سره د ميتانول په محلول کې دسانتي ګيراد په 100° درجواوفشارلاندې لاس ته راځي (knorr,1884).



5-Methyl-2-phenyl-3(1*H*)-pyrazolon 1,5-Dimethyl-2-phenyl-3(1*H*)-pyrazolon

فینازون دسانتي ګراد په 114° درجو ویلی کیږي، په اوبو او ایتانولو کې په اسانۍ حلیږي او تریخ خوند لري. دهغې اوبلن محلول $Fecl_3$ سره نصواری سور رنګ نیسي.

Aminophenazon (Pyramidon) دفینازون څخه حاصلیږي. Phenazon لومړی د HNO_2 په واسطه نایتریزیشن کیږي او ورپسې دارجاع په واسطه دامینو په ګروپ بدلیږي. دهغې د میتایلیشن څخه دفورم الدیهاید په واسطه دفورمیک اسید په موجودیت کې امینوفینازون لاس ته راځي.



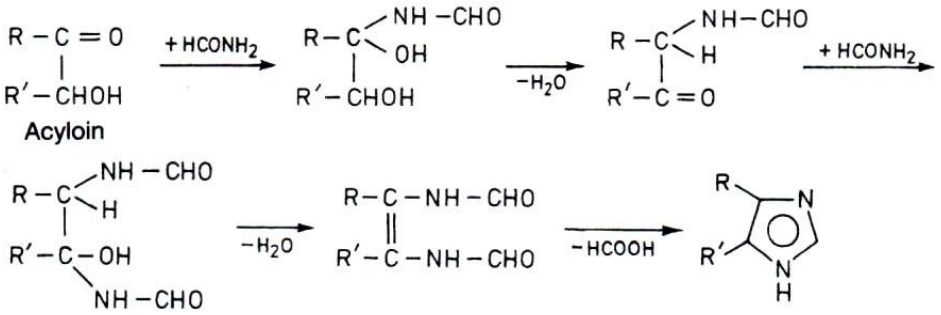
Phenazon 4-Nitroso-phenazon Aminophenazon
(4-Dimethylamino-1,5-dimethyl-2-phenyl-3(1H)-Pyrazolon)

3.9.14. دامیدازول **Imidazole** ګروپ:

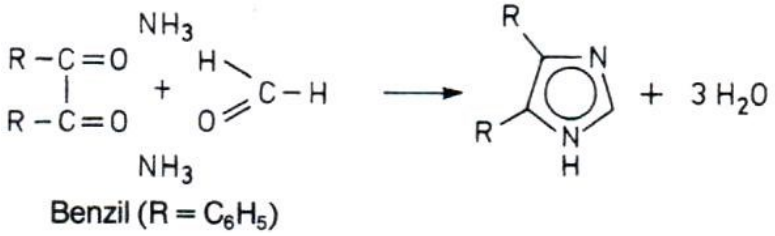
دامیدازول حلقوی سیستم په زیاتو طبیعی موادو او په خاصه توګه په پورین Purine کې پیدا کیږي.

1.3.9.14. استحصال:

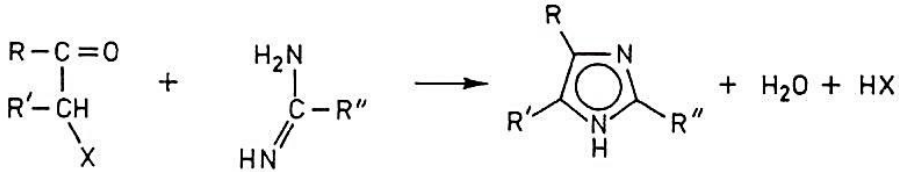
1- په 4 او **5** موقعیت کې تعویض شوی امیدازول د Acrolein او Formamid د تعامل څخه د تودوخې په 150-180°C کې په ښه محاصله حاصلیږي (Bredereck, 1953; Novelli, 1939) د تعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ:



2- د Formamid او Formaldehyd د تعامل څخه د بنزیل Benzil او یا تعویض شوی Benzil(1,2-Diketon) سره د تودوخې په 180-200°C کې امیدازول او یا تعویض شوی امیدازول حاصلیږي. څرنګه چې د Formamid څخه په دغه تودوخه کې امونیا (NH_3) جدا کیږي، نو لدې سببه کولی شو چې تعامل په لاندې توګه توضیح کړو:

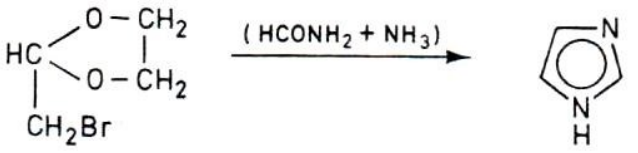


3- د α-Halogenketon او Amidine د کندینزیشن څخه (H.Beyer,1970).



4- امیدازول د 2-Brommethyl-1,3dioxolan) Bromacetaldehyd-ethylenacetal)

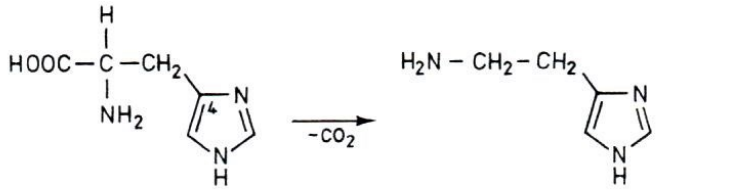
او Formamid څخه دتودخې په 180°C کې، دامونيا ډګاز د تيريدو په واسطه لاس ته راځي (محاصله نږدې 60٪).



Bromacetaldehyd-ethylenacetal Imidazol

2.3.9.14. خواص: امیدازول یوه بی رنګه ماده ده چې دویلی کیدو ټکه ئې 90°C دئ، په اوبو اویتانول کې په اسانی حلیږي اودمعدنی تیزابو سره ثابتی مالګې جوړوي. دامیدازول قلوی خاصیت دپیرازول Pyrazole په پرتله قوی ده، چې دهغې علت د Amidine په حلقوی جوړښت پوري اړه لري. په Imidazole کې دکاربن پراتومو د پای (π) الکترونی کثافت د پیرول په پرتله کم دئ. الکتروفیلي تعویضي تعاملات زیاتره په 4 او **5** موقیعت کې اجراکیږي دمثال په توګه هلوجنیشن، نایتریشن اوسلفونیشن.

4.9.14. دامیدازول **Imidazole** مهم مشتقات:
دامیدازول څخه دHistidin امینواسید مشتق کیږي. [β-(4-Imidazolyl)-L(-)-alanin] د پروتین اساسی جز دئ او د هغې مقدار د وینی په پروتین کې 11٪ دئ، له همدې سببه L-Histidin د وینی څخه جداکیدلی شي. ددغه امینو اسید څخه د ځینو مکروبو په واسطه کاربن دای اکساید جدا کیږی او په [β-(4-Imidazolyl)ethylamine)Histamin بدلیږي.



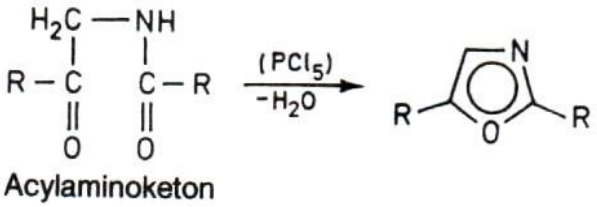
L-Histidin (تجزیه کیدل 287 °C) Histamin (mp. 85 °C)

څوارلسم فصل پنځه ضلعي هيترو اروماتPنځه ضلعي هيترو اروماتPنځه ضلعي هيترو اروماتP

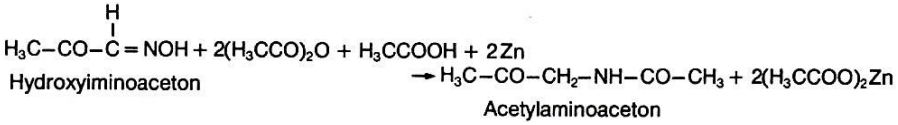
1.10.14. د اوکزازول (**Oxazol**) ګروپ: Oxazol لومړی ځل د Oxazole-4-Carboxylic acid د دي کربوکسیلیشن (Decarboxylation) څخه حاصل شو.

.1.1.10.14 استحصال :

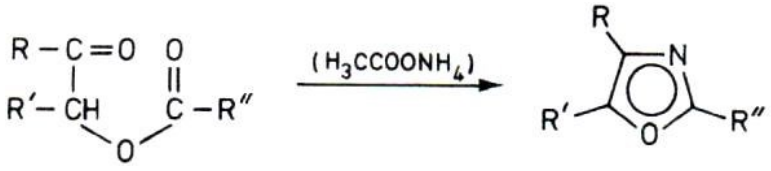
1- د Oxazole مشتقات داسیلیشن شوي Aminoketon او PCl_5 یا تیونیل کلورایډ $SOCl_2$ د تعامل څخه لاس ته راځي (Gabriel).



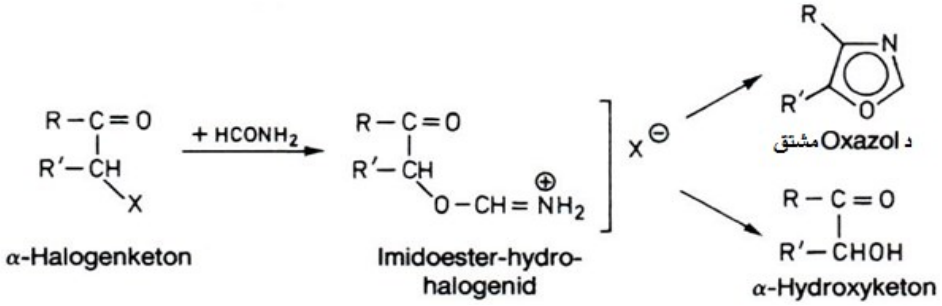
اسیلیشن شوی امینوکیتون په ښه توګه د Hydroxyiminoketon او د جست یوډرو څخه په اسیتک اسیدکې، او د اسیت انهایډراید په موجودیت کې حاصلیږي دمثال په توګه:



2- داسیلیشن شوی Acyloin اوامونیم اسیتات څخه په اسیتک اسید کې د تودوخې په واسطه د اوکزازول مشتقات جوړیږي (Theiling په کال 1953کې).



3- د اوکزازول مشتقات د α-Halogenketon او Formamid اویاد کوم بل تیزاب د امید څخه د تودوخې په 100°C کې، بی غیر د کوم محلل څخه حاصلیږي. لومړی دالفا- هلوجن کیتون څخه Imidoester جوړیږي چې دهغې څخه یا د حلقې په ترلوسره داوکزازول مشتقات حاصلیږي اویا په α–Hydroxyketon جداکیږي چې د Formamid سره په Imidazole بدلیږي. د ګوګړو تیزابو په اضافه کولو سره تعامل دoxazole د جوړیدو په ګټه ترسره کیږي.



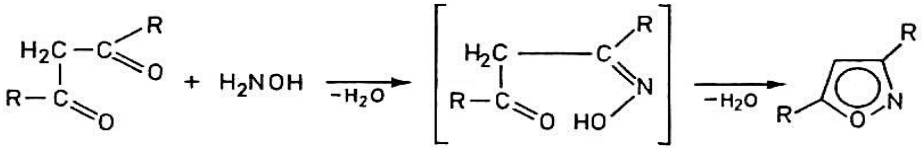
2.1.10.14. خواص: Oxazole دسانتی ګراد په 70°C درجوکې په ایشیدو راځي، دهغې مشتقات دپیریدین په څیر بوی لری اوضعیفی قلوي دي. دالقلي په مقال کې ثابت دي لیکن په تودوخه کې دتیزابو په واسطه په اسانۍ جداکیږي. Oxazolidine په اسانۍ د Oxazole د ارجاع څخه دسوډیم اوالکولو په واسطه حاصلیږي.



2.1.10.14. د **Isoxazole** ګروپ:
دIsoxazole دري مشتقات چې په طبیعت کې ډیرکم پیدا کیږي:
cycloserin [(R)-4-Amino-3-isoxazolidinon] ،
Ibotenic acid (α-Amino-2,3-dihydro-3-oxo-5-isoxazol aceticacid)
اوMuscimol [5-(Aminomethyl)-3(2H)-isoxazolon] دي Cycloserin انتی بیوتیک خواص لري.

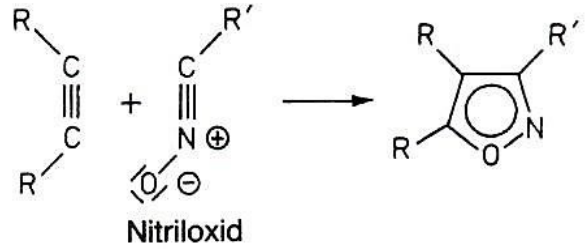
1.2.10.14. استحصال :

1- دایزوکزازول مشتقات د 1,3-Dicarbonyl مرکباتواو Hydroxylamin څخه حاصلیږي دمثال په توګه:

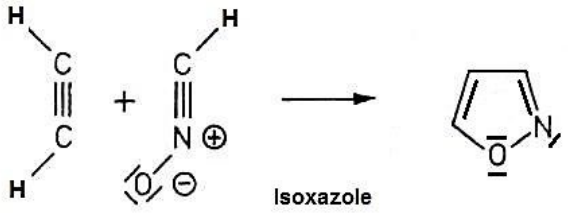


دغه میتود د Pyrazole داستحصال میتود ته ورته دئ. د Malonaldehyddiacetal دګرمولو څخه Isoxazole لاس ته راځي.

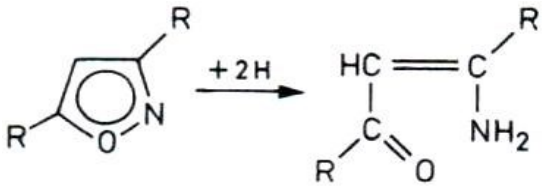
2- د 1,3-dipolare Cycloaddition په واسطه داسیتلین اویا دهغې د مشتقاتواو Nitriloxide څخه:



که چیرې سیانیک اسید اکسید(HCNO) داسیتلین سره یوځای شي نو Isoxazole جوړیږي.



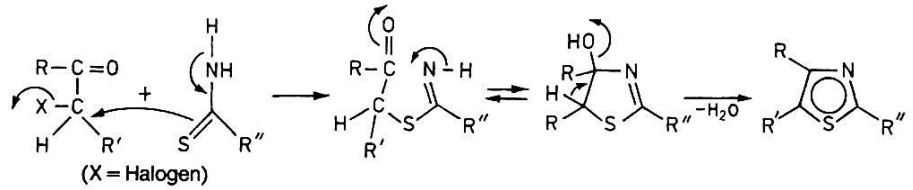
2.2.10.14. خواص: ایزوکزازول د پیریدین په شان بوی ورکوونکي مایع ده چې دایشیدو ټکه ئې 95°C دئ. دغه حلقوی سیستم د تیزابو په مقابل کې ثابت دئ لیکن دقلوی په واسطه جداکیږي. دارجاع په واسطه دایزوکزازول حلقه حلاصیږي دمثال په توګه:



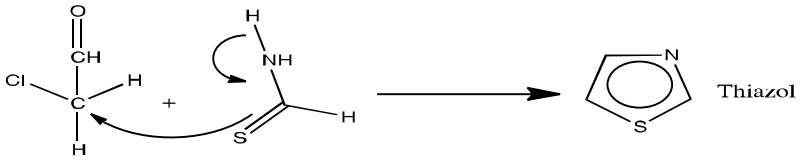
(β-Aminoketon)

3.10.14. د تیازول **Thiazol** ګروپ:
د تیازول حلقه د ویټامین B1 ساختمان اساسی جز دئ او د کوانزایم Coenzyem Carboxylase په حیاتی کیمیا کې ډیر اهمیت لري. سربیره پردې د Thiazolidin حلقه د پنسیلین Pencillin په ساختمان کې هم موجوده ده.

1.3.10.14. استحصال:
1. د Hantzsch thiazolsynthese: دالفا- هلوجن کیتون او د مختلف ډول thioamid د تراکم څخه د تیازول مشتقات حاصلیږي. لومړی په یوه نکلیوفیلي تعویضي تعامل کې هلوجن د سلفر په واسطه عوض کیږي او د څو مرحلو وروسته بی غیر ددې چې کوم منځنی مرکب جداشی، د تیازول مشتق لاس ته راځي. دتعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ:

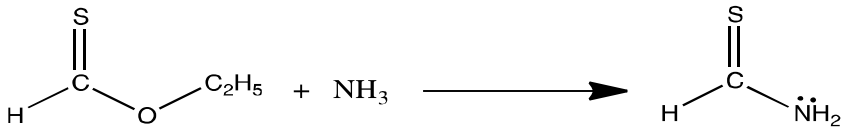


په خپله تيازول د کلوراسيت الديهايد او تيوفورم امايد څخه لاس ته راوړل کيږي.

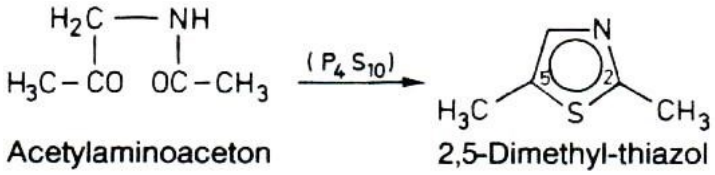


Chloracetaldehyde Thioformamid

تيوفورم امايد د تيوفورميک اسيد ايتايل ايستر او امونيا د تعامل څخه د تودوخې په 0°C کې حاصليږي(د تعامل محاصله ٪90).



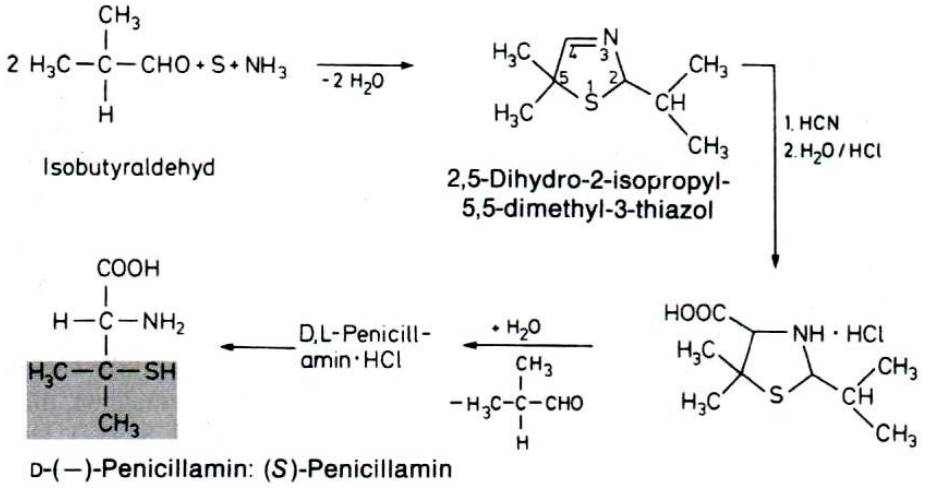
2. د ګابريل (Gabriel) د طريقې پر اساس د تيازول مشتقات د اسيتلين شوي امينوالديهايد يا امينوکيتون او تيترافاسفوردیکاسلفید(Tetraphosphorus-deca-sulfid) د تعامل څخه لاس ته راځي د مثال په توګه:



Acetylaminoaceton 2,5-Dimethyl-thiazol

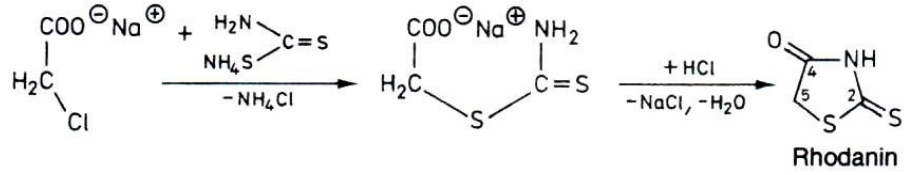
دغه ميتود د تيوفين مشتقاتو د استحصال طريقې ته چې د 1,4-Dioxo مرکباتو څخه حاصليږي، ورته ده.

3. د 2,5-Dihydro-thiazole مشتقات د سلفر او امونيا ګاز د تعامل څخه د مناسبو کربونيل مرکباتو د مثال په توګه د Isobutyraldehyd سره لاس ته راوړل کيږي. ددې تعامل له مخې په صنعت کې D-penicillamin حاصليږي(د Asinger ميتود).



د Thiazolidine حلقی جداکیدل په D,L-Penicillamin باندې د Isobutyraldehyd دجداکیدو په واسطه د اوبو د بخار سره (Azeotrope Destillation) ترسره کیږی.
درسیمات مخلوط جداکیدل د مالګې د جوړیدو وروسته دیوی Chirale قلوي د مثال په توګه د L-Lysin په واسطه اجراکیږي.

4. Rhodanin-synthese: د کلوراسیتک اسید د سوډیم مالګه Ammoniumdithiocarbamat سره تعامل کوی او جوړشوئ منځنی مرکب د مالګی تیزابو په واسطه په Rhodanin سکلیزیشن کیږي.



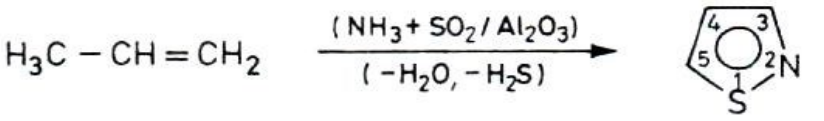
Rhodanin (2-Thioxo-4-thiazolidinon) په 5 موقعیت کې د میتلین $-CH_2-$ یو فعال ګروپ لری چې له همدی سببه د الدیهایداو نیتروزو مرکباتو لپاره د معیار په توګه اوهمدارنګه د زیاتو مرکباتو د استحصال لپاره ورڅخه ګټه اخیستل کیږي.

2.3.10.14. د تيازول خواص: تيازول يوه مايع ده چې د ايشيدو ټکه ئې 117°C دئ او په خپلو خواصو کې پيريدين (B.p.115°C) ته ډير ورته دئ. تيازول په اوبلن محلول کې حنثی اثر لری، لاکن د معدنی تيزابو سره ثابتی مالګې جوړوي چې په اوبو کې تر يوه حده هايدرولايز کيږي. الکتروفيلي تعويضي تعاملات لکه نايتريشن، هلوجنيشن، سلفونيشن يواځې هغه وخت په 5 موقعيت کې ممکن دي، چې د تيازول حلقې په 2 موقعيت کې الکترون ورکوونکې ګروپونه لکه NH_2 يا OH چې M-Effect+ لري او الکتروني کثافت په حلقه کې زياتوی، وجود ولري.

4.10.14. د ايزوتيازول ګروپ: ايزوتيازول او Thiazole **(Isothiazol)** د پيريدين سره دغسې ورته والي لری لکه تيوفين د بنزين سره.

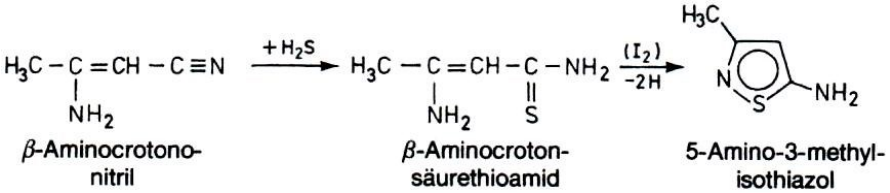
1.4.10.14. د ايزوتيازول استحصال:

1. ايزوتيازول په ښه توګه د propen، امونيا او سلفردای اکسايد د تعامل څخه دفعال الومنيم اکسايد پر سطح د تودوخې په 200°C کې حاصليږي.

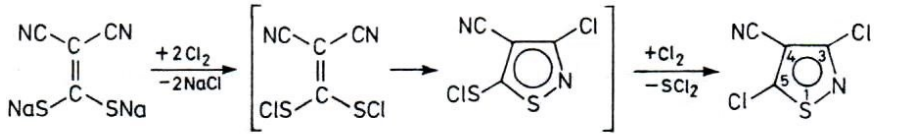


په دغه طريقه کې هغه الکين چې د درو څخه زيات کاربن ولری هم استعماليدلی شي.

2. د H_2S او Diacetonitril (β-Aminocrotononitril) د تعامل څخه β-Aminocrotonic acid thioamid جوړيږي چې د اکسيديشن په واسطه (ايودين په پيريدين کې) په 5-Amino-3-methyl-isothiazole بدليږي.



3. دایزوتیازول سیستم د استحصال یوه ساده طریقه د 1,1-Dicyan-2,2-dimercapto-ethylens د سوډیم مرکباتو کلوریشن دئ په تیترا کلورمیتان کې، چې د هغې په نتیجه کې 3,5-Dichlor-4-Cyan-isothiazole حاصلیږي.



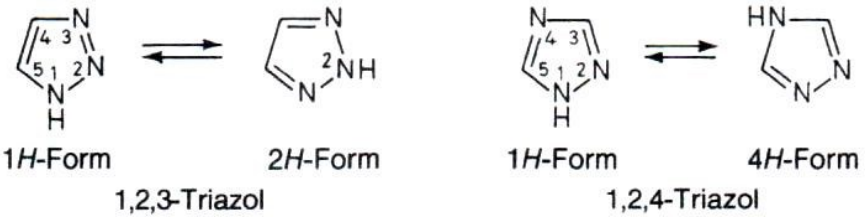
3,5-Dichlor-4-cyan-isothiazol

پورتنی مرکب د امونیا سره په اړوند 5-Amino-isothazole مشتقاتو بدلیږي.

2.4.10.14. د ایزوتیازول خواص: ایزوتیازول د اوبو په شان روښانه او حنثی مایع ده، د ایشیدو ټکه ئی 115°C دی د پیریدین په څیر بوی لری او د نورو عضوی محللو سره په ښه توګه مخلوط کیږی. الکتروفیلي تعویضي تعاملات زیاتره په 4 موقعیت کې اجرا کیږی لکه هلوجنیشن، نایتریشن او سلفونیشن. 4-Nitro-isothiazole د Fe/Hcl په واسطه په 4-Amino-isothiazole ارجاع کیږي. 4- او 5- امینو ایزوتیازول کیدای شي دی ازوتیرت (Diazotier) شي او د ازو (-Azo) رنګه موادو د جوړولو لپاره ورڅخه کار واخیستل شي.

11.14. پنځه ضلعي حلقي د درو یا زیاتو هیتروواتومو سره:
په دغه سلسله کې اکثره هغه هیتروسکلیکی پنځه ضلعي حلقې شاملی دي چې د نایتروجن دری، څلور او یا پنځه اتومونه (Pentazol, Tetrazol, Triazole) اویا دا چه د نایتروجن دوه اتومه او یو د اکسیجن اویا سلفر اتوم (Thiadiazole, oxadiazol) ولري.

1.11.14. د تری ازول **Triazole** ګروپ:
که چیری د نایتروجن دری اتومونه په پنځه ضلعی حلقه کې څنګ پر څنګ واقع وي نو د 1,2,3-Triazol اوکه د نایتروجن یو اتوم د نورو اتومو څخه دیوه CH ګروپ په واسطه جدا شوی وی نو د 1,2,4-Triazol په نامه یادیږي. دواړه حلقوی سیستمونه دπ الکترونو د غني هیتروارومات له جملی څخه شمیرل کیږي او لاندې Tautomere فورمونه لري.

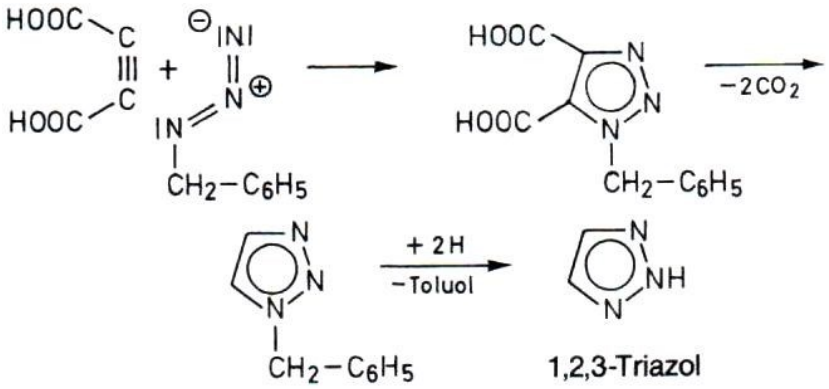


د فزیکی تجاربو د نتایجو له مخې څرګنده ده چې د 1,2,3-Triazole په تعادل کې د 2H-Form او د 1,2,4-Triazole په تعادل کې د 1H-Form په زیاته پیمانه وجود لري.

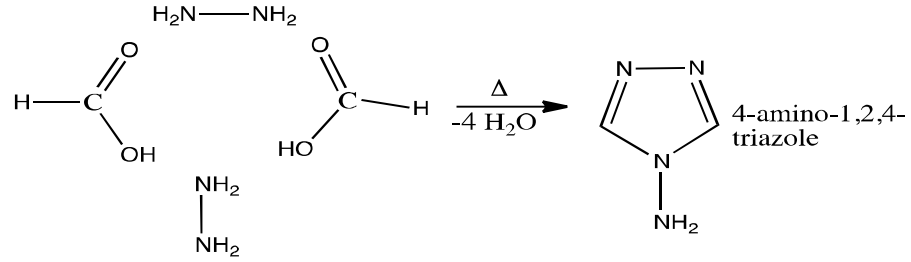
2.11.14. استحصال:

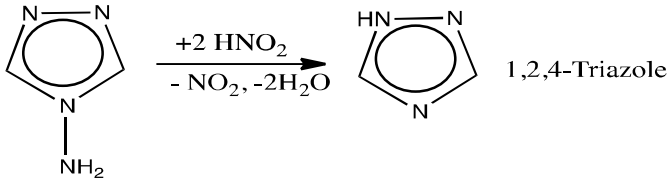
1. 1,2,3-Triazole د 1,3-dipolare cycloaddition په واسطه د Acetytendicarboxylic acid او Benzylazid څخه حاصلیږي.

لومړی 1-Benzyl-1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylic acid جوړیږي چې په مقداری توګه په 1-Benzyl-1,2,3-Triazole دی کربوکسیلیشن کیږی. د اخیري مرکب د هایدروجنیشن څخه د تودوخې په 150°C کې 1,2,3-Triazole لاس ته راځي (77٪).

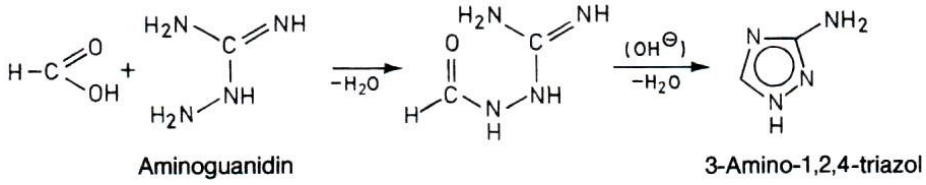


2. 1,2,4-Triazole په ساده ډول د 4-Amino-1,2,4-Triazole د ديس امينيشن (Desamination) څخه د HNO_2 په واسطه حاصليږي 4-Amino-1,2,4-Triazole د تودوخې په واسطه د فورميک اسيد او هيدرازين څخه لاس ته راځي (محاصله ٪80).

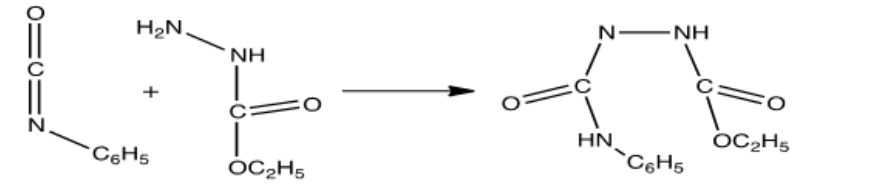


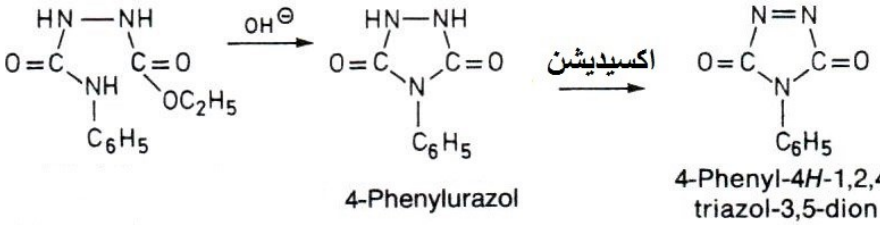


Thiele او Manchot په کال 1898 کې (Amitrol) 3-Amino-1,2,4-Triazole د امينو ګوانيدين او فورميک اسيد څخه د تودوخې او ورپسې د القلي سکليزيشن په واسطه حاصل کړ.



د 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dion مرکب ډير اغيزمن (موثر) Dienophil دئ. دغه مرکب د Ethoxycarboxylhydrazine او Phenylisocyanat څخه حاصليږي. لومړی دغه دواړه مرکب په اسانۍ په 4-Ethyl-

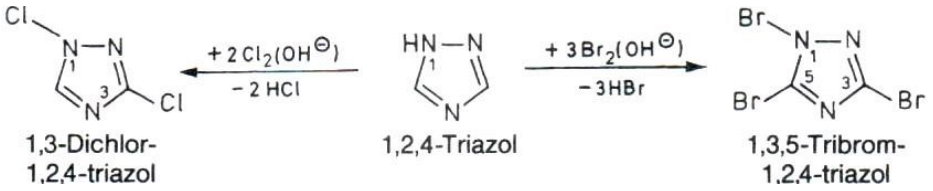




3.11.14. خواص او استعمال: 1,2,3-Triazole یوه بی رنګه، اوبه جذب کونکي (hygroscopic) ماده ده، د ویلی کیدو ټکه یې 23°C او د ایشیدو ټکه ئې 204°C/0,98bar دی. 1,2,4-Triazole د سانتي ګیراد په 121° درجو کې ویلی کیږی او په 260° درجو کې په ایشیدو راځي. دواړه مرکبات د π الکترونو غنی هیتروارومات دي او د Amphoter حاصیت لري.

د اکسیدی کوونکو او ارجاع کوونکو موادو په مقابل کې مقاومت لري. د Pyrrol، Pyrazol او Imidazol په نسبت ئی د π الکترونو کثافت د کاربن پراتوم کم دئ، له همدی سببه تراوسه پوری یواځې کم شمیر الکتروفیلي تعویضي تعاملات د کاربن پر اتوم اجرا شوی دي د مثال په توګه هایدروکسی متیلیشن

(Hydroxymethylation) د فورم الديهايد په واسطه اويا هلوجنيشن چې د تيزاب جذب کوونکو موادو په موجوديت کې ترسره کيږي:



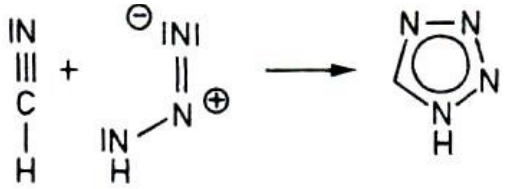
د هلوجن شوی مرکباتو څخه په خاص ډول د N-Chlor، N-Brom او N-Iod-1,2,4-triazole مرکبات د ډيری دلچسپی وړدي،دائکه چی د N-Bromsuccinimid په پرتله ئي د نايتروجن اتوم هلوجن په اسانی جدا کيږی، چې له همدی سببه د هلوجن کوونکو موادو په توګه ورڅخه ګټه اخيستل کيږي. دالکتروفيلي تعويضي تعاملاتو ترڅنګ تعويضي نکليوفيلي تعاملات هم په Triazole باندی ممکن دي د مثال په توګه د 3-Halogen-1,2,4-triazole څخه د امونيا په واسطه 3-Amino-1,2,4-triazole حاصليږي.

12.14. د تيترازول **Tetrazole** ګروپ:

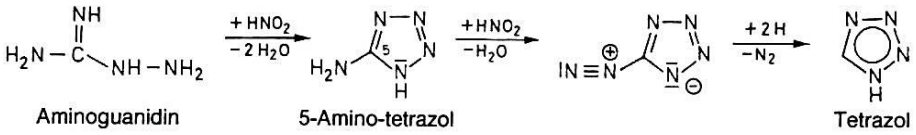
دتيترازول حلقوی سيستم دڅلورواتومونايتروجن اويواتوم کاربن څخه جوړئ اودتوتوميري په دووحالتوپيداکيدلی شی، چې دهغې يواځې مشتقات جداکيدلی شي. دفزيکی اعدادو له مخې په لاندې تعادل کې تيترازول د 1H-Form په توګه زياد وجود لري.



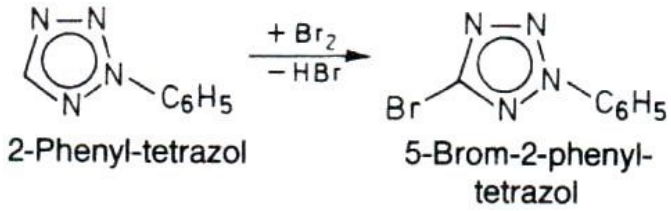
1.12.14. استحصال: 1,2,3-Triazole ته ورته د 1,3-dipolare Cycloaddition په واسطه دبی اوبو Cyanic acid او HN_3 څخه حاصليږي.



تيترازول په نبه توګه د 5-Amino-tetrazole څخه، چې دامينوګواندين او HNO_2 څخه جوړيږي، لاس ته راوړل کيږي. 5- امينو تيترازول د Diazotation وروسته د ايتانول په واسطه ارجاع کيږي.

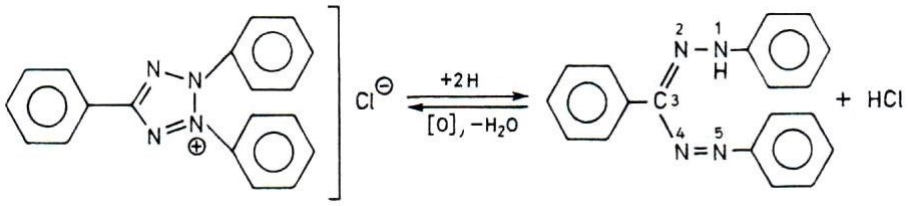


2.12.14. خواص: تيترازول بي رنګه کرستل جوړوی، دويلی کيدو ټکه ئي 156°C دئ او اوبلن محلول ئي تيزابي (pKa=4,89) اثر لری اوثابتی معدنی مالګي جوړوي. يواځې ډيرکم N–تعويض شوی تيترازول مستقيما پرکاربن برومنيشن کيږي دمثال په توګه:



دتيترازول مالګې (Tetrazolium-salt) : ددې مالګو څخه Triphenyl tetrazolium chlorid (TTC) دارجاعي انديکاتور په توګه په بيالوژی کې ډيراهميت

پيداکړ، دا ځکه چې په نباتاتوکې دارجاع په واسطه په تيزسور 1,2,5-Triphenyl-Formazan چې دهوا د اکسيجن په مقابل کې مقاوم دئ، بدليږي:



TTC (بې رنګه) 1,3,5-Triphenyl-formazan (تيزسور)

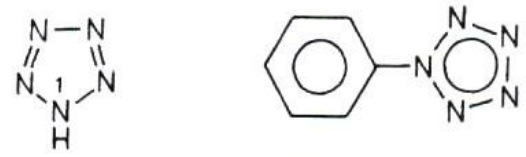
ددې پرخلاف دتيترازول مالګې د Formazane څخه د دي هايدروجنيشن په واسطه حاصليږي. Formazane د Diazonium مالګې او Aldehydhydrazonen دپيوند کولو (Koppling) څخه لاس ته راځي، چې په هغې کې دالديهايد ګروپ هايدروجن د دای ازونيم بقيې سره عوض کيږي دمثال په توګه:



Benzaldehyd-phenylhydrazon — Benzoldiazo-niumchlorid — 1,3,5-Triphenyl-formazan

دپنتازول Pentazole ګروپ:

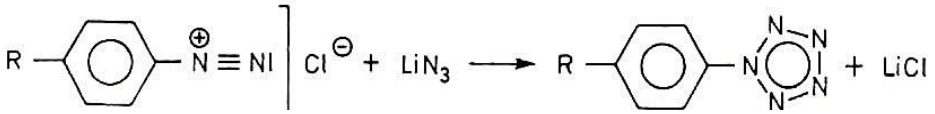
پنتازول په زړه پوری پنځه ضلعي حلقه ده چې يوائې دنايتروجن اتوموڅخه جوړه ده، له همدې کبله homocyclic جوړښت لري.



Pentazol — Phenylpentazol

دپنټازول دفينيل مشتقاتو موجوديت دکنيټيکي تحقيقاتو په واسطه چې د Benzenediazonium Chlorid او Lithiumazid په تعامل کې د R.Huisgen له خوا په کال 1956 کې ترسره شول، اوهم دهغو تجاربو په واسطه چې د ^{15}N ايزوټوپ سره اجراشوی، ثبوت شو.

وروسته I.ugi په 1958 کې دهمدې طريقې پراساس تعويضي فينيل پنټازول په کرسټلي حالت جداکړل.

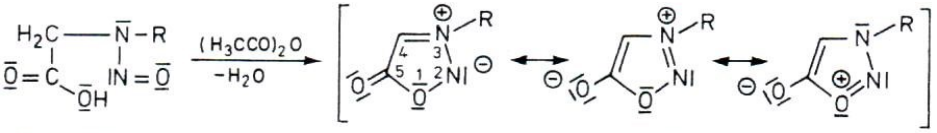


لدې څخه دې نتيجې ته ورسيدل چې هغه معوضي چې M-Effect+ لري لکه P-Dimethylamnio اويا P-Ethoxy- دمرکب پرثبات قوی اثرلري.

P-Dimethylaminophenyl-Pentazole زيړرنګی ورق ډوله کرسټلونه جوړوی چې دسانتي ګيراد په 50-54° درجوکې تجزيه کيږي. Arylpentazole د 10°C- د پاسه دډيرضعيف تماس سره انفلاق کوي.

14.14. Sydnone (1,2,3-Oxadiazole):

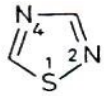
Sydnone هغه مرکبات دي چې په پنځه ضلعي حلقه کې يواتوم آکسيجن اودوه اتومه نايتروجن د 1,2,3-Oxadiazole په ترتيب سره ولري . دلومړي ځل لپاره N-Phenylsydnone د Eral او Mackney په واسطه په کال 1935 په سيدني (Sydney) کې دتودوخي په واسطه د N-Nitroso-N-Phenyl-glycin او Acetanhydrid څخه حاصل شو.



N-Nitroso-N-phenyl-glycin

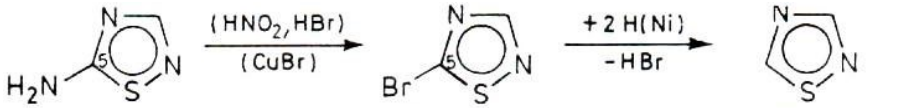
N-Phenyl-sydnon (R = C_6H_5)

15.14.د **Thiadiazole** ګروپ: دهيترواتومودترتيب له مخې په نظري توګه د Thiadiazole څلورساختمان ممکن دي، چې له هغې جملي څخه 1,2,4-Thiadiazole جداشوی دئ.



1,2,4-Thiadiazol

دغه مرکب د 5-Amino-1,2,4-thiadiazole څخه استحصاليږي. لومړی د Sandmeyer تعامل په واسطه د 5-Brom په مشتقاتو بدليږي چې دهغې څخه دکتلستي هايدروجنيشن په واسطه 1,2,4-Thiadizaole لاس ته راځي.



5-Amino-1,2,4-thiadiazol — 5-Brom-1,2,4-thiadiazol — 1,2,4-Thiadiazol

1,2,4-Thiadizaole يوه بی رنګه مايع ده، دايشيدوټکه ئي 121°C دئ او د ارجاع کوونکو موادو په واسطه يې حلقه په آسانی خلاصيږي.

16.14.لنديز:

دپنځه ضلعي هيتروارومـاتو لکه فوران، پيرول اوتيوفين ساختمانی فورمولونه د Cyclopentadienid-Anion په څير دی چې په هغې کې يو بيګانه اتوم(O,NH,S) دکرب انيون (Carbanion) پرځای راځي. په پنځه ضلعي هيتروارومـاتوکي دهريوه کاربن يوالکترون اودهيترواتوم دوه الکترونونه دارومـاتيکي پاي – الکترونين زيکستيت په جوړولوکې برخه اخلي.دغه 6π الکترونونه دحلقي په پنځواتوموباندې ويشل کيږي چې په نتيجه کي دهرکاربن دپاي الکترونی کثافت ديوه څخه زياد دی. له همدې کبله فوران، پيرول اوتيوفين د پاي(π) الکترونو د غنی هيتروارومـاتو څخه شميرل کيږي. دکاربن اوهيترواتوم ترمنځ اړيکه قسما د پاي π کرکترلري د c-c اړيکواوږدوالی دبنزين په څير ددوه ګونې اويوه ګونې اړيکو ترمنځ واقع ده.

17.14. پـوښتـنـې :

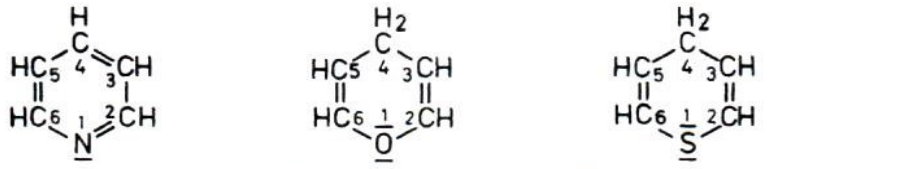
1. په عمومي توګه پنځه ضلعي هيتروارومات د پای الکترونو د کثافت پر اساس له څه ډول هيتروارو ماتو څخه شميرل کيږی؟
2. د پيرول د ميزو ميری سرحدی فورمولونه وليکئ؟
3. د Paal-Knorr د طريقی له مخې فوران څرنګه لاس ته راځي؟
4. د تيوفين د مشتقاتو د استحصال يوه طريقه وليکئ؟
5. د Hantzsch د طريقی پر اساس د پيرول مشتقات څرنګه لاس ته راځي؟
6. په عمومي ډول د ازول (Azole) هيتروارومات د (1,3-Dipolare Cycloaddition) تعاملاتو په واسطه څرنګه حاصليږي د يوه مثال په واسطه يې توضيح کړي؟
7. پيرول د يوه اساسی مرکب په توګه په کومو موادو کې پيدا کيږي؟
8. د پيرول د کتلستی هايدروجنيشن څخه کوم مرکبات لاس ته راځي؟
9. پورفين (Porphin) څه ډول حلقوی سيستم ته ويل کيږي، د هغې حلقوی ساختمان رسم او توضيح يې کړی؟
10. فورفورال (Furfural) د Pentose څخه څرنګه لاس ته راځي د تعامل ميخانکيت يې وليکی؟
11. د بنزين حلقه د پيرول سره په نظری توګه په څو ډوله يوځای (تراکم) کيدلی شی، د ساختمانی فورمولو په واسطه يې توضيح کړئ؟
12. انډول څه ډول ساختمان لري د استحصال يوه طريقه يې وليکی؟
13. د انديګو (Indigo) ساختمانی فورمول وليکی او په صنعت کې څرنګه لاس ته راوړل کيږي؟
14. د انديګو اساسي کروموفور چې د انديګو د تيز رنګ سبب ګرځی، څه ډول ګروپونه لري؟
15. د ډيې لپاره چې د انديګو څخه په صنعت کي د رنګ کولو لپاره ګټه واخيستل شی، انديګو بايد کوم فورم ولري او څنګه ترسره کيږي؟
16. د اندولزين (Indolizine) ميزو ميری سرحدی فورمولونه وليکی؟
17. د Perkin د سنتيزله مخې په صنعت کې Cumarone څرنګه لاس ته راځي؟
18. د 1,2,3-Triazole او 1,2,4-Triazole د توتوميري فورمولونه وليکی؟
19. د تيترازول (Tetrazole) د استحصال يوه طريقه وليکی؟
20. Sydnone څه ډول مرکبات د ته ويل کيږی توضيح يې کړی؟

پـنځـلـسم فـصل

شپږضلـعـي هـيـتـروارومـات

15. سريـزه :

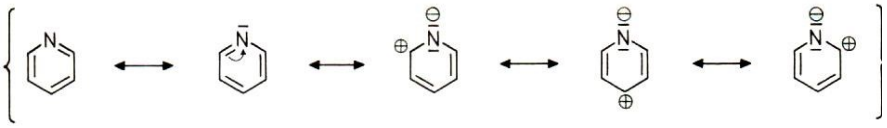
د دغـې هيتروسکليک سلسلې مهـم اواساسی مرکـبات پيريدين ، پيران او تيوپيران دي چې ساختمانی فورمولونه يی په لاندې ډول دي: ،



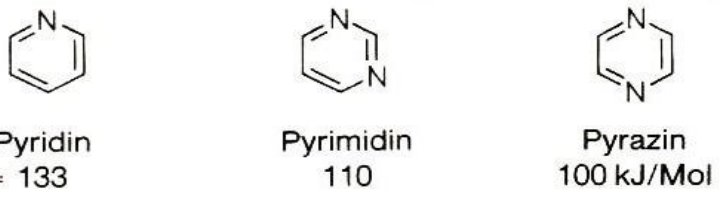
په حلقه کې 2 او 6 موقعيتونه د α او ά د 3 او 5 موقعيتونه د β اوَβ په څيرهم ښودل کيږي. پيريدين او پيران د طبيعي موادو د ساختمان يومهم جزئ د pyrane ـ γ دايشيدوټکی. (B.P.) 80°C او د Thiopyran -γ دا يشدو ټکی B.p=30°C/16mbar ده.

1.15. د شپږ ضلعي هيتروارومـاتـوساختمـانـي فـورمـول اوارومـاتـيـکی خـواص:

پيريدين او په عمومی ډول Azine د بنزين څخه مشتق کيږي .دبنزين دحلقی د کاربن يواتوم اويا څواتومونه د نايتروجن په واسطه عوض کيږي. څرنګه چې د نايتروجن داتوم برقی منفيت (Electronigativitat) د کاربن په پرتله زيات ده نو دحلقی π–الکترونونه دځان خواته کشوی اودحلقی د الفا (α) اوګاما (γ) موقعيت کاربنونه مثبت چارج کيږي چې دميزوميری د سرحدي فورمولو څخه په ښه توګه څرګنديږي:

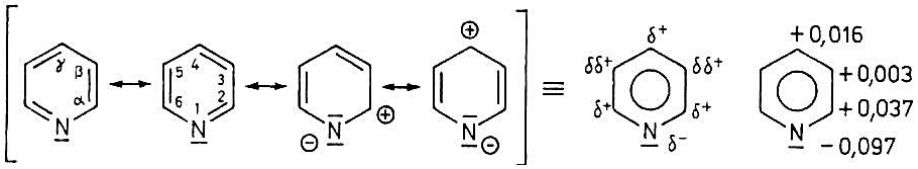


د پنځه ضلعي هيترو اروماتو پر خلاف شپږ ضلعي هيتروارومات د مثال په توګه پيريدين د π– الکترونو د غريبو هيترو اروماتو څخه دي (π - deficient heteroaromatics).
داځکه چې په شپږ حلقه يې هيتروارومات کې د کاربن او نايتروجن هريو اتوم يو الکترون د π-Elecronensextet د جوړلو لپاره ورکوي. اما څرنګه چې د نايتروجن برقی منفيت زياد دی نود π– الکتروني کثافت د کاربن پراتومو د هيترو د اتوم په پرتله کم دئ اود π– الکترونونه د حلقی پراتومو باندي په مساوي ډول نه ويشل کيږي.
د پيريدين او Azine د ميزوميری انرژی د بنزين (151 kj/ mol) په پرتله کمه ده.



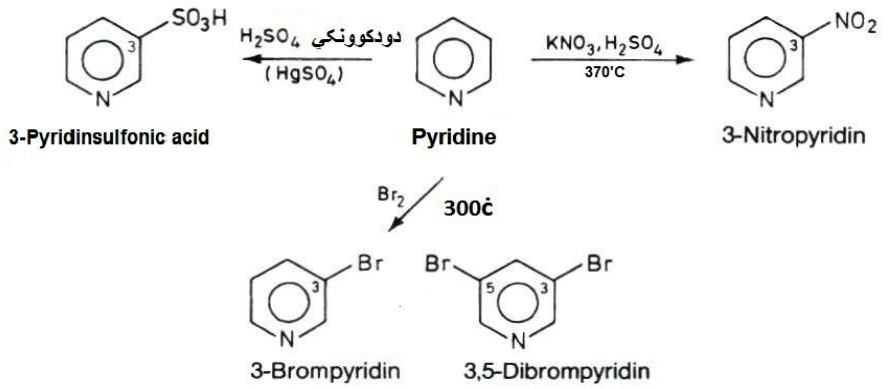
په پيريدين کې د C–N د اړيکي اوږد والی 0.134 nm ده چې د C = N - د دوه ګوني (0.128nm) او د C - N - د يو ګوني اړيکي (0.147 nm) ترمنځ واقع ده او د CC ټولی اړيکي د بنزين په څير (0.139nm) دي.

2.15. د پيريدين **pyridine** ګروپ:
پيريدين د ډبروسکاروپه قير (0.1٪)او دهډوکو په تيلوکې پيدا کيږي. اندرزون (Anderson) په 1851 کال کې پيريدين د هډوکو د وچ تقطير څخه لاس ته راوړ.
د پيريدين مالیکول د بنزين په څير 6 ديلوکلايز شوی پای الکترونونه لري چې دلاندې سرحدي فورمولو په واسطه تشريح کيدلی شي.



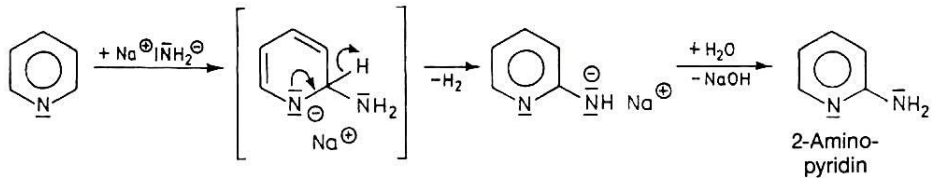
دوه اولي فورمولونه د کيکولي Kekule دبنزين فورمولو سره مطابقت کوی، سر بيره پردې الکترونيګاتيف نايتروجن د پای (π) الکترونونه دځان خواته کش کوي چې دهغې په نتيجه کې الکترونی کثافت دکاربن پراتومو په حلقه کې کميږي اودمالیکول دقطبی کيدو سبب ګرځي چې ديپول مومنت يې $7,5.10^{-30}$cm دئ. دغه ايفکت د پيريدن په قطبی(پولارشوی) سرحدی فورمولو کې په ښه توګه څرګندیږی ،چې له همدې سببه پيريدين دپای (π) الکترونو د فقيرو هيترو ارومات له جملې څخه شميرل کيږي.

1.2.15. د پيريدين خواص: پيريدين يوه ضعيفه قلوی ده چې بدبوی لری،دايشدوتکی ئي 115°C ده، داوبو سره په هر تناسب ګډيږي. د پيريدين pyridine قلويت(pka=5.2) دپيپريدين Piperidine (pka=11.12) په پرتله ډير کم دئ.
که پيريدين د الکتروفيلي معيارو سره يوځای شي نود پيريدين مالګې جوړيږي او د نايتروجن اتوم مثبت چارج نيسي چې دحلقی π الکترونونه په ډير قوی شکل دځان خواته کشوی اوپه خاص ډول په ۲، ۴ او ۶ کاربن باندې الکترونی کثافت ډير کميږي. له همدی سببه الکترفيلی تعويضي تعاملات په پيريدين باندې په ډير مشکل د سختو شرايطو لاندې اجراکيدلی شی هغه هم يواځې د حلقې په ۳ او ۵ موقعيت کې.
دمثال په توګه د پيريدين د برومينشن څخه د سانتي ګيراد په 300 درجوکې 3- Brom-Pyridine دیو کم مقدار 3.5 – Dibrom-Pyridine تر څنګ حاصليږي.
همدارنګه دپيريدين د سلفونيشن څخه د دودکونکی ګوګړو دتيزابو سره د $HgSO_4$ په موجوديت او 230°C کې Pyrdine–3–sulfonic acid (محاصله ٪70) لاس ته راځي.
دپيريدين د نايتريشن څخه د پتاشيم نايتريت سره د دود کونکې ګوګړو تيزابو کې د سانتي ګيراد په 370°C درجو کې 3-Nitro-Pyidine حاصليږي. د فريدل ـ کرفت تعاملات د پيريدين سره نشی اجرا کيدلی. (8).



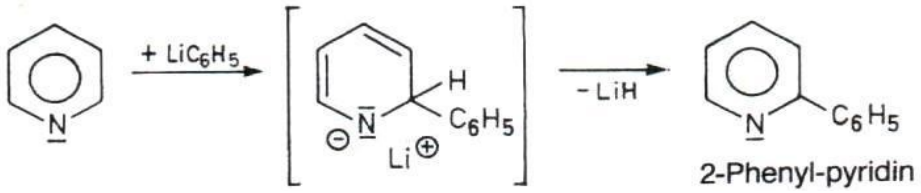
د دې پرخلاف نکلیو فیلی تعویضي تعاملات د پیریدین حلقې په 2 او 6 موقعیت کې د انیونو د مثال په توګه د $\overset{\ominus}{N}H_2$ او $\overset{\ominus}{O}H$ په واسطه د بنزین حلقې په پرتله په اسانۍ اجرا کیږي.

2.2.15. د **Tschitschibabin** تعامل: د پیریدین د مستقیم امینیشن لپاره پیریدین د سودیم امایډ سره په دای میتایل انیلین اویا مایع امونیا کې تر هغه وخته پورې تودووخه ورکول کیږي چې د هایډروجن ګاز ازادیدل بند شي. د تعامل میخانکیت پدې ډول دئ چې لومړی د $\overset{\ominus}{N}H_2$ انیون نکلیوفیل د پیریدین حلقې پر دوهم کاربن نصب کیږي او د هغې سره جوخت د هایډرایډ انیون $\overset{\ominus}{I}H$ جدا کیږي او سمدستي د NH_2 دګروپ دیوه پروتون سره یوځای کیږي او د هایډروجن مالیکول جوړوي. لومړی د 2-Aminopyridine د سودیم مالګه جوړیږي چې د هغې د هایډرو لایز وروسته 2-Aminopyridine (محاصله ٪80 – 75) حاصلیږي.

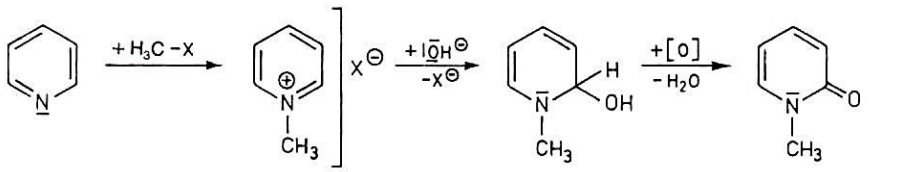


که چيرې امينيشن دوام وکړي نو 2.6-Diaminopyridine توليديږي چې د تعامل محامله ٪90 – 80 دئ . که د پيريدين 2 او 6 موقعيتونه ډک وي نو پدې حالت کې د 4-Aminopyridine مشتق لاس ته راځي.

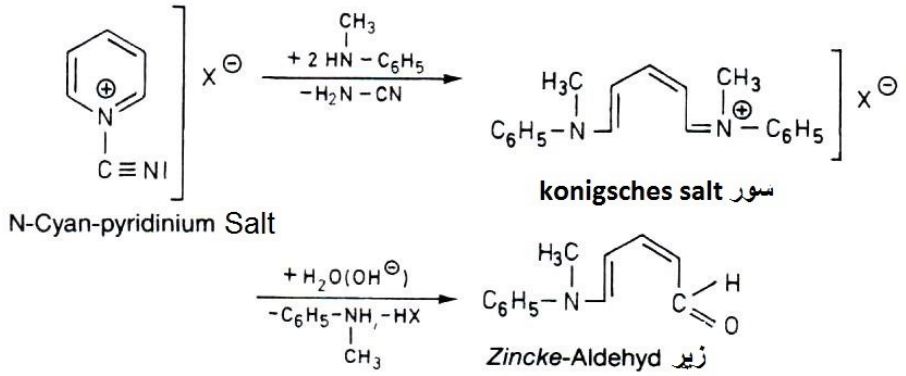
په ورته ډول د Phenyllithium او n-Butyllithium تعامل د پيريدين سره د نايتروجن په اتموسفير کې تر سره کيږي او پدې توګه دفينيل اويا دn-Butyl ګروپو نصب کيدل د پيريدين په دوهم کاربن باندې ممکن کيږي (k.ziegler) د مثال په توګه:



3.2.15. د **N- Alkyl- Pyridinium** مالګې: د غه مالګې د پيريدين او الکايل هلوجند د تعامل څخه حاصليږي څرنګه چې د N-Alkylpyridinium په مرکباتو کې د نايتروجن اتوم د مثبت چارج له کبله د حلقې الکترونی کثافت د پيريدين په پرتله کم دئ نو له همدې سببه د هايدرو اکسايد آيون نکليوفيل د حلقې پر دوهم کاربن نصب کيږي او د يوه آيونی مرکب څخه د غسی مرکب جوړيږي چې اتومي اړيکی لری او Hantzsch هغه د " Pseudobase" يعنې د غلطی قلوی په نامه ونښوده. دغه مرکب د K3(CN)6Fe Potassium hexacyano ferrate د اکسيديشن په واسطه په N-Methyl-α-pyridon بدليږي د مثال په توګه:



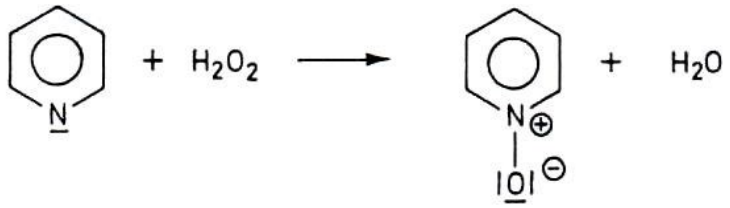
که چیری دپورتنئ مالګې په مرکب کې د نایتروجن پر اتوم یو قوی الکترون را نیونکئ ګروپ دمثال په توګه سیانید CN– نصب وي نود نکلوفیلی معیارپه واسطه حلقه خلاصیږي او ورپسي د حلقې نایتروجن جداکیږي. دغه تعامل د مثال په توګه د Zincke-Aldehydپه استحصال کې لیدل کیږي. د Zincke-Aldehyd داستحصال لپاره N-cyan-pyridiniumbromid چې دپیریدین او بروم سیان څخه لاس ته راځي د N-Methylainilin سره یوځای کیږي.N– میتایل انیلین نکلیوفیلي تعامل اجراکوي اودسیان امید د جداکیدو وروسته Konigsche salt حاصلیږي .دغه مالګه په قلوی چاپیریال کې په N-Methyl-anilin او (zinkeAldehyd) 5-N-Methyl-anilino-2.4-pentadienalباندی هایدرولایز کیږي.



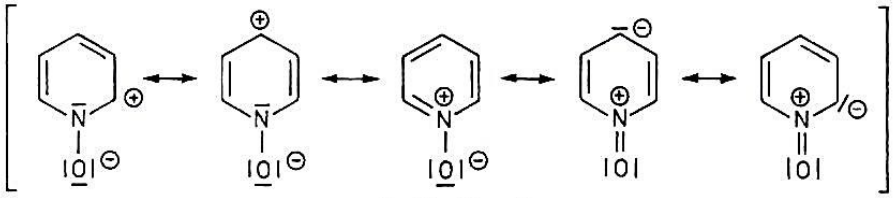
4.2.15. دپیریدین استعمال: **پیریدین د یوه ښه محلل په توګه د ځینو غیر عضوی مالګو او ډیرو عضوی مرکباتو لپاره استعمالیږي. همدارنګه پیریدین د اسایلیشن په تعاملاتو کې کتلستی اثر لری او هم آزاد شوي HX پرځان نصب کوي او د Pyridinium مالګه جوړیږي. ددې لپاره چې دایتانولو دځشلو څخه ممانعت وشی نو پیریدین د اخلال کونکي مادي په توګه وراچول کیږي.**

3.15. د پیریدین مهم مشتقات:

Pyridine-N-oxide: دپیریدین او یا د هغې د مشتقاتو د اکسیدیشن څخه د پراسید اویا د 30٪ هایدروجن پر اکسید په واسطه حاصلیږي د مثال په توګه:

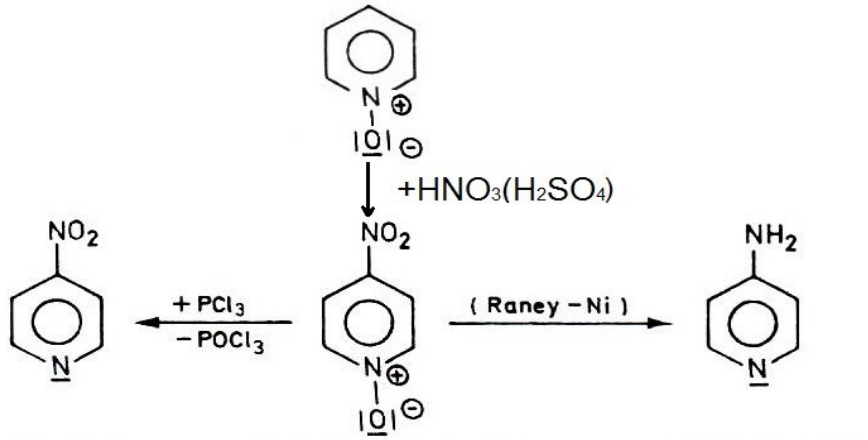


په Pyridine–N–oxide کې نکليوفيلي تعويضي تعاملات په 2 او 4 موقعيت کې برتری لري، ليکن الکتروفيلي تعويضي تعاملات دپيريدين پرخلاف په 4 موقعيت کې اجرا کيدلی شی، دا ځکه چې د مالیکول پولاریزیشن (قطبی کیدل) د دي سبب ګرځي دالفا (α) او ګاما (γ) موقعيتونه مثبت اوهم منفي چارج ونيسی.

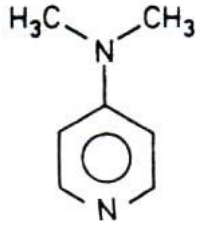


Pyridin-N-oxid

که پيريدين - N - اکساید د نيترير تيزابو سره يوځای شي نو 4- Nitro- pyridine- N- oxide 85٪ حاصليږي چې ديوه زيات مقدار Phosphor (III)chlorid سره په کلوروفورم کې په 4-Nitropyridine اوړي .که چيرې Pyridine –N- oxide ته د Raney – Nickel سره په بی اوبو اسيتک اسيد او اسيت انهايدراید کې تعامل ورکړل شی نو د اکسيجن د جدا کيدو سربيره د نيترو ګروپ هم د امين په ګروپ ارجاع کيږي او 4-Amino - pyridine لاس ته راځي (1).

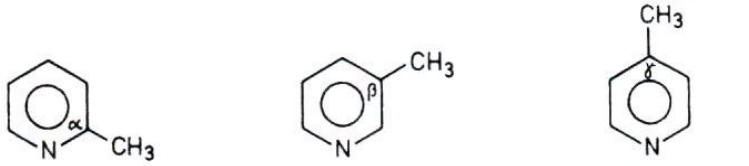


دپيريدين مشتق (DMAP) 4- Dimethylaminopyridine په اسايليشن کې دکتلست په توګه استعمالیږي.



4-Dimethylamino-pyridin

1.3.15. (**Methyl – pyridine**) **Picoline**: پیکولین (میتایل پیریدین) دري ساختمانی ایزومیری لری:

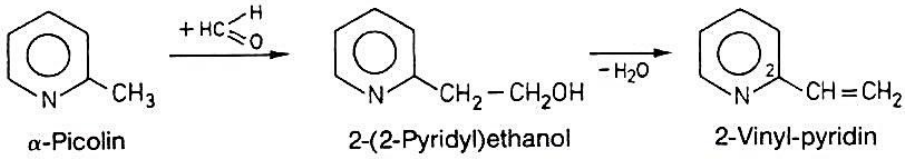


α-Picolin (2-Methyl-pyridin) B.p. 128,8 °C

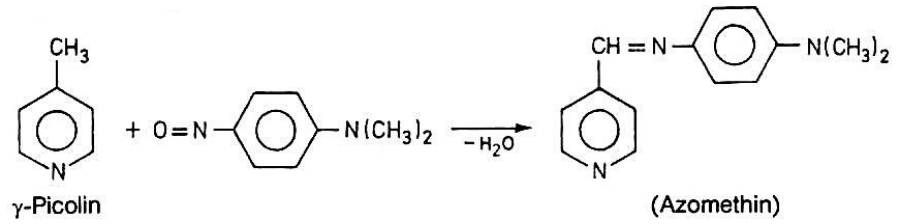
β-Picolin (3-Methyl-pyridin) B.p. 143,4 °C

γ-Picolin (4-Methyl-pyridin) B.p. 143,1 °C

دالفا(α) او ګاما(γ) په موقعيت کې د ميتايل ګروپونه ډير فعال دي د الديهايد او نيتروزو مرکباتو سره په ښه توګه تعامل کوي. دفعال ميتلن ګروپو په ځير دهغوی څخه يو مالیکول اوبه جدا کيږي او د کندينزيشن محاصله لاس ته راځي. په صنعت کې α-Picoline او فورم الديهايد څخه لومړی دالدول په ځير يو منځنی مرکب جوړيږي چې د يوه مالیکول اوبو جداکيدو وروسته په 2-Vinylpyridin اوړي.



د 2-Vinyl-Pyridine او Butadien د Copolymerisation څخه يوه الاستيکی ماده جوړيږي چې ډيره چسپناکه ده او دنيلون دانساجو(ټوکر) لپاره د چسپوالي ښه قابليت لری او دټاير جوړولو فابريکو کې ورڅخه ګټه اخسيتل کيږي. په ورته ډول د γ-Picoline او P-Nitroso- dimethylaniline د کندينزيشن څخه د Azomethine اړوند مرکب حاصليږي.



β-Picoline پدې ډول د کندينزيشن تعاملات نشی اجراکولی.

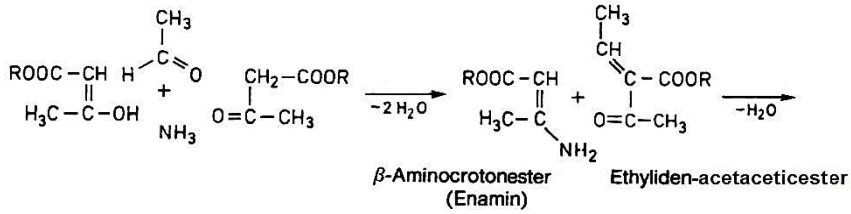
د پيريدين دورته مرکباتو داستحصال لپاره زيادتره د Hantzsche- dihydro pyridine synthese څخه کار اخيستل کيږي چې په هغه کې د β-keto-acidester (دوه موله)، Aldehyd (يومول) او امونيا (يومول) حلقوی تراکم (کندينزيشن) اجرا کوي.

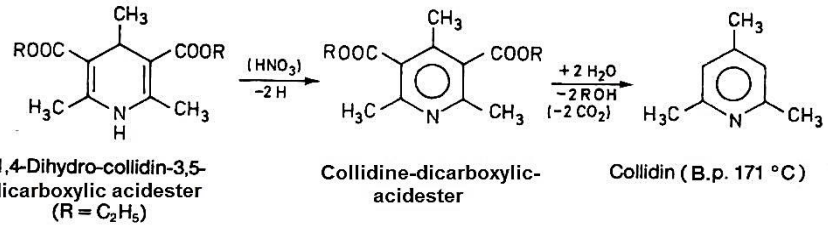
دتعامل جريان د مثال په توګه د اسيت اسيتک ايستر، اسيت الديهايد او امونيا په کندينزيشن کې تشريح کيږي. د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ:

د اسيت استيک ايستر يومول د يوی خوا د کنوفيناګل Knoevenagel د ميخانکيت پر اساس د اسيت الديهايد سره Ethyliden-acetacetic ester جوړوی او له بلې خوا داسيت اسيتک ايستر دوهم مول د يوه مول امونيا سره په β – Aminocroton ester بدليږي. دغه ديوه Enamin په توګه د EthyLiden – acetacetic ester سره د Michael جمعي تعامل اجرا کوی او د هغې سره جوحت د Cyclisation عمليه هم تر سره کيږي چې د هغې په نتيجه کې

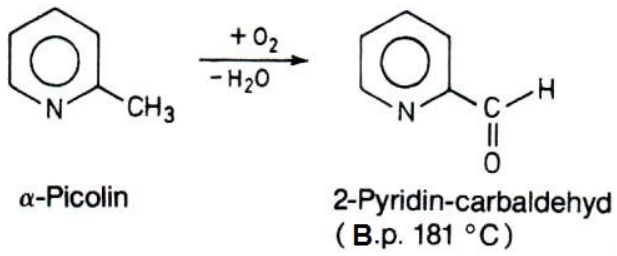
1.4–Dihydro–collidine–3.5–dicarbonicacidestsr حاصليږي.

داخيري مرکب داکسيديشن څخه د HNO_3 په واسطه Collidine dicarboxylic acid ester جوړيږي چې د هايدرولايز او ورپسې دی کاربوکسيليشن وروسته په Collidine اوړي:

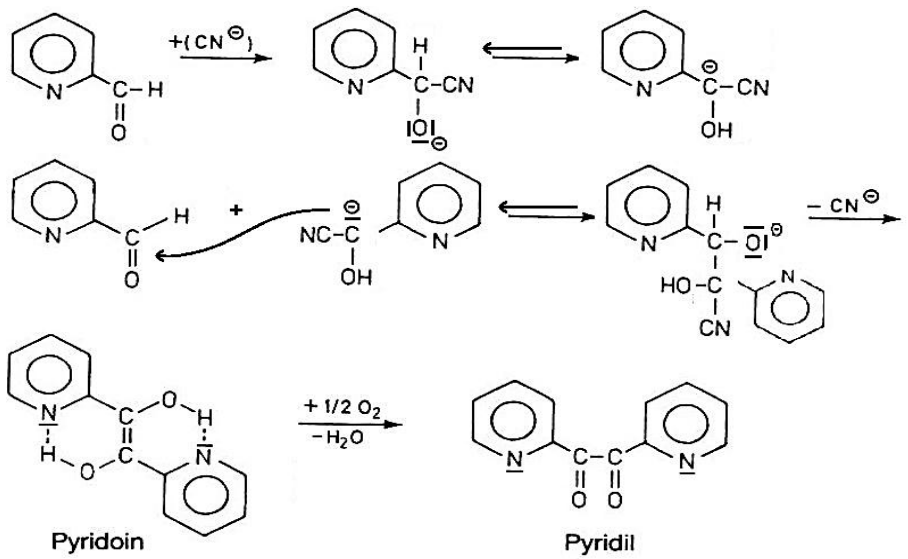




2.3.15. Pyridinaldehyde : د پيريدين الديهايد د اړوند Picoline څخه دهوا د اکسيديشن په واسطه د V_2O_5 په موجوديت کې حاصليږي د تعامل محاصله 40٪ ده(Mathesاو Sauermilch) دمثال په توګه:

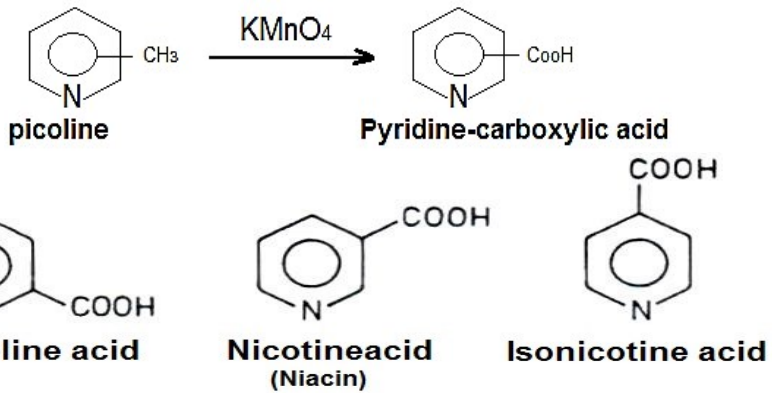


د بنزالديهايد او Furfural په څير Pyridine – carbaldehyd -2 دوه مالیکوله د سیانیدانیون ($\overset{\ominus}{C}N$) په موجودیت کې په اسانۍ په Pyridoin کندینزیشن کیږي. البته دغه مرکب د هایدروکسی کیتون په شکل نه پاتی کیږي او د هایدروجن اړیکو په واسطه چې دمالیکول دثبات سبب ګرځي د Endiol-Doppelchelat ساختمان نیسي چې تیز نارنجی رنګ لري. که چیری د دغه مرکب د میتانول محلول څخه هوا تیره کړو نو په Pyridil بدلیږي.



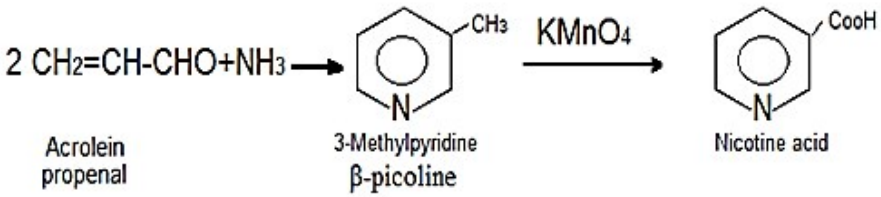
3.3.15.پیریدین کربوکسیلیک اسید (Pyridine –carboxylic acid) :

دالفا (α -) ،بيتا (β -) اوګاما Picoline - γ د اکسيديشن څخه د $KMnO_4$ په واسطه Picoline acid ، Nicotine acid او Isonicotine acid حاصليږي.



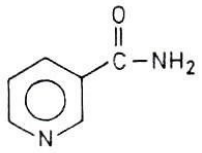
د پيريدين کربوکسيليک اسيد Decarboxylation د بنزوئيک اسيد په پرتله په اسانۍ اجرا کيږي .ددې کربوکسيليشن چټکوالی دکربوکسيل ګروپو په موقعيت پوری اړه لري چې د چټکوالي سلسلې په دې ډول ده $3 < 4 < 2$.

(Niacin) Nicotine acid يو ويټامين دئ او د پوستکئ ناروغيو د تداوي لپاره استعماليږي. د Isonicotine acid د هيدرازيد څخه يعني د (Neoteben) Isonicotine acid hydrazid څخه د نری مرض (توبرکلوز) دتداوی لپاره کاراخيستل کيږي. څرنګه چې د پيريدين ځينو مشتقاتو خاص اهميت پيدا کړ نو دکيميا پوهان پدې لټه کې شول چې د هغوي د استحصال طريقې پيدا کړی د مثال په توګه:



Nicotin amid (Pyridine–3 carboxylic acid amid) يو انسانی Antipellagra–Vitamin

دئ چې د پوستکي د ناروغيو د تداوی لپاره پکاريږي او هم د غه مرکب په حياتی کيميا کې ډير ارزش لري ځکه چې دانزايمو اساسی ماده چې په وجود کې د هايدروجن دانتقال سبب ګرځی تشکيلوی زياتره دتي ورکوونکو (پستاندار) حيواناتو په ځګر اوعضلاتو کې، خميره، شيدواودغله جاتو په غوزه (جوانه) کې پيدا کيږي.

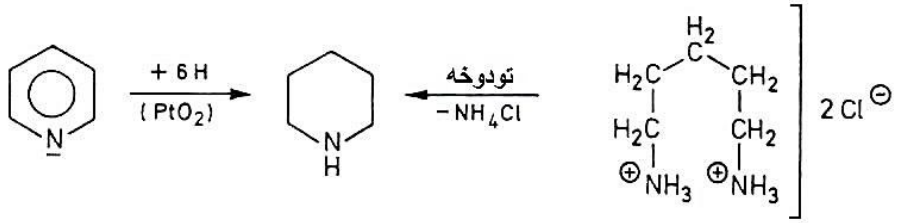


Nicotinamid
Nicotinacidamid

(Isoniazid) Isonicotinacidhydrazid يو دير مهم مرکب دئ چې د هر ډول او هري مرحلي نری مرض (توبرکلوز) د تداوي لپاره استعماليږي. دغه دوا د نری مرض دنورو دوګانو سره يو ځای استعماليږي.

4.3.15. پيپريدين (**Hexahydropyidine**) **Piperidine** :

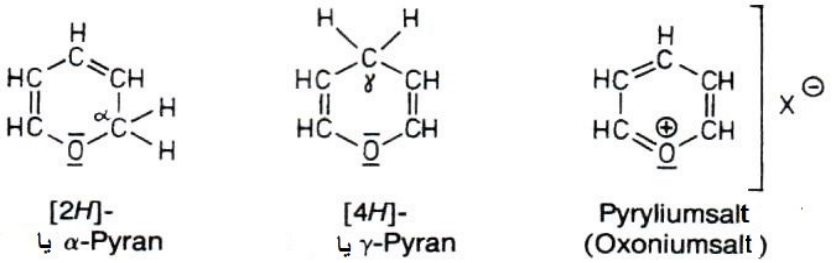
پيپريدين يوه بی رنګه مايع ده چې دايشيدوټکه ئی 106 °C ده. پيپريدين يا د پيريدين دکتلستي هايدروجنيشن څخه د پلاتين پرسطح او يا د تودوخې په واسطه د Pentamethylendiamin-dihydrochlorid څخه چې دامونيا يو مالیکول دامونيم کلورايد په شکل جدا کيږي حاصليږي.



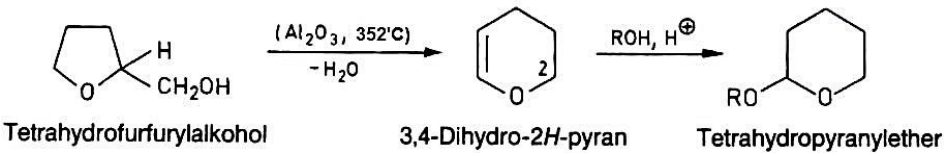
Pyridin Piperidin Pentamethylendiamin-dihydrochlorid

د پيريدين پرخلاف پيپريدين د دوهمي اليفاتيکی امين په څير قوی قلوی (pka = 11.12) ده.

4.15. د پيران **Pyrane** ګروپ: د دوو شپږ ضلعي هيتروسکليک مرکباتو څخه چې د اکسيجن يو اتوم د کاربن ، کاربن دوې دوه ګونې اړيکي لري يعنې دالفا–α اوګاما Pyrane -γ څخه الفا– اوګاما Pyron-γ او همدارنګه د Pyrylium مالګې مشتق کيږي.

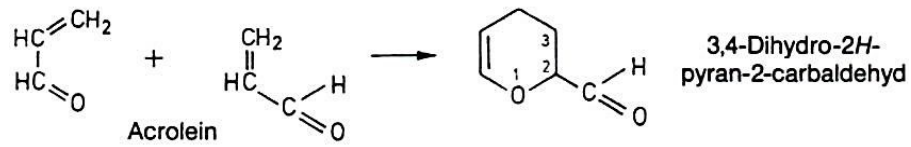


3.4–Dihydro–2H-Pyrane د Tetrahydrofurfurylalkohol څخه د Al_2O_3 پرسطح لاس ته راوړل کيږي.

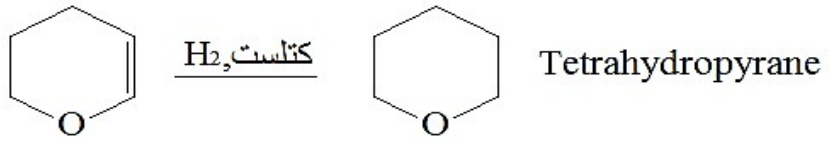


Dihydro–2H–Pyrane- 3,4 داولی، دومي او فينولی OH – ګروپو لپاره د ښه ساتونکی ګروپ په توګه استعماليږي .داولی- ،دومی الکولو او دفينولو سره دتيزابی کتلست په موجوديت کې په اسانۍ Tetahydropyranylether حاصليږي چې د قلوی په مقابل کې ثابت دي او د نريو (رقيق) تيزابو سره په اسانۍ دوباره جدا کيدلی شی.

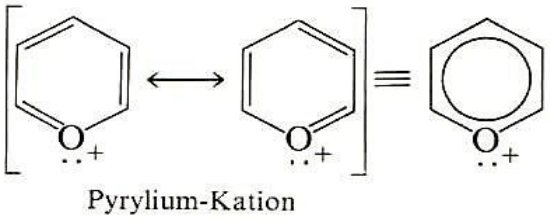
3,4–Dihydro–2H–Pyrane–2–Carbaldehyd ددیلز– الډر Diels- Alder تعامل په واسطه د Acrolein څخه لاس ته راوړل کيږي. د Acrolein يو مالیکول د Dien اوبل مالیکول يې د Dienophil په توګه عمل کوي.



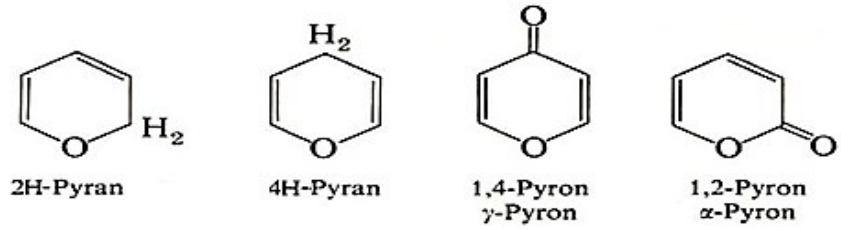
د Dihydropyrane دکتلستی هایدروجنیشن څخه Tetrahydropyran حاصليږي چې له هغې څخه د کاربوهایدریتو او یا قندی موادو په کیمیا کې Pyranose مشتق شوي دي.



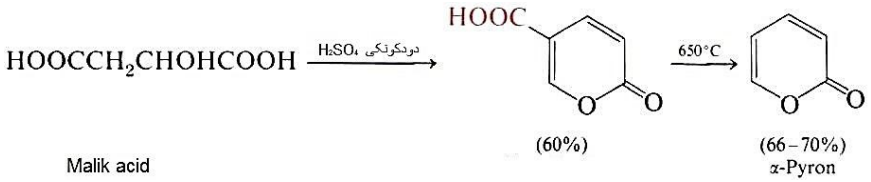
1.4.15. Pyrone او د **Pyrylium** مالګي: د Pyrylium کتیون حلقوی سیستم یوه د اکزونیم Oxonium مالګه ده چې بنزوئیدی ریزونانس لري.



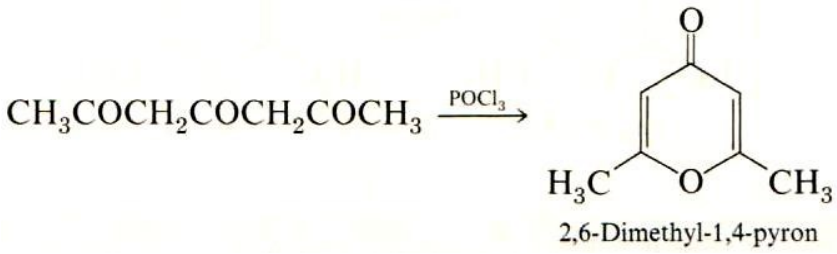
2H–Pyran او یا 4H–Pyran یوحنثی اساسی حلقوی سیستم دئ چې د هغې مهم مشتقات یو غیرمشبوع کیتون 1.4 – Pyron (γ- Pyron) او غیر مشبوع لکتون 1.2– Pyron (α-Pyron) دي.



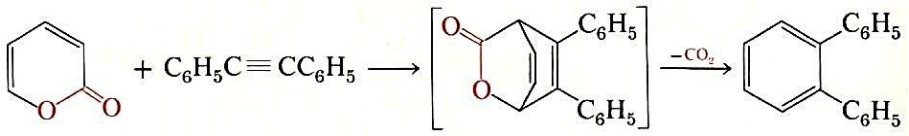
که چیر مالیک اسید Malic acid د دودکونکي ګوګړو تیزابوسره یوځای شي نو 1.2 – Pyron –5–carboxylic acid جوړیږي چې په تودوخه کې ددې کربوکسیلیشن Dearboxylation وروسته په α – Pyron بدلیږي.



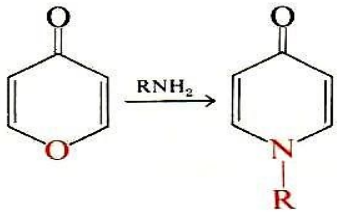
γ - Pyron د 1.3.5 – Triketon د انيترامالیکولار Intramolekular سکلیزیشن Cyclisation څخه حاصلیږي د مثال په توګه:



α – Pyron یو Dien دئ اود مناسبو (وړ) Dienophil سره د Diels- Alder تعامل اجرا کولی شي. منځنی مرکب د تودوخې په واسطه دې کربوکسیلیشن کیږي او پدې ډول د بنزین مشتقات حاصلیدلی شي د مثال په توګه:

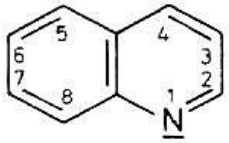


Pyrone د امونیا او اولی امین سره په اسانی په اړوند Pyridonen بدلیږي.

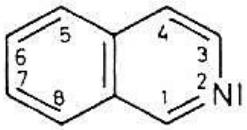


5.15. د بنزين متراکم شوی حلقي د پيريدين او **گاما** - پيرون سره :

د بنزين حلقي اورتوکندينزيشن (Orthokondensation) د پيريدين حلقي سره په دوه قسمه اجرا کيږي چې د هغې څخه دوه اساسی مرکبات Quinoline او Isoquinoline توليديږي(15).



Quinoline



Isoquinoline

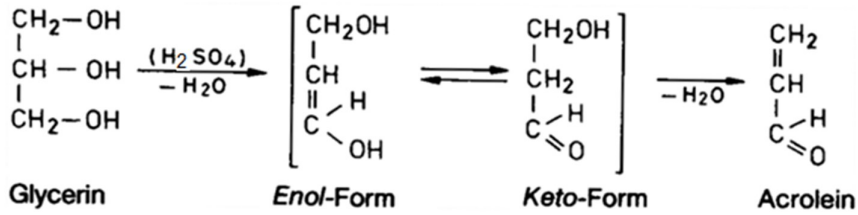
د دواړوساختمانی ايزومير حلقوی سيستمونه د اساسی تنې (اسکليت) په توګه په الکالوئيد Alkaloid کې وجود لري. Isoquinoline (Pka = 5.42) د Quinoline (Pka = 4.90) څخه د قوی قلويت په واسطه توپير کيږي. د دوی اړيکې د نفتالين مالیکول ته ډيری ورته دي.

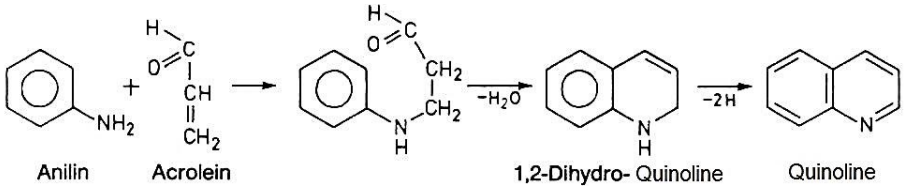
1.5.15. د **Quinoline** ګروپ :

قينولين په کال 1834 کې د ډبروسکارو په قير کې و موندل شو او لږ څه موده وروسته (1842) د شينين Chinin په القلي تقطير کې تشخيص شو.

1.1.5.15. د **Quinoline** استحصال :

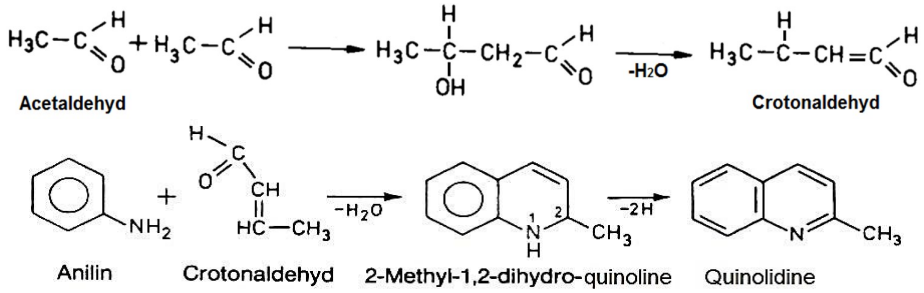
1- Skraup Quinoline Synthese: انيلن ته د بی اوبو ګليسرين، دګوګړو غليظو تيزابو او $FeSO_4$ سره د نيترو بنزين په موجوديت کې چې د Dehydrogenation په توګه استعماليږي، تودوخه ورکول کيږي. لومړی د ګليسرين څخه د اوبو د جدا کيدو په واسطه Acrolein حاصليږي چې دانيلين سره په 1.2 – Dihydro – Quinoline کندينزيشن کيږي. په اخير کې د Dehydrogenation عمليه اجرا کيږی او Quinoline لاس ته راځي.





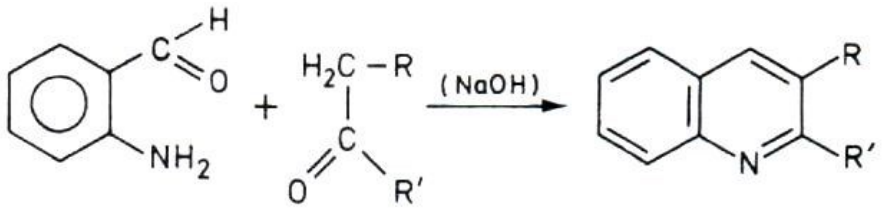
2 ـ Doebner–v.Miller–quinolonesynthese:

د Skraup طریقی ته ورته دانیلین او کروتون الدیهاید د کندینزیشن څخه Quinolidine (2–Methyl–quinoline) حاصلیږي لومړی د تعامل په جریان کې د دوومولو اسیت الدیهاید څخه د الدول کندینزیشن په واسطه اسیت الدول او ورپسې کروتون الدیهاید جوړیږي چې د مالګې تیزابو په موجودیت کې د انیلین سره په 2- Metyl – 1.2 – dihydro – quinoline بدلیږي. دغه مرکب د دې هایدروجنیشن موادو په موجودیت کې په 2–Metyl–quinoline اکسیدی کیږي.

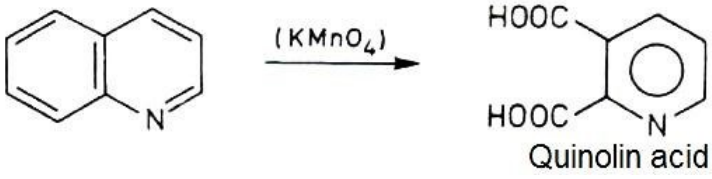


3- Friedlander – synthese:

ددې طريقې اساس د α–Aminobenzaldehyd القلی کنديزيشن (تراکم) دالديهايد اوياکيتون سره، چې دکيتو ګروپ ترڅنګ د -CH2- فعال ګروپ ولري تشکيلوي د مثال په توګه:



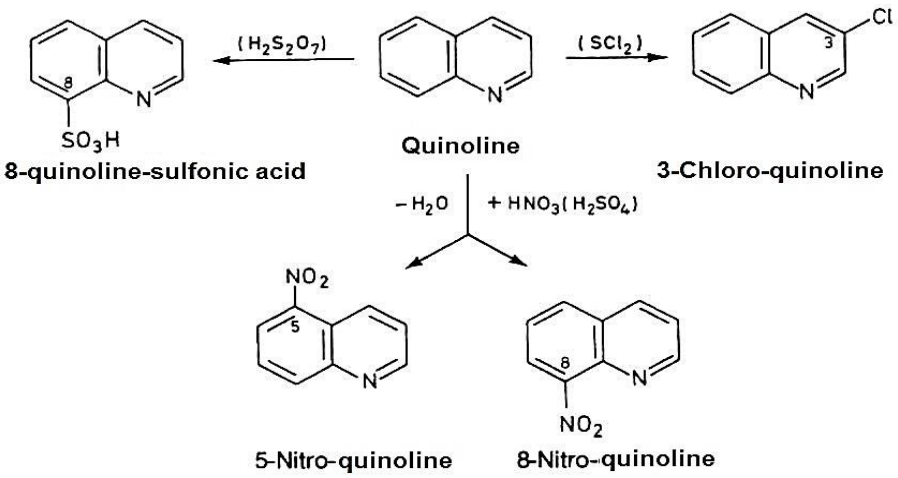
2.1.5.15. خواص او استعمال: قينولين يوه بې رنګه، تيز بوی ورکونکې مايع ده چې د سانتي ګيراد په 237° درجو په ايشيدو راځي او د هغې قلويت نږدې دانيلين سره برابر دئ. د پتاشيم پرمنګنات KM_nO_4 د اکسيديشن په واسطه په 2.3 – Pyridinedicarboxylic acid (Quinolin acid) بدليږي.



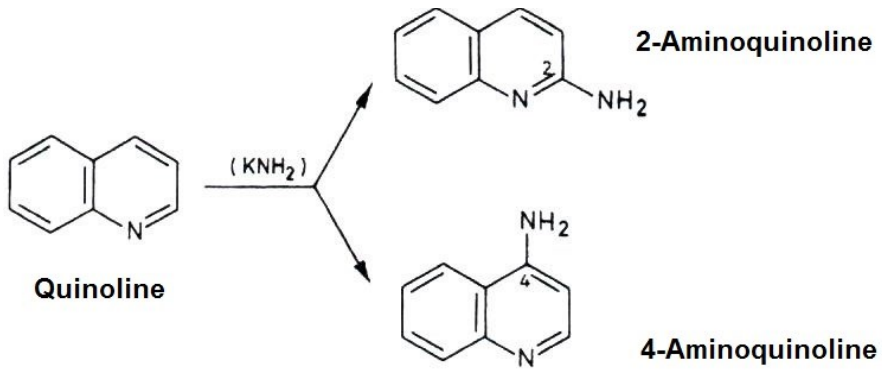
Quinolin acid

د قينولين د کتلستی هايدروجنيشن په واسطه لومړی د هيتروسيکل حلقه او ورپسی دبنزين حلقه مشبوع کيږي او دهغې څخه Tetrahydroquinoline او Decahydroquinoline حاصليږي. دواړه مرکبات دومي امين دي او Piperidin ته ورته دي.

الکتروفيلي تعويضي تعاملات د Quinoline سره د Pyridine په پرتله په اسانۍ اجرا کيږي. الکتروفيلي معيارونه په نښه توګه دبنزين پرحلقه نصب کيږي د مثال په توګه د قينولين دنايتريشن څخه (53٪) 5- Nitroquinoline او (47٪) 8 – Nitroquinoline او دسلفونيشن څخه ئې 8 – Quinoline – sulfonic acid داصلی مرکب په توګه حاصليږي. يوا ځې د قينولين دهلوجنيشن څخه 3 – Halogenquinoline لاس ته راځي.

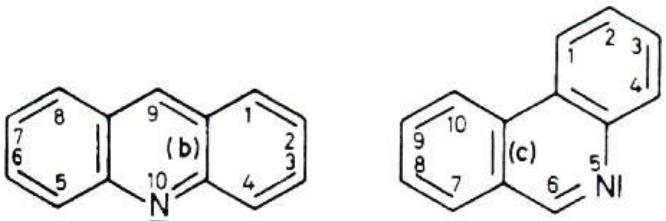


نکلیوفیلي معیارونه لکه پتاشیم امایډ ، پتاشیم هایدرواکسایډ او فینیل لیتیم د پیریدین په څیر په ښه توګه د قینولین پر دوهم کاربن نصب کیږي، مګر د څلرم کاربن سره هم تعامل کوي، د مثال په توګه د قینولین او پتاشیم امایډ دتعامل څخه 2- او–4 Aminoquinoline حاصلیږي.



6.15. دبنزو قینولین **Benzoquinoline** ګروپ:

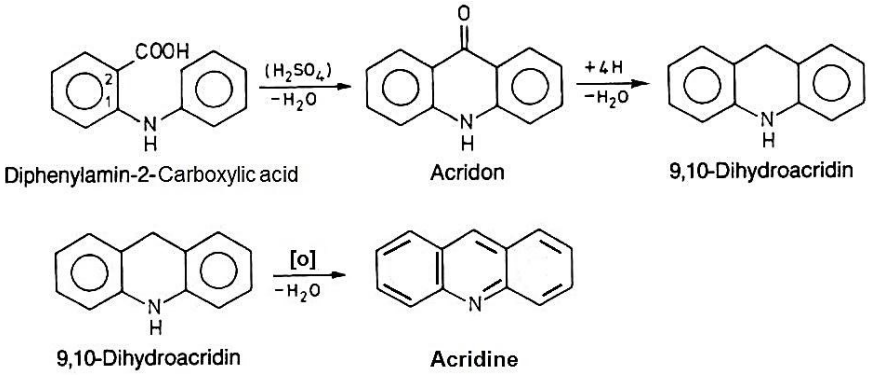
که چيري د بنزين حلقه د قينولين حلقې د b ضلعی سره تراکم وکړی نو Acridine (Benzo[b]quinoline) او که د C ضلعی سره تراکم وکړی نو Phenanthridine (Benzo[c]quinoline) حاصليږي.



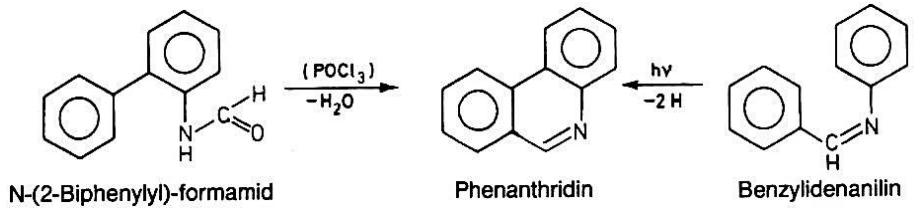
په دواړه حلقوی سيستمو کې نمره وهنه د هيترو اتوم څخه نه شروع کيږي Aciridinc د " a " نوم ايښودنې له مخې د Aza-anthracen – 10 په توګه هم ښودل کيږي.

1.6.15. Acridine : د اکريدين کم مقدار د ډبروسکارو په قير کې وجود لری، بی رنګه دستنو په څير کرستلونه جوړوی اودويلی کيدو (M.p) ټکه ئي 111°C دئ. دقوی معدنی تيزابو سره مالګې جوړوی ،زيږ رنګی محلول ئي آبی فلوريسنس (Fluoreszenz) لري.

په صنعت کې Acridine په ښه توګه د Dihydroacridine - 9.10 داکسيديشن څخه حاصليږي. د Dihydroacridine-9.10 داستحصال لپاره–2–Diphenyeamin carboxylic acid څخه کار اخيستل کيږي چې لومړی په Acridon بدليږي او دهغې د ارجاع څخه د سوډيم او اميل الکولو په واسطه Dihydroacridine -9.10 لاس ته راځي.



2.6.15. فينانتريدين **Phenanthridine** : د Bischler–Napieralski **تعامل** له مخې فينانتريدين دN- (2- Biphenyl)-formamid خخه د تودوخې په واسطه د$Pocl_3$ سره لاس ته راځي. له بلې خوا فينانتريدين د Benzylidenanilin د دې هايدروجنيشن څخه د hv په واسطه هم حاصليږي.



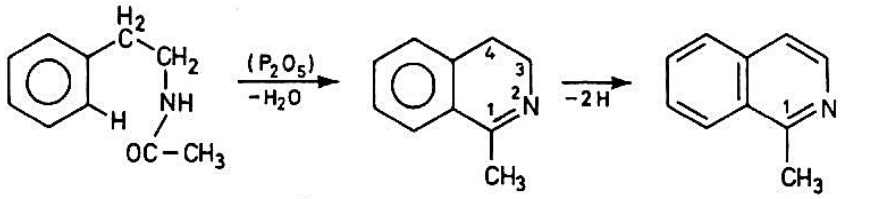
فينانتريدين د نريو (رقيق) ايتانولو څخه کرستل کيږي، دويلی کيدو (M.p) ټکه ئې 108°C دئ، په اوبلن محلول کې آبی فلوريسنس لری او ضعيفه قلوی ده(Pka= 5.58).

7.15. ايزوقينولين **Isoquinoline** ګروپ:

ايزوقينولين هم د ډبروسکارو په قيرکې پيدا کيږی اود بنزالديهايد په شان بوی لري، دويلی کيدو (M.p.) ټکه يې 265 °C او د ايشيدو (B.p) ټکه يې 243 °C دئ ،په خواصو کې قينولين ته ورته دئ.

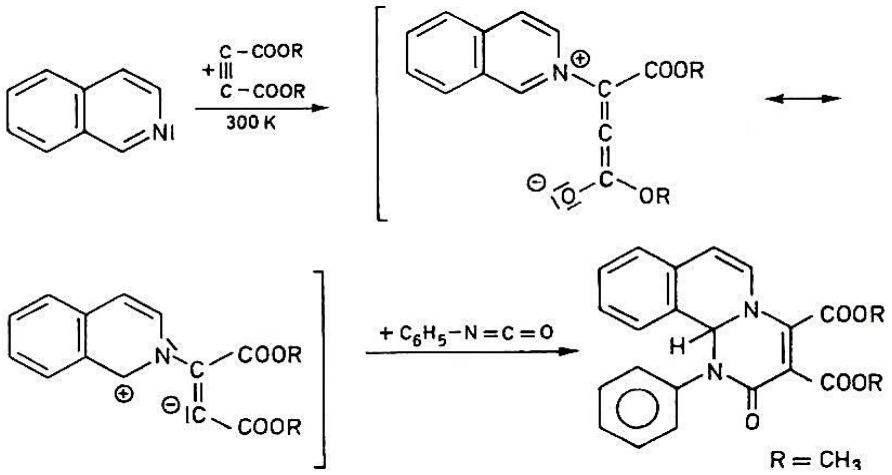
1.7.15. استحصال :

1- د Bischler–Napierlski تعامل(1983):
N – Acyl –β – Phenylethylamin د تودوخې او اوبو جدا کوونکو موادو لکه P_2O_5 یا $POCl_3$په موجودیت کې په بنزین اویا تیترالین کې دمحلل په توګه داینترا مالیکولارسیکلیزیشن (Intramoleculare cyclisation) په واسطه په 3.4 – Dihydro – isoquinoline بدلیږي، چې له هغې څخه د پتاشیم پرمنګنات د اکسیدیشن او یا د پلادیم د دې هایدروجنیشن په واسطه د ایزو قینولین اړوند مشتقات حاصلیږي. د مثال په توګه د N–phenethylacetamid څخه1–Methyl–isoquinoline لاس ته راځي:



N-Phenethyl- acetamid 1-Methyl-Isoquinoline

2.7.15. د ایزوقینولین **1.4 –Dipolar cycloaddition**: دکاربن حلقود جوړښت لپاره د Diels – Alder تعاملات ډیر زیات استعمالیږي، لیکن د 6 ضلعي هیتروسکلیک حلقو دجوړولو لپاره ډیرلږ په کارولې کیږي. ددغسی حلقو دسنتیز لپاره زیاتره د 1.4 – dipolareCycloaddition څخه کار اخیستل کیږي، د مثال په توګه ایزوقینولین د Acetylendicarboxylic aciddimethylesterاو Phenylisocyanat سره تعامل کوي چې له هغې څخه یو زیږ رنګی کرستلي مرکب حاصلیږي.



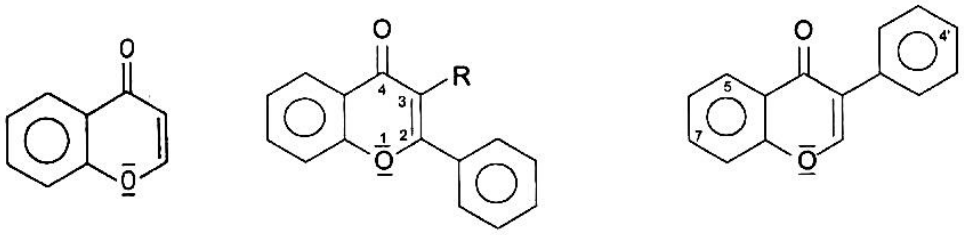
دتعامل جريان پدې توګه توضيح کيږي چې لومړی Acetylen-dicarboxylicacidester الکتروفيل دايزوقينولين پرنايتروجن چې نکليوفيلي خواص لری نصب کيږي اود هغې څخه Zwitter ion (dualion) جوړيږي، چې دهغې سرحدی فورمول Dipol -1.4 لري. دغه dualion د فينيل ايزوسيانات سره چې يو Dipolarophil دئ يوځای کيږی اويو شپږ ضلعی هيتروسکليکی حلقوی مرکب حاصليږي.

8.15. د **Chromane** ګروپ:

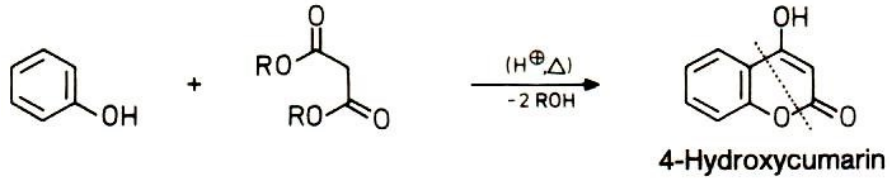
دبنزين حلقې داورتو کندينزيشن څخه د Pyrane-γ حلقې سره 4H-Chromen جوړيږي، چې دهغې د dihydro مشتق Chromane دئ. کرومان دويلنې په شان بوی لری، ايشيدو تکه ئې 215°C دئ.



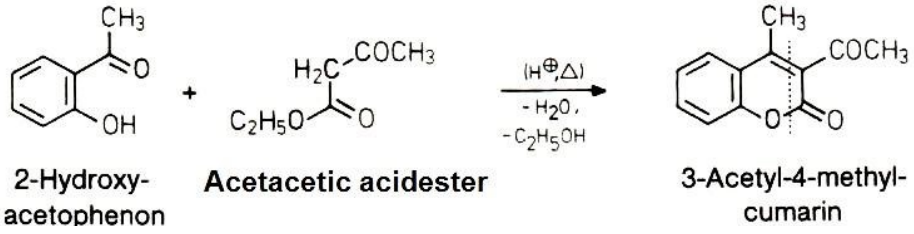
ددغه اصلي مرکباتو څخه
(Benzo-γ-pyron) ،chromon (2-phenyl – chromon) ،Flavon
(3-phenylchromon) Isoflavon او (flavonol)3–Hydroxy–flavon نوره هم مهم شميرل کيږي.



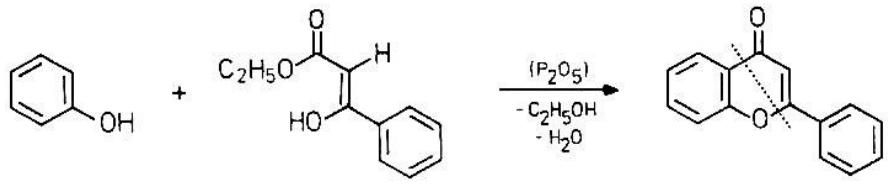
Benzopyrone د (Benzo[b]- α- pyrone) Cumarine او Chromone
(Benzo[b]-γ-pyrone) په شکل پيدا کيږي. کومارين د کرومون ساختماني ايزومير ده.
Cumarine د Friedlander – pechmann - synthese له مخې د فينول او مالونيک اسيد دای ايستر څخه لاس ته راوړل کيږي.



همدارنګه د 2-Hydroxy-acetophenon او اسيت اسيتک اسيد ايستر څخه هم حاصليږي.

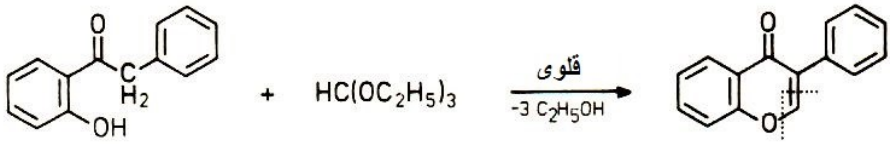


Chromone دالکتروفيلي سيکليزيشن په واسطه دفينول او β-oxoester څخه حاصليدلی شي. Flavone(2-Phenylchromone)د فينول اوBenzoylaceticacidethylester څخه لاس ته راوړل کيږی (Simonis-synthese).



Benzoylaceticacid ethylester(Enol-Form) **Flavon**

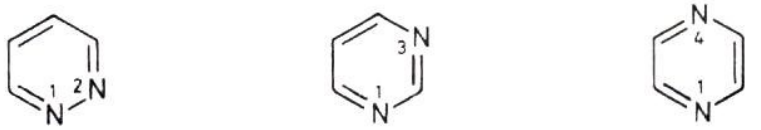
دIsoflavone(3-Phenylchromone)د استحصال يوه ساده طريقه د O-Hydroxydeoxybenzoine فورميلشن (CH نصب کيدل) دئ د Orthoformicacidtriethylester په واسطه، چې وروسته الکتروفيلي سيکليزيشن اجرا کيږي.



2-Hydroxydeoxybenzoin **Isoflavon**

Flavone او Isoflavone په ډيرو زياتو بوټو کې پيدا کيږي.

9.15. شپږ ضلعي حلقي د دوو هيتروا تومو سره :
که چيری د پيريدين حلقه د نايتروجن يوبل اتوم هم ولري نولاندې درې Diazine جوړيږي چې تر ټولو مهم يئ Pyrimidine دئ (21).

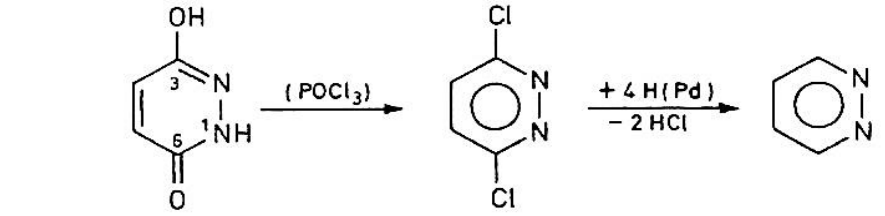


Pyridazin (1,2-Diazin) Pyrimidin (1,3-Diazin) Pyrazin (1,4-Diazin)

دپيريدين په څير دغه حلقوی سيستمونه هم د الکترونيګاتيف نايتروجن له کبله دهغو هيتروارومات د جملې نه شميرل کيږي چې د π الکترونو له پلوه فقير دي. له همدې سببه الکتروفيلي تعويضي تعاملات په ډيرمشکل اجراکيدلې شي. دغه تعاملات هغه وخت تر سره کيدلې شي چې حلقه الکترون ورکوونکي (+M-Effect) ګروپونه لکه - NH2 ،OH، SH، OR او يا SR ولري. څرنګه چې د نايتروجن دومي اتوم د(-M) معوضو په څير عمل کوی، نو همدا وجه ده چې د (Pka=2.24 Pyridazine) ، (Pyrimidine ، Pka=1.30)او (Pyrazine ، Pka= 0.65)قلويت د پيريدين (Pka=5.25)په پرتله کم دئ.

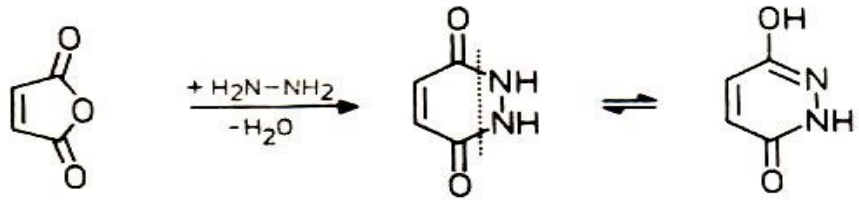
1.9.15. دپيريدازين (**Pyridazine**) ګروپ:

پيريدازين د پيريدين په شان بوی لري، دايشدو ټکه ئي 208°C دئ او په اوبو کې په اسانۍ حليږي. د دې مرکب د استحصال لپاره 3-Hydroxy-6-Pyridazinon د $Pocl_3$ سره تعامل ورکول کيږي او وروسته د هايدروجنيشن عمليه اجرا کيږي:

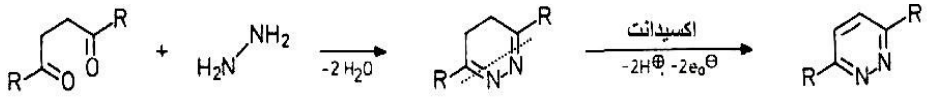


3-Hydroxy-6-pyridazinon Pyridazin

3-Hydrox–6–pyridazinon د مالیک اسید انهایدراید Maleicacidanydrid او هیدرازین څخه لاس ته راوړل کیږي.

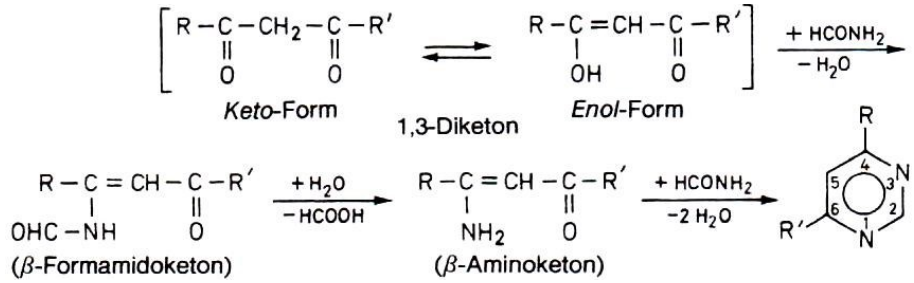


معوضي لرونکي پيريدازين د 1.4-Diketon مرکباتو او هيدرازين د سايکلو کنديزيشن (Cyclokondensation) څخه د ديوه اکسيدانت په موجوديت کې حاصليږي.

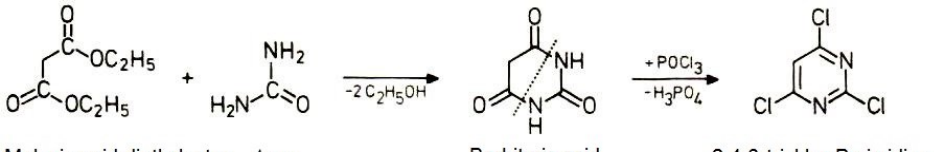


2.9.15. دپيريميدين **Pyrimidine** ګروپ: پيريميدين د ځينو مهمو طبيعي موادو لکه ويتامين B1، پورين Purine او د نکليؤ اسيد څخه د تجزيه شوي موادو اساس جوړوي.

1.2.9.15. استحصال: د پيريميدين مشتقات چې په 4 او 6 موقعيت کې معوضي ولري د Diketon - 1.3 او فورم امايد څخه د تودوخې (180 – 200 °C) په واسطه حاصليږي (Bredereck – Gompper – Synthese,1957). د تعامل جريان په لاندې ډول توضيح کيدلی شي.

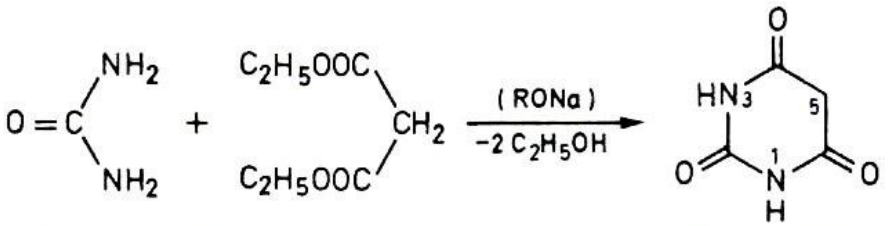


د پيريميدين مشتقات د مالونيک اسيد دای ايتايل ايستراو يوريا څخه هم لاس ته راوړل کيږي.



2.2:9.15. خـو اص: پيريميدين يوه کرستلی ماده ده چی د سانتي ګيراد په 22°C درجو کې ويلی کيږي، په اوبو کې د حنثی محلول په شکل حليږي او د معدنی تيزابو سره مالګه جوړوي. الکتروفيلي معيارونه د پيريميدين حلقې يو اځې په پنځم کاربن باندی نصب کيږي. که چيری حلقه الکترون ورکوونکي (الکترون دوناتور) ګروپونه ولري نو الکتروفيلي تعويضي تعاملات پرحلقه باندې اسانيږي د مثال په توګه د 2-Amino – Pyrimidine څخه د نيتريرتيزابو په واسطه د تودوخې په 50°C کې 2- Amino-5-nitro-Pyrimidine لاس ته راځي.

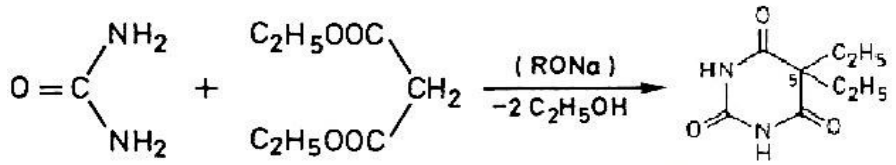
د پيريميدين د مهمو مرکباتو څخه Barbituric acid دئ چې دمالونيک اسيددای ايتايل ايستر او يوريا د کندينزيشن څخه د سوديم الکولات اويا مګنيزيم الکولات په موجوديت کې حاصليږي.



Urea Malonic acid- diethylester Barbituric acid

باربيتوريک اسيد بی رنګه منشور ډوله کرستلونه جوړوی، دويلی کيدو ټکه ئي 245°C دئ چې په ګرمو اوبو کې حليږي. د باربيتوريک اسيد د کاربن د فعال متيلين ګروپ هايدروجنونه د الکايل ګروپو په واسطه عوض کيدلی شي.

پورتني تعامل ته ورته ددای الکايل مالونيک اسيد دای ايتايل ايستر اويوريا څخه 5.5 – Dialkye – barbituric acid جوړيږي، د مثال په توګه د دای ايتايل – مالونيک اسيد دای ايتايل ايستراو يوريا څخه 5.5 - دای ايتايل با ربيتوريک اسيد حاصليږي چې دويلی کيدو ټکه ئي 191°C دئ، پخوا په جهان کې د ويرونال Veronal (باربيتال Barbital) په نامه مشهوره وه اوپه طبابت کې د خوب دوا په توګه استعماليده.

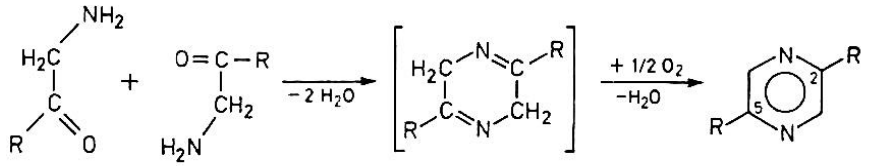


Urea Malonic acid- diethylester 5,5-Diethyl-barbituric - acid (Veronal)

که چيرې په Veronal کې د ايتايل يو ګروپ په فينيل عوض شي نودغه مرکب لومينال (Luminal) نومېږي او د خوب دوا په توګه استعمالېږي.

3.9.15. ډيـيـرازيـن (**Pyrazine**) ګروپ:

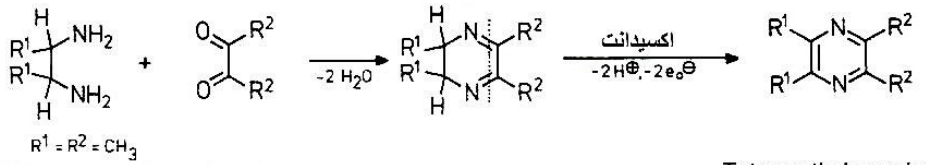
پيرازين د Gutknecht – condensation له مخې د α – Aminoketon د اکسيديشن څخه دهوا د اکسيجن په واسطه حاصليږي د مثال په توګه:



α-Aminoketon 2,5-Dialkyl-pyrazin

Pyrazine د دي هايدرجنيشن په واسطه هم د (Hexahydropyrazine)Piperazine څخه د مس کرومیت پرسطحه او په لوړه تودوخه کې لاس ته راوړل کيږي.

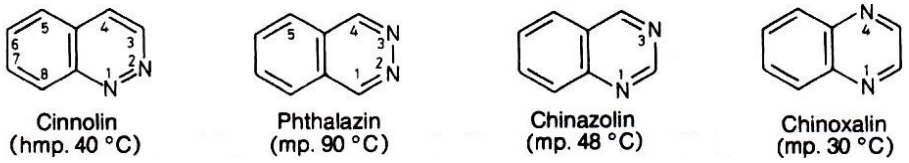
د پيرازين د استحصال اسانه طريقه د 1.2–Dicarbonyl مرکباتو او 1.2-Diamin څخه ديوه اکسيدانت په موجوديت کې ده، د مثال په توګه د Butandion او 2.3 - Diaminobutan څخه Tetramethylpyrazine حاصليږي.



2,3-Diaminobutan Butandion Tetramethylpyrazin

10.15. د بنزودای ازین **Benzodiazine** ګروپ:

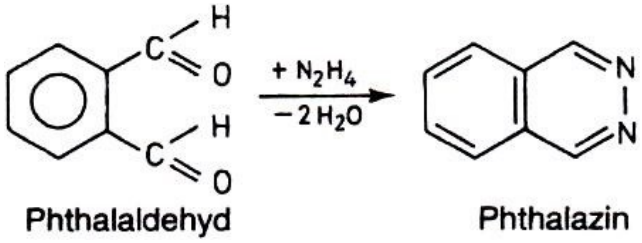
ددې سلسلې مهم نمایندګان مروج (معمولی) نومونه لري او په لاندې ډول یې نمره وهل کیږي.



د دغو څلورو حلقوی سیستمو یعنې د Diazanaphtaline څخه یو اځې ځینې مشتقات دیادونې وړدي.

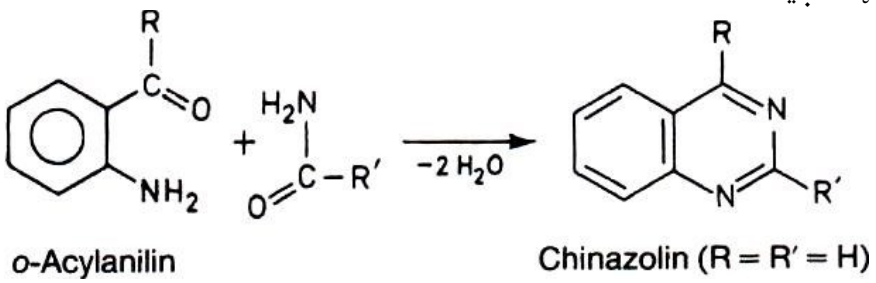
1.10.15. فتالزین:

دفتالزین Phthalazine مرکب د فیتال الدیهاید او هیدرازین دکندینزیشن څخه حاصلیږي.

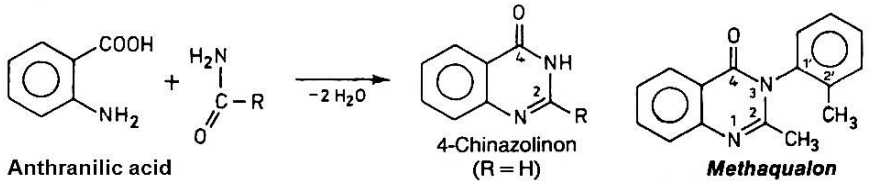


2.10.15. شینازولین:

شینازولین chinazoline د o-Acylaniline او Acidamid د تعامل څخه لاس ته راوړل کیږي.



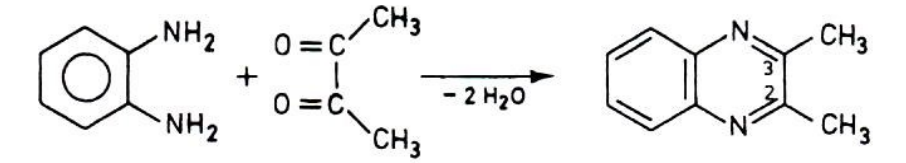
په ورته ډول د انترانيليک اسيد Athranilic acid او اسيدامید Acidamid څخه د تودوخې په واسطه 4 – Chinazolinon جوړيږي.



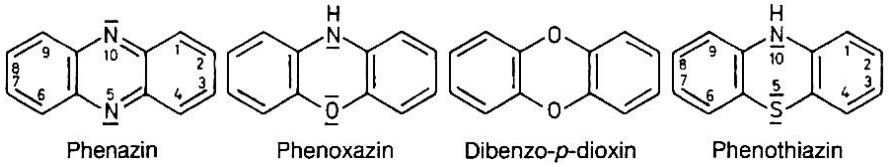
2–Methyl–3–(o–tolyl)–4(3H)–chinazolinon (Methaqualon) د خوب دوا په توګه استعماليږي.

3.10.15. شينوکزالين:

شينوکزالين (chinoxaline) د o–Phenylendiamin او 1.2 – Diketon دکنديزيشن څخه حاصليږي د مثال په توګه:

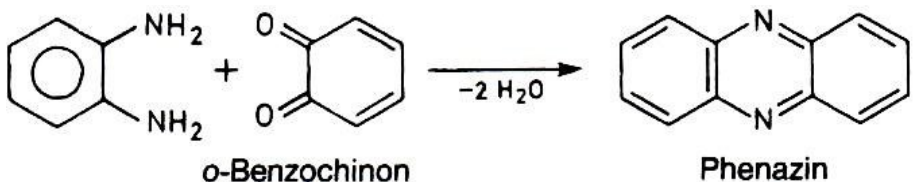


د phenazine، phenoxazine، Dibenzo –p– dioxine او Phenothiazine مرکبات په ترتيب سره د Pyrazine، 1.4–oxazine، 1.4–Dioxine او 1.4–Thiazine داي بنزو (dibenzo-) متراکم شوی حلقوی سيستمونه دي چې ساختماني فورمولونه ئي په لاندې ډول دي:

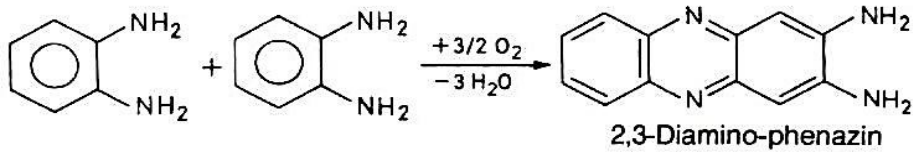


11.15. Phenazine (Dibenzopyrazine ، 5.10 – Diaza – anthracen) :

فينازين ستنی ډوله زيږکرستلونه لري، دويلی کيدوټکه ئي 171°C دئ، د o-phenylendiamin او o–Benzochinon دکندينزيشن څخه لاس ته راځي:

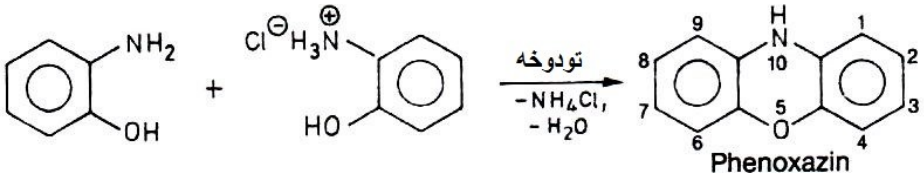


که چيري o-Phenylendiamin د اسيتک اسيد په محلول کې د $Fecl_3$ په واسطه اکسيدی شي، نود کندينزيشن عمليه اجرا کيږي او 2.3 – Diamino –phenazine حاصليږي.



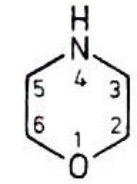
12.15. phenoxazine (Dibenzo – 5.10 oxazine) :

فينوکزازين يوه بی رنګه ماده ده چې د سانتي ګيراد په 156° درجو کې ويلی کيږي، د O-Aminophenol او د هغې د هايدروکلورايد څخه د تودوخې په واسطه لاس ته راځي (Gliman, Moore 1957):

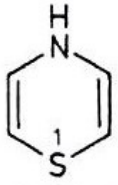


په خپله oxazine–1.4 يو اځې د مشتقاتو په توګه پيدا کيږي.

Tetrahydro – 1.4- oxazine (Morpholine) چې دايشيدو ټکه يې 128°C دئ دمعيار او محلل په توګه استعماليږي.Thiazine -1.4 يوه بی رنګه مايع ده چې د سانتي ګيراد په 76° درجو کې په ايشيدو راځي.



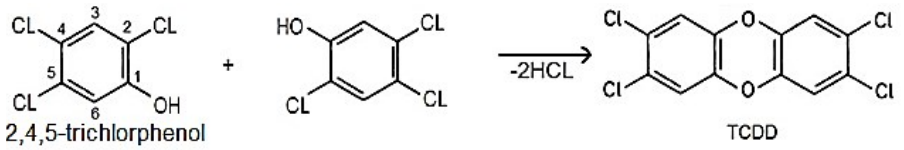
Morpholin



1,4-Thiazin

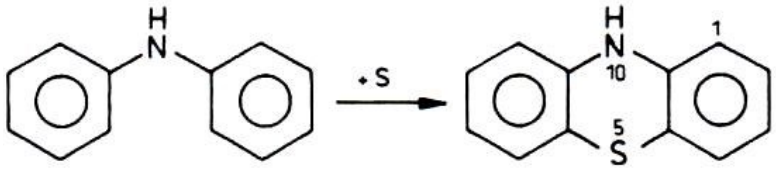
13.15. 2.3.7.8 – Tetrachlordibenzo – p – dioxine (TCDD) :

TCDD په صنعت کې د Trichliorphenol - 2.4.5 دکنديزيشن څخه حاصليږي، ډير ذهری مرکب دئ چی د پوستکی د زخمو سبب ګرځي او دهغې علاج په ډير مشکل سره کيږي.



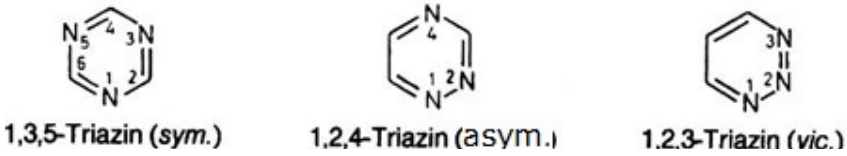
Phenothiazine (Dibenzo – 5.10 – thiazine):

فينوتيازين يوه بی رنګه ماده ده، دويلی کيدو ټکه ئي 180°C دئ اود Diphenylamin او سلفر څخه د تودوخې په واسطه لاس ته راځي.



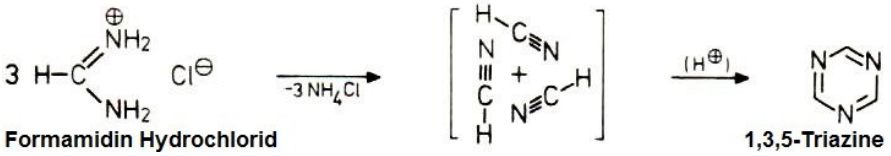
14.15. شپږضلعي حلقي د دري هيتروتوموسره :

1.14.15. تـري ازيـن (**Triazine**) :د Triazine دري ساختمانی ايزومير په لاندې ډول دي:

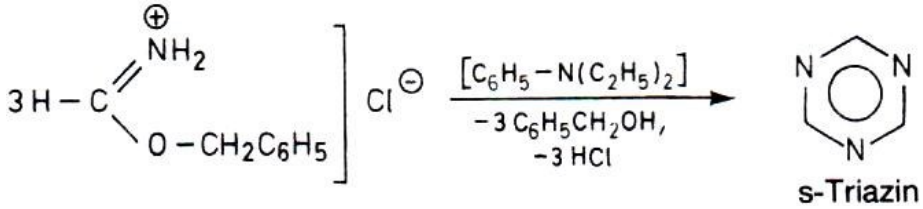


د دغو دروهيتروسکليک مرکباتو څخه يواځې Triazine – 1.3.5 چې Triazine - S هم نومېږي، مهم شميرل کيږي.

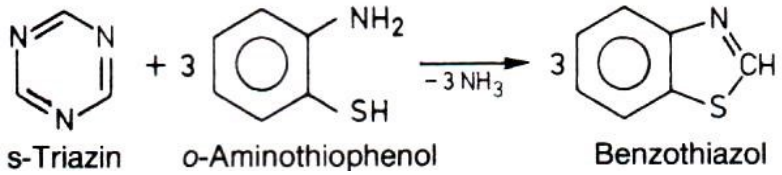
1.1.14.15. استحصال :
Triazine - 1.3.5 په ښه توګه د HCN هايدروجن سيانيد د تريميريزشن څخه د تيزابي کتلست په موجوديت کې حاصليږي. غوره ده چې HCN د تعامل په جريان کې د Formamidin – Hydrochlorid څخه حاصل شي.



همدارنګه د O – Benzyl – imido – formiat – hydrochlorid او N,N – Diethylaniline دخلا تقطير په واسطه د سانتي ګراد په 80°C درجوکې - 1.3.5 Triazine جوړيږي. په دغه تعامل کې د Imidoester آزاد ګروپ تجزيه کيږي او دهغې سره سم د تريميريزشن عمليه اجرا کيږي. په دې تعامل کې هم په غير مستقيم ډول د HCN تريميريزشن اجرا کيږي.



2.1.14.15. خواص: Triazine - 1.3.5 بی رنګه کرستلونه لري، دويلي کيدو ټکه ئي 86°C دئ او په عضوی محللوکې په اسانۍ حليږي. د تودوخې په مقابل کې ډير ثابت دئ د 600°C د پاسه په HCN باندې Depolymerisation کيږي. د نکليوفيلي معيارو په مقابل کې ډيرحساس دئ د مثال په توګه داوبو سره د Triazine – 1.3.5 د مشتقاتو حلقه تجزيه کيږي. د Triazine -(S) دحلقې د تجزيه کيدوڅخه دنکليوفيلي معيارونوپه واسطه دزيات شميرهيتروسکليک مرکباتو د استحصال لپاره ګټه اخيستل کيږي، دمثال په توګه Aminothiophenol -o د S – Triazine سره د Methinylation وروسته په Benzothiazol بدليږي.



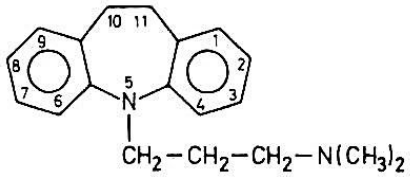
الکتروفيلي تعويضي تعاملات د S – Triazine سره په ډيرمشکل اجراکيږي، دمثال په توګه دS – Triazine نايتريشن او سلفونيشن ممکن ندی. داځکه مخکې له دي چې د تعويض عمليه ترسره شي د استعمال شوومعيارونو په واسطه حلقه هايدرولايزکيږي. دبرومين سره د تودوخې په 0°C کې يو ثابت پربرومايد $C_3H_3N_3Br_3$ جوړوي، ليکن برخلاف د تودوخې په 120°C کې 2.4-Dibrom-1.3.5-Triazine- hyidrobromid حاصليږي.

15.15. دبنزين سره متراکم شوی دهيتروسکليک اوه ضلعي حلقي:

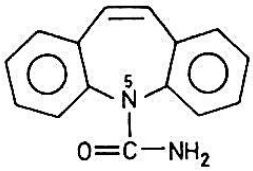
1.15.15. Benzazepine: د Benzazolen او Benzazine پرخلاف د بنزين سره متراکم شوی د N هيتروسيکل اوه ضلعي حلقې،دري حلقوي Benzazepine داخيری لسيزي راپدي خوا په بشپړه توګه ترڅيړنې لاندې ونيول شول،همدارنګه اوه ضلعي حلقوي سيستمونه د دووهيترو اتوموسره لکه Benzodiazepine, Benzoxazepine او Benzothiazepine.څرنګه چه دغه هيتروسيکل حلقوی سيستمونه فوق العاده

فارماکولوژي اثر لري او دکیمیا پوهانود ډیري دلچسپۍ سبب وګرځید ، نوله همدې سببه ئي په ډیره چټکۍ انکشاف وکړ د مثال په توګه.

5-(3-Dimethylamino-propyl)-10.11–dihydro–5H-dibenz [b,f]azepine) (Imipramin) دخواشینۍ ،روحي فشار(Depression) له منځه وړلولپاره استعمالیږي. 5H – Dibenz [b,f] azepin – 5 – Carbonamid (Carbamazepin، Tegretal، Timonil)یو مهم Antiepileptika ده اود میرګي مرض له منځه وړولو لپاره پکاریږي.



Imipramin

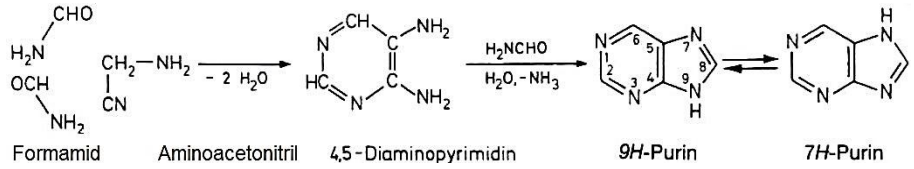


Carbamazepin

16.15. دوه حلقه يي هيتروسيستم **(Bicyclic Heterosystem) :**

پدې فصل کې هغه مرکبات ترڅیړنې لاندې نیول کیږي، چې په هغې کې دوه مختلف هیتروسیکل دیوه اوبل سره متراکم شوي وی. دهغې له جملی څخه ځینی طبیعی مواد ،په تیره بیا Purine، Pterineاو Riboflavin شمیرل کیږي.

1.16.15. Purine :پورین یو دوه حلقه ئي سیستم دئ چې د Pyrimidin او lmidazol حلقو څخه جوړشوی دئ اوپه حیواناتو او بوټو کې پیدا کیږي.اساسي مرکب Purine یوه بی رنګه ماده ده چې دویلي کیدو ټکه یئ 217°C دئ، په طبعیت کې په آزاد ډول نه پیدا کیږي. E.Fischer په 1898 کال کې اول وارد Uric acid څخه او Bredereck په 1962 کال کې په ساده ډول Aminoacetonitril او Formamid څخه لاس ته راوړ (6).



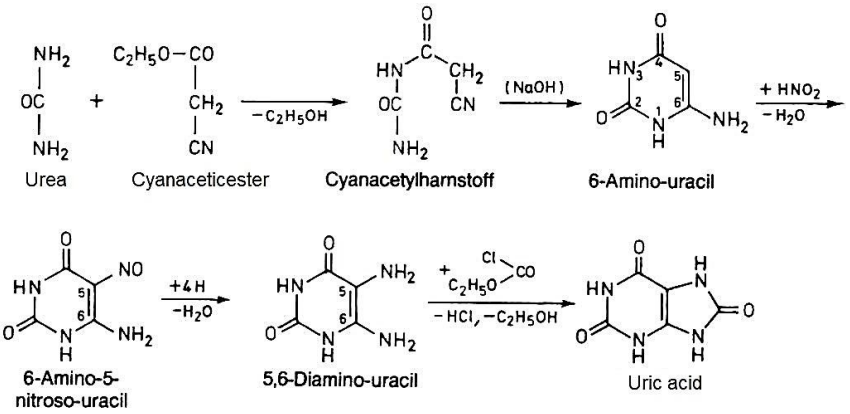
Formamid Aminoacetonitril 4,5-Diaminopyrimidin *9H*-Purin *7H*-Purin

که چيري 7 او 9 موقعيتونه معوضي ونلري نو پورتني دتوتوميري تعادل منځ ته راځي.
Purine يا Pyrimidine [4,5 – d]Imidazo يو اروماتيکي π 10الکتروني سيستم لري چې دهغې څخه لاندې مهم مرکبات مشتق کيږي.

: Uric acid .2.16.15

Uric acid په کال 1776 کې Scheele او دهغې څخه په مستقل ډول Bergmanد مثانه په تيګو (ډبرو) کې کشف کړل.دانسانانو اوتي ورکونکي حيواناتو ميتيازي (ادرار)يواځې لږ مقدار Uric acid لري، سره له دې هم کيدای شي چې په بندونو (مفصل) کې د کښته کشيناستلو (رسوب) په واسطه د نقرس ناروغۍ سبب وګرځي، او همدارنګه په مثانه اويا پښتورکي (بډوډی) کې تيګي جوړي کړي چې اکثره ئې د uric acid دسوديم اوامونيم مالګي دي.د استحصال لپاره زياتره د Uric acid اوهمدارنګه د Purine نورو مشتقاتو د استحصال لپاره زياتره د Traubeد طريقې څخه کار اخيستل کيږي.

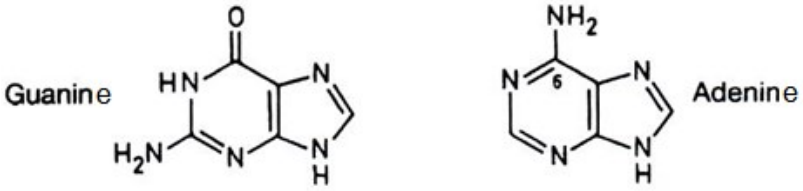
Traube – synthese: د يوريا او Cyanaceticester دکندينزيشن څخه سيان اسيتايل يوريا جوړيږي چې د قلوی سره په 6 – Amino - uracil سيکليزيشن کيږي. دغه مرکب د HNO_2 سره په 5.6 – Diamino - uracil بدليږي چې د کلورفورميک اسيد ايتايل استر سره دقلوی په موجوديت کې په اړونداوريتان (urethane) اوړي. داخيري مرکب څخه د تودوخې په واسطه الکول جداکيږي او uric acid حاصليږي.



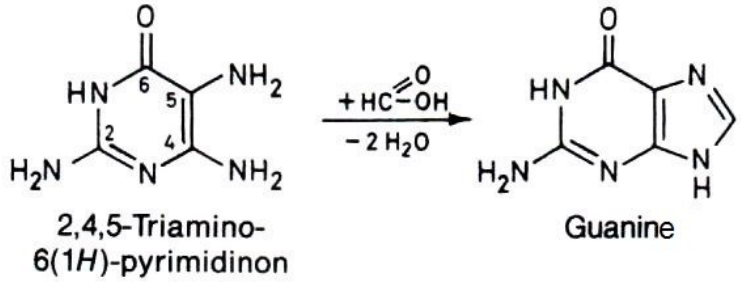
3.16.15. Xanthin او Hypoxanthin:دغه مواد په وينه ،متيازو (ادرار) اوځگر کې پيدا کيږي.



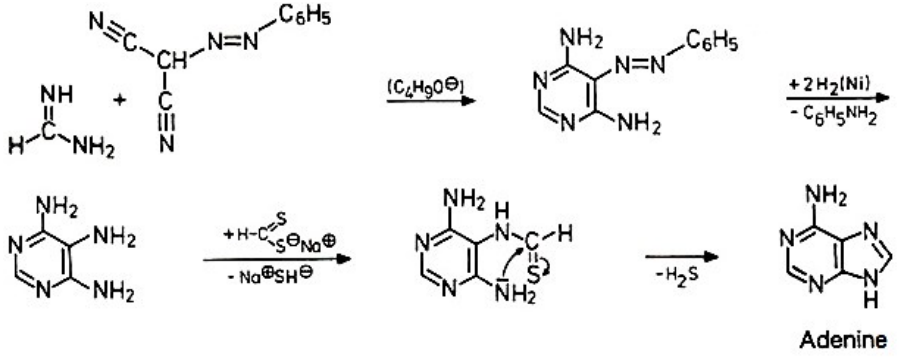
4.16.15. Guanine او Adenine :
گوانين دتي ورکوونکو حيواناتو په شيدو اوفاضله موادو کې پيدا کيږي. (6-Amino – purine) Adenine په زياتو طبيعي موادو کې په ازاد ډول پيدا کيږي دمثال په توگه د چاي په پانو ، دچعندر (لبلبو) په شيره، خميره او ځينو خرميږي(سمارق) کې.



Guanine او Adenine دنوکليک اسيد دجوړښت اساسی مرکبات دي، سربيره پردي Adenine دمهمو Coenzyme يوه برخه ده. د Purine داستحصال لپاره په عمومي توگه د Diamino - pyrimidine – 4.5 اويا د هغې له مشتقاتو څخه کار اخيستل کيږي، چې داسيليشن (Acylation) وروسته په Acylamino - 5 مشتقات بدليږي، دغه مرکب د تودوخې په واسطه په اړوند Purine سيکليزيشن کيږي د مثال په ډول:



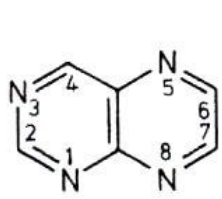
د فورميک اسيد پرځاي فورم اميدهم استعمالیدلی شي.
دToDD دطريقي له مخې د Adenine داستحصال لپاره Formamidine د Phenylazomalo dinitril سره تعامل ورکول کيږي چې له هغې څخه – 4.5 Diamino – 5 – phenylazopyrimidine جوړيږي. دغه مرکب دهايدروجينشن وروسته په4.5.6 – Triaminopyrimidine بدليږي چې د Dithioformiat په واسطه د Imidozol حلقه ترلاسه کيږي او Adenine لاس ته راځي.



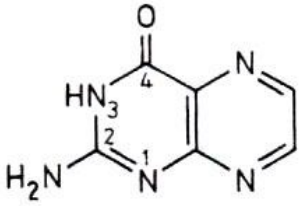
: Pterine .17.15

پتيريدين pteridine يو دوه حلقه ئي سيستم دئ چې په جوړښت (ساختمان) کې purineته نږدي دئ،زيړرنګي کرستلی قلوي (PKa=4.05)ده،د ويلی کيدو ټکه يې 138°C دئ.

ددغه سلسلې مرکبات د لومړي ځل لپاره د پتنګ ،شاپرک (پروانه) چې په يوناني کې (وزر (بال)= ptero يوناني) نومیږي اود نورو خزندګانو (حشراتو) څخه جدا شول.د pteridineپه مالیکول کې يوه د pyrimidine اويوه د pyrazine حلقه داورتو (Ortho)په څيرمتراکم (کندينزيرت) شوي دي. هغه سلسه مرکبات چې د Pteridineڅخه مشتق شوي دي دPterine په نامه يادیږي. دطبيعي Pterine اساسی مرکب 2 – Amino – 4(3H) - pteridinon دئ.

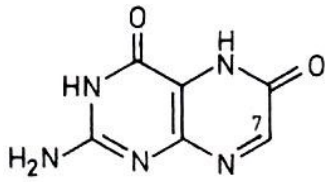


Pteridin



Pterin

زيړرنګي xanthopterine (7 –Desoxy – leucopterine) , $C_6H_5N_5O_2$ اوبې رنګه Leucopterine، $C_6H_5N_5O_3$ مهم Pterine شميرل کيږي.

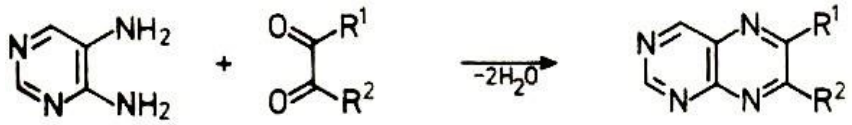


Xanthopterin

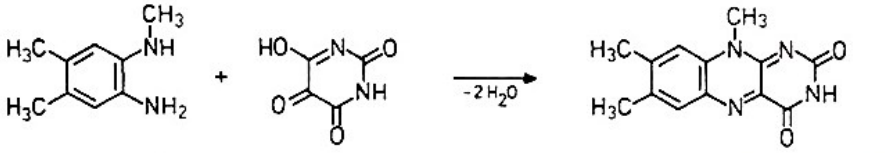


Leucopterin

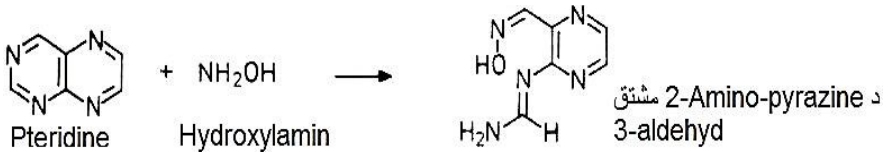
د Chinoxaline او Phenazine سنتيزته ورته Pteridine هم د-4.5 Diaminopyrimidine او Dicarbonyl - 1.2 مرکباتو د سايکلو کندينزيشن څخه لاس ته راوړل کيږي:



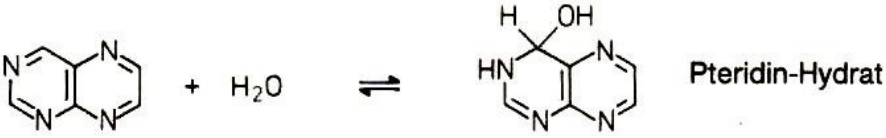
په ورته ډول Alkyisoalloxazine - 10 د 0-phenylendiamine او Alloxane څخه حاصليږي. الوکزان Alloxane د uric acid داکسيديشن څخه د بنوري تيزابو په واسطه لاس ته راځي.



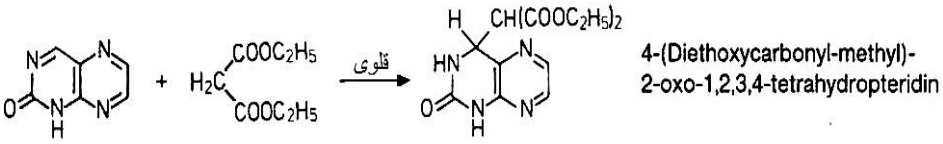
په يوه تيزابي او يا القلي محلول کې د Pteridine د مرکب د Pyrimidine حلقه په ښه او غوره توګه خلاصيږي د مثال په ډول:



نکليو فيلي تعاملات د Pteridine مشتقاتو سره اجراکيدلی شي. دا يوه ضعيف نکليوفيل دمثال په توګه د اوبو په واسطه د Pteridine مرکب د Pyrimdine حلقې سره جمعی تعامل ترسره کيږي.

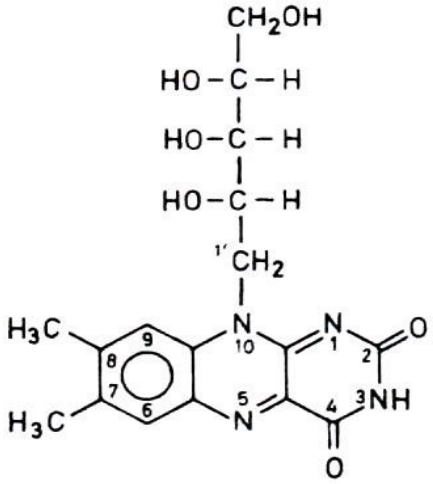


اويا د مالونات(Malonat) په واسطه د Nucleophil -C په توګه:

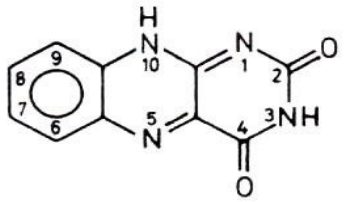


18.15. Flavine (Isoalloxazine) :

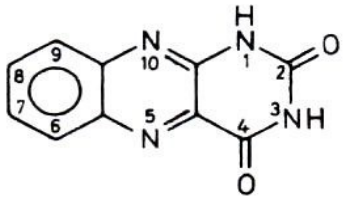
د Flavineاويا Isoalloxazine حلقوي سيستم چې د Benzopteridine مشتقاتو په توګه هم ښودل کيږي تر ټولو زيات په Riboflavin (Vitamin B 2) کې پيدا کيږي.



Riboflavin



Isoalloxazin (Flavin)



Alloxazin

Riboflavin (Lactoflavin) زيړ رنګه مواد دي چې په طبعيت کې په زياته پيمانه پيدا کيږي، په اوبو کې حليږي او د هغې محلول قوی زيړشين فلوريسنس (Fluoreszenz) لري. R.Kuhn ، P.Gyorgy او Th.wagner - Jauregg په 1933کال کې Riboflavin د پنيراوبو او دهګۍ د سپين څخه جداکړ. د 1000 ليترو د پنيراوبو څخه نږدې 70mg ريبوفلاووين لاس ته راغلل. د هغې ساختمان دوه کاله وروسته د R.kuhnاو karrer له خوا د سنتيز په واسطه په ثبوت ورسيد.

دهغې له مخې Riboflavine يو flavine (1'-D-ribityl)-10-Dimethyl-8،7 دئ.

پدې مرکب کې د قندی الکولو (D - Ribit)،1' - C د Flavine حلقې د نايتروجن سره، چې لسم موقعيت لري، ترلئ ده.

19.15. لنډيز:

د شپږ ضلعي هيتروارماتو مهم او اساسی مرکبات پيريدين، پيران او تيوپيران دي چې د هغوي په حلقه کې دوهم او شپږم موقعيتونه د α او $\acute{\alpha}$ ددريم او پنجم موقعيتونه د β او β' په څيرهم ښودل کيږي. پيريدين او پيران د طبيعي موادو د ساختمان يو مهم جزدی. د پنځه ضلعي هيتروارومات پر خلاف شپږضلعي هيتروارومات د مثال په توګه پيريدين د پاي π - الکترونو دغرييو هيترو اروماتو څخه دي، داځکه چې په شپږضلعي هيترو اورماتوکې د کاربن او نايتروجن هريواتوم يو الکترون د Elektronensextet - π دجوړولو لپاره ورکوي. اماځرنګه چې د نايتروجن برقی منفيت زياد دی نود پاي (π) الکترونی کثافت د کاربن پراتومو د هيترو د اتوم په پرتله کم دي او د پاي الکترونونه د حلقې پر اتومو باندي په مساوی ډول نه ويشل کيږي. په پيريدين کې د C - N اړيکي اوږدوالی د نورمال دوه ګونې اويوه ګونې اړيکو ترمنځ واقع ده او د C - C اړيکي د بنزين په څيردي.

20.15. پوښتنې:

1. دشپږ ضلعي هيتروارومات مهم او اساسی مرکبات کوم دي، د هغوی نومونه او ساختمانی فورمولونه وليکئ؟
2. ولي شپږ ضلعي هيترو ارومات د پای الکترونو دغريبو هيترو اروماتو څخه شميرل کيږي؟
3. د پيريدين دميزومیري سرحدی فورمولونه رسم کړئ؟
4. که پيريدين د الکتروفيلي معيارو سره يوځای شي نومعوضه د پيريدين په کومو موقعيتو کې نصب کيږي او ولې؟
5. نکليوفيلي تعويضي تعاملات د پيريدين حلقې په کومو موقعيتو کې اجرا کيږي؟
6. Aminopyridine - 2 د Tschitschibabin تعامل پر اساس څرنګه لاس ته راځي د تعامل ميخانيکيت يې واضح کړي؟
7. په عمومي توګه پيريدين د څه لپاره استعماليږي؟
8. د Picolin(Methyl - pyridine) ساختمانی ايزوميرکوم دي دهغوي نومونه او ساختمانی فورمولونه وليکی؟
9. Collidine څرنګه لاس ته راځي د تعامل ميخانکيت يې وليکي؟
10. د Pyridine - carboxylic acid دري ساختمانی ايزومير کوم دي او څرنګه لاس ته راوړل کيږي؟
11. د α - pyran او γ - pyran ساختمانی فورمولونه وليکي؟
12. د Acrolein د ديلز –الډر (Diels - Alder) تعامل څخه کوم مرکب لاس ته راځي ؟
13. د بنزين حلقې اود پيريدين د کنديزيشن څخه کوم مرکبات توليديږي؟
14. د Skraup د طريقي پر اساس Quinoline څرنګه لاس ته راځي دتعامل ميخانکيت يې وليکي؟
15. د بنزين حلقه د قينولين حلقې سره څرنګه تراکم کولي شي او کوم مرکبات حاصليږي؟
16. Flavone او Isoflavone ساختمانی فورمولونه وليکي او دغه مرکبات څرنګه لاس ته راځي؟

17. د دای ازین (Diazine) ساختمانی ایزومیر کوم دي؟

18. باربتوریک اسید (Barbituric acid) چې دپیریمیدین ګروپ یو مهم مرکب دئ څرنګه لاس ته راوړل کیږي؟

19. ویرونال Veronal (باربیتال Barbital) په طبابت کې دځه لپاره استعمالیږي او څرنګه استحصالیدلی شي؟

20. دبنزودای ازین (Benzodiazine) سلسلي مهم نمایندګان کوم دي د هغوي مروج (معمولی) نومونه او ساختمانی فورمولونه ولیکئ؟

21. د تری ازین (Triazine) ساختمانی ایزومیر څه ډول دي؟

اخځلیکونه :

1. Beyer, Walter (2004). Lehrbuch der Organischen Chemie, 24 Aufl.,Stuttgart,Pp.(760-761),(774-776).

2. Breitmaier/Jung (2005). Organische Chemie, 5. Aufl. Stuttgart. New York.

3. Breitmaier, Jung (1978). Organische Chemie I, Stuttgart, Pp. (246-249),(204-206).

4. Breitmaier, Jung (1995). Organische Chemie II,Stuttgart New York, Pp.(94-96),(186-188).

5. Brown, Foote (2001). Organic Chemistry, 3rd Ed, Los Angels. Pp. (750-752),(760-761).

6. Bruic, P.Y, (2011). Organic Chemistry 6th Ed, California. Santa Barbara Pp.(684-686),(932-933).

7. Buddrus (2003). Grundlagen der Organischen Chemie, 3.Aufl, Berlin. New York.

8. Christen, H.R (1982). Grundlagen der Organischen Chemie. 5.Aufl, Frankfurt am Main, Pp.(877-879),(867-869)

9. Christen, H.R. F.Voegtle (1992). Organische Chemie ,Bd I, Frankfurt am Main.

10. Graham, T.W. Solomons, Craig B. Fryhle (2011). Organic Chemistry 10th Ed, Asia, Pp.(697-700)

11. Hadener. A, Kaufmann. H (2006). Grundlagen der Organischen Chemie, 11.Aufl. Berlin.

12. Hart.H, Craine.L.E, Hart.D.J (2002). Organische Chemie, 2. Aufl, Weinheim.

13. Hendrickson.Cram.Hammond (1970). Organic Chemistry, 3rd Ed, Tokyo.

14. John E.McMurry, (2012). Organic Chemistry 8th Ed, China.
15. McMurry, J (1996). Organic Chemistry, 4th Ed, California, Pp (994-995),(1137-1138).
16. Morrison/Boyd (1974). Lehrbuch der Organischen Chemie, Weinheim.
17. Peter, K.Vollhardt C.,Neil E.Schore (2002). Organic Chemistry, 4th Ed, New York, Pp.(649-654).
18. Reinhard Bruckner (2004). Reaktionsmechanismen, 3.Aufl. Barcelona.
19. Robert and Caserio (1964). Basic Principles of Organic Chemistry, New York, Amsterdam.
20. Streitweiser, A. Heathcock C.H., Kosower E. (1994). Organische Chemie, Weinheim.New York, Pp.(794-795),(810-811).
21. Vollhardt/Schore. (2011). Organic Chemistry 6th Ed, U.S.A, Pp.(1173-1176),(1181-1182).
22. Wade.L.G, Jr.Organic Chemistry 5th Ed, New Jersey, Pp. (876-877).
23. Walizei. G.H, Breitaier. E (1990). Liebigs Ann.Chem. VCH Verlagsgesellschaft mbh, Weinheim, Pp.(605-606).
24. Walizei. G.H, Breitmaier. E, (1989). Synthesis, Georg Thieme Verlage. Stuttgart. New York, Pp.(337-338).
25. Younas. M, (2005). Organic Chemistry, 2th Ed, Lahore (Pakistan), Pp.(297-298),(304-306).

د مؤلف لنډه پيژندنه:



ښاغلی پوهنوال د وکتور ګل حسن ولیزی د ولي خان زوی د خوست ولایت د تریزیو او علیشرو ولسوالۍ د زیړی غنډئ کلي او سیدونکی دی. نوموړی په ۱۳۳۱ هجري لمریز کال کې د خوست په ولایت کې نړۍ ته سترګی پرانیستی دي. لومړنۍ زده کړی یې د خوست د تریزیو لومړنۍ ښوونځی او منځنی زده کړی یې د کابل د ابن سینا منځنی ښوونځی او د کابل دارالمعلمین کې کړیدي او د کابل دارالمعلمین څخه په ۱۳۴۷ هجري لمریز کال کې په عالي درجه فارغ شو. ښاغلي دوکتور ولیزی په ۱۳۴۸ کال کې د کانکور ازموینې وروسته د کابل پوهنتون د ساینس پوهنځي کې شامل او په ۱۳۵۲ کال کې د ساینس پوهنځي څخه په عالي درجه فارغ شو. تر فارغیدو وروسته نوموړي د ساینس پوهنځي د کیمیا دیپارتمنت په علمي کدر کې د استاد په توګه وګمارل شو. ښاغلي ولیزی په ۱۳۵۸ کال کې د کابل پوهنتون له خوا د آلمان د DeutscherAkademischerAustauschDienst (DAAD) موسسي د سکالر شیپ څخه په ګټه اخیستنې سره د آلمان د بُن (Bonn) پوهنتون ته د ماسټري دورې د تکمیل لپاره واستول شو. نوموړي د بُن پوهنتون څخه په عضوي کیمیا کې په عالي درجه د ماسټرۍ، د ډیپلوم او دوکتورا (PhD) تر لاسه کړي دي.

دوکتور ولیزی په آلمان کې د بُن پوهنتون د کیمیا انستیتوت د DeutschenForschungsgesellschaft (DFG) د علمي غړي، د آلمان په Witzenhausen کې د GTZ په مالي مرسته د افغاني او آلماني متخصصینو د کرهنیزی پروژی غړی او د Firma Lilly Deutschland GmbH فارمسي مشاور په توګه دندې ترسره کړیدي.

ښاغلی ولیزی په ۱۳۸۴ ، ۱۳۸۵ او ۱۳۸۶ کالونو کې هر کال یو سمستر د میلمه پروفیسور په توګه د آلمان د DAAD موسسی په مالي مرسته د کابل پوهنتون د ساینس پوهنځي د کیمیا دیپارتمنت محصلینو ته د عضوي کیمیا تدریس کړیدي.

نوموړی د ۱۳۸۶ کال د زمري په میاشت کې یو ځل بیا د کابل پوهنتون د ساینس پوهنځي د استاد په توګه تقرر حاصل کړ او یو څو ورځي وروسته د لوړو زده کړو وزارت له خوا په خوست کې د شیخ زاید پوهنتون د رئیس په توګه وټاکل شو.

دوکتور ولیزي د خپل پنځه کلن ریاست په وخت کې د شیخ زاید پوهنتون د ودې او پرمختګ لپاره په زړه پوري او ورځ خدمتونه کړیدي.
پوهنوال دوکتور ولیزی د ۱۳۹۱/۳/۲۸ راهیسي دلوړو زدکړو وزارت د مالي او اداري مرستیال په توګه دنده ترسره کوي.
نومورې په ۱۳۹۱ لمریز کال کې نړۍ دوې میاشتې د کابل پوهنتون سرپرست رئیس پاتي شوی او هم په ۱۳۹۰ کال کې د مشورتي دودیزې لویې جرګې غړی او د د یارلسمې کمیټې منشي وو.
پوهنوال دوکتور ولیزی اتلس علمي آثار لري چې له هغې جملې څخه دوه د عضوي کیمیا آثار یې په پښتو او دري ژبو د هیواد د عالي دارالمعلمینونو لپاره لیکل شوي دي.

Preface

It is the responsibility of universities to train professional cadres for the society in order to develop the community through their efforts and to bring about tranquility to the nation. To accomplish this task, it is necessary to have a curriculum for each faculty and department to be responsible for the requirements of the society. Based on that curriculum and using international and national books, the instructors have to write or translate textbooks and make them accessible for the training of young generation.

In order to reach this aim, for upgrading my academic rank, the Department of Chemistry at Kabul University assigned me to write a book about Organic Chemistry, which involves Aromatic and Heterocyclic issues, for the junior class, fifth and sixth semesters, of this department. After completing all the official steps, I started writing the book.

In writing this book, the standard textbooks and academic works, which are teaching materials of international universities, are used as references. By using common expressions, it has been attempted to make the book understandable for those who are interested in Organic Chemistry.

It is mentionable that the first volume of Organic Chemistry, about Aliphatic, is currently used as a teaching subject for sophomore students, third and fourth semesters, of Chemistry Department in Science Faculty. The mentioned book was published in 2012, and now the students use it.

As our official languages do not have sufficient academic terminology, there could be defects in the usages and writing of academic terms. However I hope this book would be counted as a small step towards enrichment of academic resources of our country. I would like to ask the readers not to spare their constructive criticism and corrective suggestions that are important in revising the next edition of the book.

I am very thankful to German-Afghan University Society (DAUG) and its board of directors that have provided fund for printing of my book.

At the end, I would like to thank all my friends and colleagues, especially Gawharshah Gawhari a lecturer at Sheikh Zayed University and deputy in financial and administrative affairs for their tireless efforts in computerizing this book. I am grateful to them and wish them success.

Best regards,

Prof. Dr. Gul Hassan Walizai
Science Faculty, Kabul University

Publishing Textbooks

Honorable lecturers and dear students!

The lack of quality textbooks in the universities of Afghanistan is a serious issue, which is repeatedly challenging students and teachers alike. To tackle this issue, we have initiated the process of providing textbooks to the students of medicine. For this reason, we have published 230 different textbooks of Medicine, Engineering, Science, Economics, Journalism and Agriculture (96 medical textbooks funded by German Academic Exchange Service, 100 medical with 20 non-medical textbooks funded by German Aid for Afghan Children, 6 textbooks funded by German-Afghan University Society, 2 textbooks funded by Consulate General of the Federal Republic of Germany, Mazar-e Sharif, 1 textbook funded by Afghanistan-Schulen, 1 textbook funded by SlovakAid and 3 textbooks funded by Konrad Adenauer Stiftung) from Nangarhar, Khost, Kandahar, Herat, Balkh, Al-Beroni, Kabul, Kabul Polytechnic and Kabul Medical universities. It should be mentioned that all these books have been distributed among the medical and non-medical colleges of the country for free. All the published textbooks can be downloaded from www.ecampus-afghanistan.org.

The Afghan National Higher Education Strategy (2010-2014) states:

"Funds will be made available to encourage the writing and publication of textbooks in Dari and Pashto. Especially in priority areas, to improve the quality of teaching and learning and give students access to state–of–the–art information. In the meantime, translation of English language textbooks and journals into Dari and Pashto is a major challenge for curriculum reform. Without this facility it would not be possible for university students and faculty to access modern developments as knowledge in all disciplines accumulates at a rapid and exponential pace, in particular this is a huge obstacle for establishing a research culture. The Ministry of Higher Education together with the universities will examine strategies to overcome this deficit."

The book you are holding in your hands is a sample of a printed textbook. We would like to continue this project and to end the method of manual notes and papers. Based on the request of higher education institutions, there is the need to

publish about 100 different textbooks each year.

I would like to ask all the lecturers to write new textbooks, translate or revise their lecture notes or written books and share them with us to be published. We will ensure quality composition, printing and distribution to Afghan universities free of charge. I would like the students to encourage and assist their lecturers in this regard. We welcome any recommendations and suggestions for improvement.

It is worth mentioning that the authors and publishers tried to prepare the books according to the international standards, but if there is any problem in the book, we kindly request the readers to send their comments to us or the authors in order to be corrected for future revised editions.

We are very thankful to German-Afghan University Society (DAUG), which has provided fund for this book.

I am especially grateful to **GIZ** (German Society for International Cooperation) and **CIM** (Centre for International Migration & Development) for providing working opportunities for me during the past seven years in Afghanistan.

In our ministry, I would like to cordially thank Minister of Higher Education Prof Dr Farida Momand, Academic Deputy Minister Prof Abdul Tawab Balakarzai, Acting Deputy Minister for Administrative & Financial Affairs Ahmad Tariq Sediqi, and lecturers for their continuous cooperation and support for this project.

I am also thankful to all those lecturers who encouraged us and gave us all these books to be published and distributed all over Afghanistan. Finally I would like to express my appreciation for the efforts of my colleagues Hekmatullah Aziz, Fahim Habibi and Fazel Rahim Baryal in the office for publishing books.

Dr Yahya Wardak
Advisor at the Ministry of Higher Education
Kabul, Afghanistan, March, 2017
Office: 0756014640
Email: textbooks@afghanic.de

Message from the Ministry of Higher Education

In history, books have played a very important role in gaining, keeping and spreading knowledge and science, and they are the fundamental units of educational curriculum which can also play an effective role in improving the quality of higher education. Therefore, keeping in mind the needs of the society and today's requirements and based on educational standards, new learning materials and textbooks should be provided and published for the students.

I appreciate the efforts of the lecturers and authors, and I am very thankful to those who have worked for many years and have written or translated textbooks in their fields. They have offered their national duty, and they have motivated the motor of improvement.

I also warmly welcome more lecturers to prepare and publish textbooks in their respective fields so that, after publication, they should be distributed among the students to take full advantage of them. This will be a good step in the improvement of the quality of higher education and educational process.

The Ministry of Higher Education has the responsibility to make available new and standard learning materials in different fields in order to better educate our students.

Finally I am very grateful to the German-Afghan University Society (DAUG) and our colleague Dr. Yahya Wardak that have provided opportunities for publishing textbooks of our lecturers and authors.

I am hopeful that this project should be continued and increased in order to have at least one standard textbook for each subject, in the near future.

Sincerely,

Prof. Dr. Farida Momand

Minister of Higher Education

Kabul, 2017

Book Name	Organic Chemistry (Aromatic & Heterocyclic Section)
Author	Associate Prof Dr Gul Hasan Walizai
Publisher	Kabul University, Science Faculty
Website	www.ku.edu.af
Published	2017, First Edition
Copies	750
Serial No	230
Download	www.ecampus-afghanistan.org
Printed at	Afghanistan Times Printing Press, Kabul

This publication was financed by German-Afghan University Society (**DAUG**).

Administrative and technical support by Afghanic.

The contents and textual structure of this book have been developed by concerning author and relevant faculty and being responsible for it. Funding and supporting agencies are not holding any responsibilities.

If you want to publish your textbooks, please contact us:
Dr. Yahya Wardak, Ministry of Higher Education, Kabul
Office 0756014640
Email textbooks@afghanic.de

All rights reserved with the author.

Printed in Afghanistan 2016

ISBN 978-9936-633-48-3