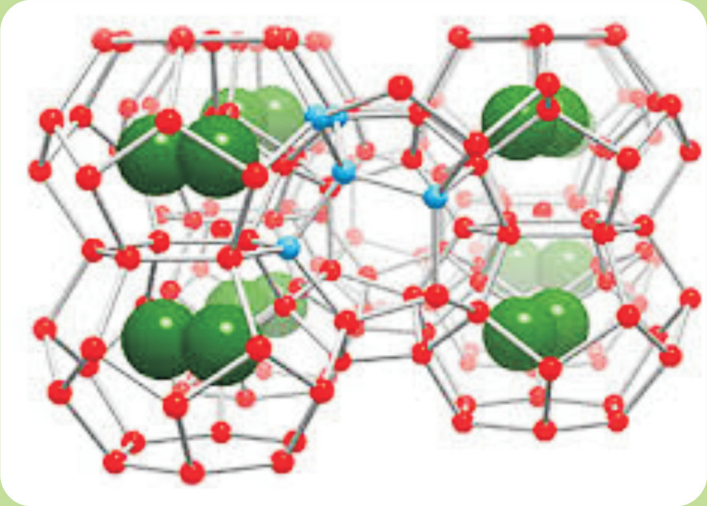
سائنس پوهنځی

عضوي کيميا

د اروماتيک او هيتروسيکليک برخه



پوهنوال ډاکتر ګل حسن وليزی

پلورل منع دي

١٣٩٦

عضوي کيميا
د اروماتيک او هيترو سيکليک برخه

Organic Chemistry
Aromatic & Heterocyclic Section

پوهنوال ډاکتر ګل حسن وليزی
١٣٩٦

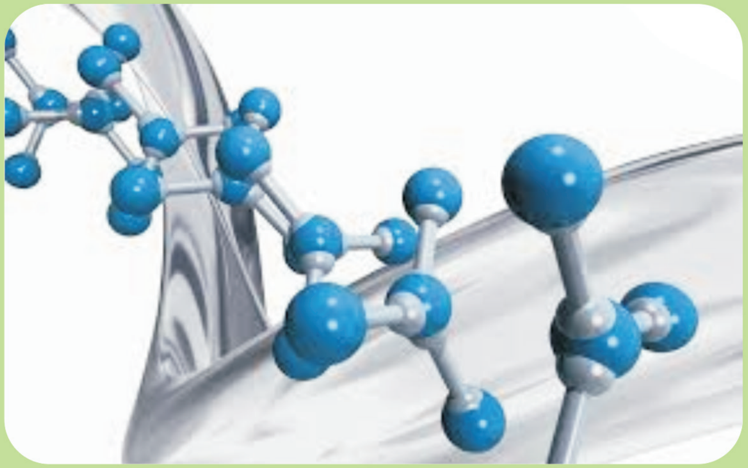
Science Faculty

Afghanic

Associate Prof Dr Gul Hassan Walizai

Organic Chemistry

Aromatic & Heterocyclic Section



Funded by
German-Afghan University Society (DAUG)

ISBN 978-9936-633-48-3
9 78-9936-633-48-3

Not for Sale

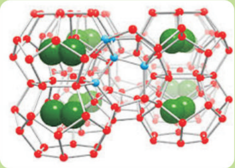
2017

عضوي کيميا

د اروماتیک او هیتروسیکلیک برخه

پوهنوال ډاکتر گل 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

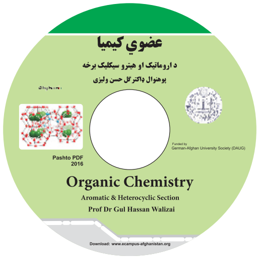
عضوي کيميا

د اروماتيک او هيتروسيکليک برخه

پوهنوال ډاکتر گل حسن وليزی

لومړی چاپ

دغه کتاب په پي ډي ايف فارمټ کې په ملټي سي ډي کې هم لوستلی شئ:



DAUG
جمعیت پوهنتون های آلمانی و افغانی
د آلماني او افغاني د پوهنتونونو ټولنه
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 ډېر 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 پېژندل 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 زموږ همکار ډاکتر 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، ۱۳۹٦

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 موږ 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 - 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."

موږ غواړو چې د درسي کتابونو په برابرولو سره د هېواد 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 هيلـه کـوو، چـې پـه خپلـو مسـلکي برخـو کـې نـوي کتابونـه وليکـي، وژبـاړي او يـا هـم خپـل پخـواني ليکـل شـوي کتابونـه، لکچـر نوټونـه او چپټرونـه ايـډېټ او د چاپ لپاره تيار کړي، زمونږ په واک کې يې راکړي چې په ښه کيفيت چاپ او وروسته يې د اړونـد پوهنځيـو، اسـتادانو او محصـلينو پـه واک کـې ورکـړو. همدارنگـه د يـاد شـويو ټکـو پـه اړونـد خپـل وړانديزونـه او نظريـات لـه مـونږ سره شريـک کـړي، تـر څـو پـه گـډه پـدې برخـه کـې اغيـزمن گامونه پورته کړو.

د مؤلفينـو او خپرونکـو لـه خـوا پـوره زيـار ايسـتل شـوی دی، ترڅـو د کتـابونو محتويـات د نړيوالـو علمـي معيـارونو پـه اسـاس برابـر شي، خـو بيـا هـم کيـدای شي د کتـاب پـه محتـوی کـې ځينـې تيروتنـې او سـتونزې وليـدل شي، نـو لـه درنـو لوسـتونکو څخـه هيلـه منـد يـو تـر څـو خپـل نظريـات او نيـوکې مؤلـف او يا مونږ ته په ليکلې بڼه راوليږي، تر څو په راتلونکي چاپ کې اصلاح شي.

لـه آلمـاني او افغـاني پوهنتونونـو ټـولنې (DAUG) څخـه ډېـره مننـه کـوو چـې د دغـه کتـاب د چـاپ لگښـت يې ورکړی دی.

پـه ځـانگړې توگـه د جـې آی زيـت (GIZ) لـه دفـتر او CIM (Center for International Migration & Development) څخـه، چـې زمـا لپـاره يـې پـه تېـرو اوو کلونـو کـې پـه افغانسـتان کـې د کـار امکانـات برابـر کړي دي، هم د زړه له کومې مننه کوم.

د لـوړو زده کـړو لـه وزيـرې پوهنـوال دوکتـور فريـده مومنـد، علمـي معـين پوهنمـل ديپلـوم انجنيـر عبـدالتواب بـالاکرزی، مـالي او اداري سرپرسـت معـين احمـد طـارق صـديقی، د ننگرهـار پوهنتـون د پوهنځيـو رييسـانو او اسـتادانو څخـه مننـه کـوم چـې د کتـابونو د چـاپ لـړۍ يـې هڅـولې او مرسـته يـې ورسره کـړې ده. د دغـه کتـاب لـه مؤلـف څخـه ډېـر منـندوی يـم او سـتاينه يـې کـوم، چـې خپـل د کلونـو-کلونو زيار يې په وړيا توگه گرانو محصلينو ته وړاندې کړ.

همدارنگـه د دفـتر لـه همکـارانو هـر يـو حکمـت الله عزيـز، فهـيم حبيبـي او فضـل الـرحيم بريـال څخـه هـم مننه کوم چې د کتابونو د چاپ په برخه کې يې نه ستړې کيدونکې هلې ځلې کړې دي.

ډاکتر يحيی وردک، د لوړو زده کړو وزارت سلاکار

کابل، مارچ ۲۰۱۷

د دفتر ټيليفون: ۰۷۵۶۰۱۴۶۴۰

ايميل: textbooks@afghanic.de

د پیل خبرې

د پوهنتونو دنده ده ،چې ټولنې ته ژمن او مسلکي کادرونه وروزي ترڅو د دوی په مټو ، هڅو او زیار ټولنه وده وکړي ، ولس د سو کالۍ او ښیرازې پړاونو ته ورسیږي. د دغې سپیڅلې موخې لپاره ضروري ده چې د نورو اړتیاو ترڅنګ هره څانګه او پوهنځی یو واحد درسي کوریکولم چې د ټولنې غوښتنو ته ځواب وایي ولري اوله هغې سره سم باید استادان درسي کتابونه د کورنیو او بهرنیو معتبرو اثارو په مرسته تالیف یا هم وژباړي او د ځوان نسل د ښې روزنې لپاره یې د دوی په چوپړ کې ورکړي.

همدې موخې ته د رسیدو لپاره ، ماته هم د ساینس پوهنځي د کیمیا دیپارتمنت له خوا دنده راکړل شوه ، چې د پوهنوالي له علمي رتبې څخه پوهاندي علمي رتبې ته د ارتقا لپاره دکیمیا دیپارتمنت د دریم ټولګي د پنځم او شپږم سمسترونو د محصلانو لپاره دعضوي کیمیا کتاب چې داروماتیک او هیتروسکلیک برخې موضوعات پکې شامل وي ، تالیف کړم. دټولو قانوني پړ اوونو د ترسره کولو وروسته مې د کتاب په لیکلو پیل وکړ.

ددې کتاب په لیکلو کې د ټولو هغو سټندرد علمي آثارو او کتابونو څخه چې په نړیواله کچه په پوهنتونو کې تدرسیږي ګټه اخیستل شوې او کوشش شوی چې دمروجو او معمولو اصطلاحاتو په کارولو سره دزده کوونکو او د عضوي کیمیا د مینه والو دښه پوهیدو سبب وګرځي.

د یادولو وړده چې د عضوي کیمیا لومړی ټوک ، چې د الیفاتیک په برخه کې لیکل شویدی ، د ساینس پوهنځي د کیمیا دیپارتمنت د دوهم ټولګي په دریم او څلورم سمسترونو کې تدرسیږي.

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

څرنګه چې زمونږ رسمي ژبې د علمي اصطلاحاتو له پلوه ډیرې غریبې دي نو څرګنده خبره ده چې په علمي اصطلاحاتو او لیکلو کې به نیمګړ تیاوې ډیرې وي ، سره ددې هم هیله مندیم چې ددې کتاب لیکل زمونږ د ګران هیواد د علمي زیرمو په غني کولو کې یو کوچنی ګام وګڼل شي . زه له ښاغلو لوستونکوڅخه هیله لرم چې خپل جوړونکي انتقادونه او اصلاحي پیشنهادونه چې ددې کتاب دوروستي چاپ داصلاح لپاره ضروري دي دریغ نکړي.

د آلماني او افغاني پوهنتونونو له ټولنې (DAUG) او د هغه له اداري هئیت څخه ډیره مننه کوم چې زما د کتاب د چاپ مالي لګښت یې پر غاړه واخیست.

په پای کې د ټولو دوستانو او همکارانو اوپه ځانګړې توګه د شیخ ذاید پوهنتون استاد او د مالي اداري چارو مرستیال پوهیالي ګوهرشاه " ګوهري " څخه مننه کوم چې ددې کتاب په کمپیوټري کولو کې یې نه ستړې کیدونکې هلې ځلې کړیدي . زه ددوی له همکارۍ او مرستې څخه شکریه اداکوم او دبریالیتوبونو په هیله یې یم.

په خورا درنښت

پوهنوال دوکتور ګل حسن ولیزی

د کابل پوهنتون د ساینس پوهنځي استاد

لړليک (فهرست)

لومړی فصل
اروماتيکي مرکبات (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 فصل
د اروماتو الکترو فيلي تعاملات

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. (1877)Friedel-Crafts-Alkylation ---------- ۲۵
4.1.2. د الکين او بنزين څخه ---------- ۲۶
5.1.2. فريدل –کرفت اسايليشن ---------- ۲۷

2.2. د فریدل –کرفت –الکایلیشن سرحد ---------------------------------- ۲۹
3.2. د الکایل بنزین تعاملات -- ۳۲
1.3.2. د حلقي او د جانبي ځنځیر هلوجنیشن ------------------------------- ۳۲
4.2. تری فینیل میتیل رادیکال Triphenylmethyl-Radical ----------------- ۳۴
5.2. هایدروجنیشن او اکسیدیشن --- ۳۵
6.2. اریل هلوجنید Arylhalogenid -- ۳۶
1.6.2. د هلوجن جمعي تعامل د بنزین سره -------------------------------- ۳۸
2.6.2. د هلوجن الکتروفیلي تعویضي تعامل د بنزین سره ---------------- ۳۸
3.6.2. خواص --- ۴۰
7.2. د دوهمي الکتورفیلي معوضي نصب کیدل د بنزین په حلقه کې -------------- ۴۰
8.2. اندوکتیف ایفکت I-Effect --- ۴۲
9.2. میزومیري ایفکت Mesomerie-Effect ----------------------------------- ۴۳
10.2. اروماتیکي نایترو مرکبات --- ۴۵
1.10.2. نایتروبنزین --- ۴۵
2.10.2. د نایتروبنزین نایتریشن --- ۴۶
3.10.2. تری نایتروبنزین 1,3,5-Trinitrobenzene ------------------------- ۴۹
4.10.2. تری نایتروتولوین 2,4,6-Trinitrotoloene -------------------------- ۴۹
5.10.2. د انیلین نایتریشن -- ۵۰
11.2. سلفونیشن Sulfonation --- ۵۳
1.11.2. سلفونیل کلورید -- ۵۵
1.1.11.2. د سلفونیل کلورید استحصال -- ۵۵
2.1.11.2. خواص --- ۵۶
2.11.2. سلفونیک اسید ایستر Sulfonic acid ester -------------------------- ۵۷
3.11.2. سلفون امید Sulfonamide --- ۵۷
12.2. لنډیز --- ۵۹
13.2. پوښتنې -- ۶۰

دریم فصل

اروماتیکي نکلیوفیلي تعویضي تعاملات

3.سریزه -- ۷۱
1.3. بې مالیکولار تعویضي میخانکیت -- ۷۴
2.3. حذفي –جمعي میخانیکیت --- ۷۷
3.3. د benz-in جوړښت -- ۷۸
4.3. د Arin د میخانکیت یو بل عملي ثبوت --------------------------------------- ۷۹
5.3. لنډیز-- ۷۴
6.3. پوښتنې -- ۷۵

څلورم فصل
فینول (Phenole)

4. سریزه -- ۷۶
1.4. یو قیمته فینول -- ۷۶
1.1.4. د فینول استحصال -- ۷۷
2.1.4. د فینول خواص-- ۷۸
3.1.4. (Picric acid) 2,4,6-Trinitrophenol---------------------------- 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. قینون 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.. لنډیز ---------- ۱۰۰
6.4. پوښتنې ---------- ۱۰۱

پنځم فصل
اروماتیکي الکول او اریل الکایل امین

5. سریزه ---------- ۱۰۲
1.5. اروماتیکي الکول ---------- ۱۰۲
1.1.5. بنزیل الکول ---------- ۱۰۲
2.1.5. سالیسیل الکول ---------- ۱۰۳
3.1.5. بیتا –فینیل ایتانول ---------- ۱۰۳
2.5. اریل الکایل امین ---------- ۱۰۴
1.2.5. بنزیل امین ---------- ۱۰۴
2.2.5. الفا –فینیل ایتایل امین ---------- ۱۰۴
3.2.5. بیتا - فینیل ایتایل امین ---------- ۱۰۵
3.5. لنډیز ---------- ۱۰۷
4.5. پوښتنې ---------- ۱۰۸

شپږم فصل
اروماتیکي الدیهاید او کیتون

6. سریزه ---------- ۱۰۹
1.6. اروماتیکي الدیهاید ---------- ۱۰۹
2.6. د بنزالدیهاید استحصال ---------- ۱۱۰

1.2.6. د Benzylidendichlorid د هیدرولایز څخه ---------- ۱۱۰
2.2.6. د Sommelet تعامل ---------- ۱۱۰
3.2.6. د بنزویل کلوراید د ارجاع څخه ---------- ۱۱۱
4.2.6. د شتیفین ارجاع ---------- ۱۱۱
3.6. د بنزالدیهاید خواص ---------- ۱۱۲
4.6. د بنزالدیهاید تعاملات ---------- ۱۱۳
1.4.6. د بنزالدیهاید او هایدروکسیل امین تعامل ---------- ۱۱۳
2.4.6. د بنزالدیهاید او اولي امین کندینزیشن ---------- ۱۱۴
3.4.6. د بنزالدیهاید څخه د Benzyliden مرکباتو استحصال ---------- ۱۱۵
4.4.6. د کنیزارو Cannizzaro تعامل ---------- ۱۱۵
5.4.6. د Tischtschenko تعامل ---------- ۱۱۶
6.4.6. د بنزوین تعامل ---------- ۱۱۷
7.4.6. ارجاعي پیوستون ---------- ۱۱۸
5.6. د بنزالدیهاید مشتقات ---------- ۱۱۹
1.5.6. دګترمن کوخ سنتیز ---------- ۱۱۹
6.6. د فینول او فینول ایتر - الدیهاید ---------- ۱۱۹
1.6.6. دګترمن – الدیهاید سنتیز ---------- ۱۱۹
2.6.6. فیلز مایر – هک سنتیز ---------- ۱۲۰
3.6.6. رایمر – تیمان سنتیز ---------- ۱۲۰
4.6.6. دوف سنتیز ---------- ۱۲۱
5.6.6. الکترو اکسیدیشن ---------- ۱۲۲
7.6. فانیلین ---------- ۱۲۲
1.7.6. د Eugenol څخه ---------- ۱۲۲
2.7.6. د Vilsmeier-Haack-Synthese ---------- ۱۲۳
8.6. پیپیرونال ---------- ۱۲۳
9.6. اروماتیکي کیتون ---------- ۱۲۳
1.9.6. د فریدل – کرفت اسایلیشن ---------- ۱۲۴
2.9.6. د ایتایل بنزین د اکسیدیشن څخه ---------- ۱۲۵

3.9.6. د هویش (Hoesch) کیتون سنتیز ---------- ۱۲۵
10.6. اسیتوفینون (Acetophenon) ---------- ۱۲۷
11.6. دیپول مومنت ---------- ۱۲۸
12.6. بنزوفینون ---------- ۱۲۹
1.12.6. د Mannich تعامل ---------- ۱۲۹
2.12.6. د Beckmann-Rearrangement ---------- ۱۳۰
13.6. لنډیز ---------- ۱۳۲
14.6. پوښتنې ---------- ۱۳۳

اووم فصل

اروماتیکي کربوکسیلیک اسید (ارین کربوکسیلیک اسید)

7. سریزه ---------- ۱۳۴
1.7. اروماتیکي مونو کربو کسیلیک اسید ---------- ۱۳۴
2.7. بنزوئیک اسید ---------- ۱۳۴
1.2.7. د بنزوئیک اسید خواص ---------- ۱۳۵
2.2.7. د بنزوئیک اسید مشتقات ---------- ۱۳۶
1.2.2.7. بنزوئیل کلوراید ---------- ۱۳۶
2.2.2.7. بنزوئیل سیانید ---------- ۱۳۷
3.2.7. دبنزوئیک اسید تعویضي مرکبات ---------- ۱۳۷
1.3.2.7. O- او P- نایتروبنزوئیک اسید ---------- ۱۳۸
2.3.2.7. انترانیلیک اسید ---------- ۱۳۸
3.3.2.7.. پارا - امینو بنزوئیک اسید ---------- ۱۳۸
4.3.2.7. سلفوبنزوئیک اسید ---------- ۱۳۹
5.3.2.7. سالیسیلیک اسید ---------- ۱۴۰
6.3.2.7. انترانیلیک اسید ---------- ۱۴۲
7.3.2.7. هلوجن بنزوئیک اسید ---------- ۱۴۲
3.7. اریل الیفاتیکي مونوکربو کسیلیک اسید ---------- ۱۴۳
1.3.7. فینیل اسیتک اسید ---------- ۱۴۳
2.3.7. (α-Hydroxy-phenylacetic acid) ---------- ۱۴۴

3.3.7. بنزیلیک اسید ---------- ۱۴۴
4.7. غیرمشبوع اریل الیفاتیکي مونو کربو کسیلیک اسید ---------- ۱۴۶
1.4.7. (β-Phenylacrylic acid) zimt acid ---------- ۱۴۶
5.7. اروماتیکي دای کربو کسیلیک اسید ---------- ۱۴۷
1.5.7. فتالیک اسید ---------- ۱۴۷
2.5.7. تیري فتالیک اسید ---------- ۱۴۹
6.7. بنزین تری کربوکسیلیک اسید ---------- ۱۵۰
7.7. لنډیز ---------- ۱۵۱
8.7. پوښتنې ---------- ۱۵۲

اتم فصل

د اروماتیکي نیترومرکباتو ارجاعی محصول

8. سریزه ---------- ۱۵۳
1.8. ارجاع کول په منرالي تیزابي محلول کې ---------- ۱۵۳
2.8. ارجاع کول په خنثی او یا ضعیف تیزابي محلول کې ---------- ۱۵۴
3.8. نیتروزو بنزین ---------- 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 بنزین د استحصال طریقې ---------- ۱۵۷
2.5.8. د ازو د رنګونو او جوړښت ترمنځ اړیکه ---------- ۱۵۸
6.8. هیدرازو بنزین ---------- ۱۶۰
1.6.8. د هیدرازو بنزین د استحصال طریقې ---------- ۱۶۰
2.6.8. د بنزیدین ریارینجمینټ ---------- ۱۶۱
7.8. لنډیز ---------- ۱۶۳
8.8. پوښتنې ---------- ۱۶۴

نهم فصل

اروماتیکي امین

9. سریزه ---------- ۱۶۵

1.9. اولي امين (Primary Amine) ---------------------------------- ۱۶۲
1.1.9. انيلين -- ۱۶۲
2.1.9. د انيلين خواص --- ۱۶۷
3.1.9. د معوضو اثر د اروماتيکي امين پر قلويت ------------------------ ۱۶۹
4.1.9. د انيلين مشتقات -- ۱۶۹
5.1.9. اسيت انيليد -- ۱۶۹
6.1.9. فينيل ايزو نيتريل --- ۱۷۰
7.1.9. فينيل ايزوتيو سيانات ------------------------------------- ۱۷۱
2.9. د انيلين تعويضي مرکبات ------------------------------------- ۱۷۲
1.2.9. نيترو انيلين -- 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 داي ازو (Diazo) مرکبات --------------------------- ۱۸۰
6.9. د نايتروجن جدا کيدل --- ۱۸۱
1.6.9. د Diazonium گروپ عوض کيدل د هلوجن په واسطه ---------------- ۱۸۲
2.6.9. د داي ازونيم گروپ عوض کيدل په CN– ------------------------ ۱۸۴
3.6.9. د داي ازونيم گروپ عوض کيدل په OH– ------------------------ ۱۸۵
4.6.9. د داي ازونيم گروپ عوض کيدل په H– ------------------------- ۱۸۶
7.9. د داي ازونيم مالگو په واسطه د عضوي مرکباتو سنتيز --------------- ۱۸۶
8.9. د Diazonium مالگو نښلونه ، وصل کيدل ------------------------- ۱۸۹
1.8.9. د داي ازونيم ايون Coupling د اولي اروماتيکي امين انيلين سره ---- ۱۹۰
2.8.9. د داي ازونيم مالگو Coupling د فينول سره ---------------------- ۱۹۳
9.9. لنډيز -- ۱۹۶
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. اځولين (Azulene) ---------- ۲۰۶
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 ---------- ۲۱۶
1.11. د اړيکو څرنګوالی او ميزوميري ---------- ۲۱۹
2.11. د څو حلقه يي اروماتو استحصال ---------- ۲۲۲
3.11. نفتالين ---------- ۲۲۲

1.3.11. دبیرچ ارجاع ---------- ۲۲۳
2.3.11.د نفتالین اکسید یشن ---------- ۲۲۴
3.3.11. د نفتالین تعویضي تعاملات ---------- ۲۲۶
4.3.11.د نفتالین هلوجنیشن ---------- ۲۲۸
5.3.11. د نفتالین نایتریشن ---------- ۲۲۸
6.3.11. د نفتالین سلفو نیشن ---------- ۲۲۸
7.3.11. د نفتالین فریدل –کرفت اسایلیشن ---------- 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. انتراسین(Anthracen) ---------- ۲۳۵
1.7.11. دانتراسین جوړښت ---------- ۲۳۵
2.7.11. د انتراسین جمعي تعاملات ---------- ۲۳۶
3.7.11. د انتراسین مشتقات ---------- ۲۳۸
4.7.11. Anthraquinon ---------- ۲۳۸
5.7.11. استحصال ---------- ۲۳۸
6.7.11. د Antraquinon خواص ---------- ۲۳۹
7.7.11. د Antraquinon تعویضي مرکبات ---------- ۲۴۰
8.11. فینانترین(Phenanthren) ---------- ۲۴۱
1.8.11 استحصال ---------- ۲۴۲
2.8.11. خواص ---------- ۲۴۴
9.11.پولي سکلیک اروماتیکي هایدروکاربنونه ---------- ۲۴۵
1.9.11.اسین(Acene) ---------- ۲۴۵
2.9.11. سرطاني هایدروکاربنونه ---------- ۲۴۶
10.11. لنډیز ---------- ۲۴۷

11.11. پوښتنې ---------- ۲۴۸

دوولسم فصل
هیتروسکلیک مرکبات

12. سریزه ---------- ۲۴۹
1.12. هیتروسایکلو الکان ---------- ۲۵۰
2.12. هیتروارومات ---------- ۲۵۰
3.12. هیترو سایکلو الکین ---------- ۲۵۱
4.12. دهیترو سکلیک مرکباتو نوم ایښودنه ---------- ۲۵۲
1.4.12. یوه حلقه یې (مونوسکلیک) هیتروسکلیک ---------- ۲۵۳
5.12. لنډیز ---------- ۲۵۷
6.12. پوښتنې ---------- ۲۵۸

دیارلسم فصل
هیتروارومات

13. سریزه ---------- ۲۵۹
1.13. دبنزین پر حلقې وصل هیتروارومات ---------- ۲۶۱
2.13. د هیتروسیکل سره وصل هیتروارومات ---------- ۲۶۲
3.13. دهیتروسیکل د کندینزیشن(تراکم)څخه حاصل شوو هیترواروماتو نوم ایښودنه ---------- ۲۶۳
4.13. اساسي هیتروسیکل ---------- ۲۶۴
1.4.13. نمره وهنه ---------- ۲۶۷
5.13. د هیترواروماتو توتومیري ---------- ۲۶۸
6.13. لنډیز ---------- ۲۶۹
7.13. پوښتنې ---------- ۲۷۰

څوارلسم فصل
پنځه ضلعي هیتروارومات

14. سریزه ---------- ۲۷۱
1.14. د اړیکو اوږدوالی او میزومیري انرژي ---------- ۲۷۱
2.14. د پنځه ضلعي هیترو اروماتو د استحصال عمومي طریقې ---------- ۲۷۲
1.2.14. د هیترواروماتو استحصال د 1,4-دای کربونیل 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 هیترو سیکلیزیشن څخه ---------- ۲۷۴
5.2.14. د Acetylendicarboxylicaciddiestern هیترو سیکلیزیشن ---------- 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 بیگانه 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 رنگه 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 گروپو سره ---------- ۲۸۹
1.4.14. د اندول گروپ ---------- ۲۹۰
1.1.4.14. استحصال ---------- ۲۹۱
2.1.4.14. د اندول خواص ---------- ۲۹۲
2.4.14. [3(2H)-Indolon]Indoxyl ---------- ۲۹۲
3.4.14. ایزاتین (Isatin) ---------- ۲۹۳
4.4.14. L(-)-Tryptophan ---------- ۲۹۴
5.4.14. Tryptamin ---------- ۲۹۵
6.4.14. د اندیگو رنگه مواد ---------- ۲۹۵
1.6.4.14. په صنعت کې د اندیگو استحصال ---------- ۲۹۶

2.6.4.14. د اندیګو خواص ---------------------------------- ۲۹۸
5.14. د اندولزین ګروپ -- ۲۹۹
6.14. د کومارون ګروپ -- ۳۰۰
7.14. د تیونفتین ګروپ -- ۳۰۰
1.7.14. استحصال--- ۳۰۱
8.14. متراکم شوي درې حلقوي سیستمونه -------------------------------- ۳۰۲
1.8.14. کربازول (Carbazol) ------------------------------------ ۳۰۲
1.1.8.14. N-vinyl-carbazol ---------------------------------- ۳۰۳
9.14. پنځه ضلعي حلقې د دوو نایتروجن اتومو سره ---------------------- ۳۰۳
1.9.14. د پیرازول Pyrazole ګروپ ---------------------------------- ۳۰۵
1.1.9.14. استحصال-- ۳۰۵
2.1.9.14. د پیرازول خواص-- ۳۰۷
2.9.14. د پیرازولون (Pyrazolon) مشتقات -------------------------- ۳۰۸
3.9.14. د امیدازول Imidazole ګروپ-------------------------------- ۳۱۰
1.3.9.14. استحصال-- ۳۱۱
2.3.9.14. خواص -- ۳۱۲
4.9.14. د امیدازول Imidazole مهم مشتقات ------------------------- ۳۱۲
10.14. پنځه ضلعي حلقې د دوو مختلفو هیترو 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 تیازول Thiazol ګروپ --------------------------------- ۳۱۷
1.3.10.14. استحصال -- ۳۱۷
2.3.10.14. د تیازول خواص ------------------------------------- ۳۲۰
4.10.14. د ایزوتیازول (Isothiazol) ګروپ-------------------------- ۳۲۰

1.4.10.14. د ایزوتیازول استحصال ---------- ۳۲۰
2.4.10.14. د ایزو تیازول خواص ---------- ۳۲۱
11.14. پنځه ضلعي حلقې د درو یا زیاتو هیترو اتومو سره ---------- ۳۲۱
1.11.14. د تری ازول Triazole ګروپ ---------- ۳۲۱
2.11.14. استحصال ---------- ۳۲۲
3.11.14. خواص او استعمال ---------- ۳۲۴
12.14. د تیترازول 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. لنډیز ---------- ۳۳۰
17.14. پوښتنې ---------- ۳۳۱

پنځلسم فصل
شپږضلعي هیترو اروماتونه

15. سریزه ---------- ۳۳۲
1.15. د شپږضلعي هیترواروماتو ساختماني فورمول او ارومانیکي خواص ---------- ۳۳۲
2.15. د پیریدین Pyridine ګروپ ---------- ۳۳۳
1.2.15. د پیریدین خواص ---------- ۳۳۴
2.2.15. د Tschitschibabin تعامل ---------- ۳۳۵
3.2.15. د N-Alkyl-Pyridinium مالګې ---------- ۳۳۶
4.2.15. د پیریدین استعمال ---------- ۳۳۷
3.15. د پیریدین مهم مشتقات ---------- ۳۳۸
1.3.15. (Methyl-pyridine) Picoline ---------- ۳۳۹
2.3.15. Pyridinaldehyde ---------- ۳۴۱
3.3.15. پیریدین کربوکسیلیک اسید ---------- ۳۴۳
4.3.15. پیپریدین Piperidine ---------- ۳۴۴

4.15. د پیران Pyrane ګروپ ---------- ۳۴۵
1.4.15. Pyrone او د Pyrylium مالګې ---------- ۳۴۶
5.15. د بنزین متراکم شوي حلقې د پیریدین او ګاما – پیرون 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 قینولین Benzoquinoline ګروپ ---------- ۳۵۲
1.6.15. Acridine ---------- ۳۵۲
2.6.15. فینانتریدین Phenanthridine ---------- ۳۵۳
7.15. ایزوقینولین Isoquinoline ګروپ ---------- ۳۵۳
1.7.15. استحصال ---------- ۳۵۴
2.7.15. د ایزوقینولین 1,4-Dipolar cycloaddition ---------- ۳۵۴
8.15. د Chromane ګروپ ---------- ۳۵۵
9.15. شپږضلعي حلقې د دوو هیتروواتومو سره ---------- ۳۵۷
1.9.15. د پیریدازین Pyridazine ګروپ ---------- ۳۵۸
2.9.15. د پیریمیدین Pyrimidine ګروپ ---------- ۳۵۹
1.2.9.15. استحصال ---------- ۳۵۹
2.2.9.15. خواص ---------- ۳۶۰
3.9.15. د پیرازین (Pyrazine) ګروپ ---------- ۳۶۱
10.15. د بنزودای ازین (Benzodiazine) ګروپ ---------- ۳۶۲
1.10.15. فتالزین ---------- ۳۶۲
2.10.15. شینازولین ---------- ۳۶۲
3.10.15. شینوکزالین ---------- 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. شپږضلعي د درې هیترو اتومو سره ---------- ۳۶۶
1.14.15. تری ازین (Triazine) ---------- ۳۶۶

1.1.14.15. استحصال -- ۳۶۶
2.1.14.15. خواص -- ۳۶۷
15.15. د بنزین سره متراکم شوي د هیتروسکلیک او ضلعي حلقې --------------------- ۳۶۷
1.15.15. Benzazepine -- ۳۶۷
16.15. دوه حلقه یي هیترو سیستم -- ۳۶۸
1.16.15. Purine -- ۳۶۸
2.16.15. Uric acid -- ۳۶۹
3.16.15. Xanthin او Hypoxanthin -- ۳۷۰
4.16.15. Guanine او Adenine -- ۳۷۰
17.15. Pterine -- ۳۷۱
18.15. Flavine (Isoalloxazine) -- ۳۷۴
19.15. لنډیز -- ۳۷۵
20.15. پوښتنې -- ۳۷۶
اخځلیکونه -- اخځلیکونه

سریـزه :

دلوی او مهربان خدای (ج) څخه ډیره شکریه اداکوم چې ماته یې دا توان راکړترڅو دکیمیا مینه والو او د ساینس پوهنځی د محصلانو 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 سمسترونو کې 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 جوړښت ، 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 جوړښت 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 ، ساليسيل 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 ، ديپول 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 اوپه 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 هيترواروماتو 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)

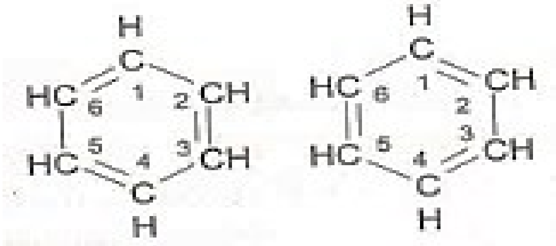
1. تعریف:

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 داروماتیکي 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_6ده .لاکن تر ډیره وخته پوری څوګ 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-Cاو 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 یو شان دي حاصلیږي(5).



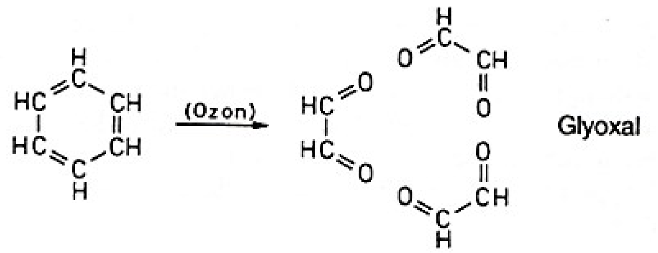
د کیکولی Kekule فورمول

د کیکولی د دواړو فورمولو په واسطه د بنزین په حلقه کي اړیکي 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 دغیر 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 یې تعامل (پولیمیریزیشن) نشی اجرا کولی.

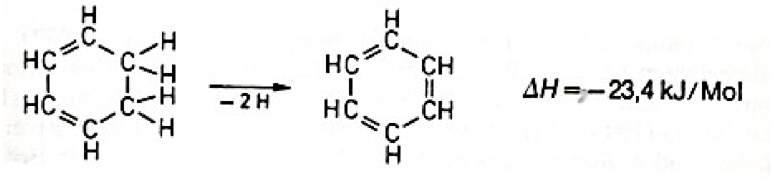
د بلې خوا د بنزین د ځینو تعاملاتو څخه د غسې څرګندیږی چې بنزین باید درې دوه ګونې اړیکې ولری د مثال په توګه بنزین د اوزون سره تری اوزنید جوړوی چې د هایدرولایز او یا د جست دوړو ذراتو او د سرکی تیزابو د ارجاع په واسطه د Glyoxal په دروماليکولو جدا کیږي.



همدارنګه د بنزین درې 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 آسانۍ دوه هایدروجن جداکیږی او د بنزین حلقه دوباره جوړیږی ، لاکن د C = C دوه ګونې اړیکې د حاصلیدو لپاره باید د 117 نه تر126 KJ/mol پورې انرژي مصرف شی ترڅو د هایدروجن دوه اتومونه جدا شي.

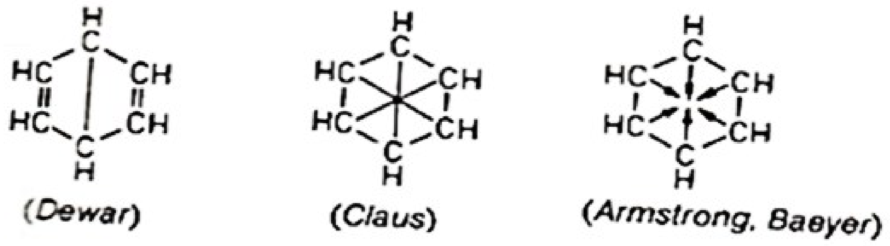
1,2-دای هیدروبنزین په یوه اکزوترم تعامل کې په ډیره چټکی سره په بنزین بدلیږي.



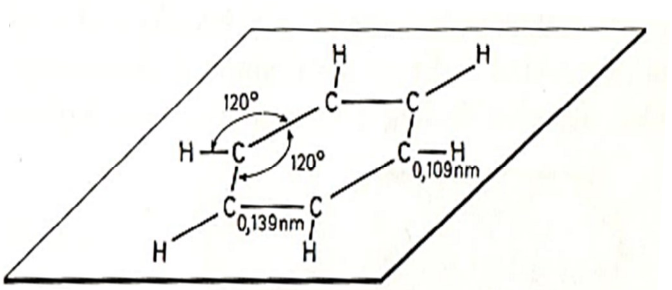
1,2-Dihydrobenzene　　　　Benzene

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 ساختماني 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.



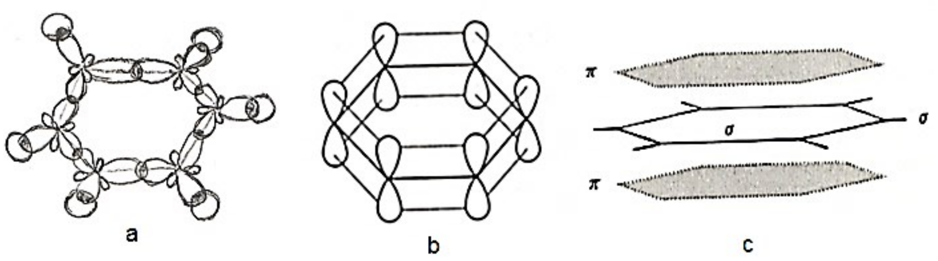
اول وار E. Huckel په (1931) کې او L.Pauling په (1933) کې د کوانتم میخانیک د تجاربو پر اساس د بنزین جوړښت (ساختمان) په دقیق او مکمل ډول تشریح کړ.
د ایکس (X) وړانګې او شپکتروسکوپی متودو په واسطه ثابته شوه چې د بنزین مالیکول یو سطحي ساختمان لري. په بنزین کې د C – C اړیکو او ږدوالی د یوه ګوني اړیکې (0,154nm) 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 C – C – H 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 او کیڼ اړخ ته د کاربن دوه نورو اتوموسره د سګما (σ) دوه C – C اړیکې جوړوي. په هر کاربن

باندې پاتې شوئ sp^2 هايبريد اربتال د هايدروجن د يوه اتوم د 1s اربتال سره د σ د C – H اړيکه جوړوي . د کاربن د اتوم دغه دري واړه د سګما اړيکې د يوی مستوی پر مخ ځاي نيسی . د هريوه کاربن پاتې Pz اربتال د دغه مستوی پر مخ عمود واقع کيږی او کولی شی چې خپل ښي يا کيڼ اړخ ته د بل کاربن د Pz اربتال سره د پای πاړيکه جوړه کړي. څرنګه چې د پای π اړيکه دلته د کومو دوو مشخصو اتومو تر منځ محدوده نده نو ځکه په بنزين کې د پای π اړيکه دپای πد لامحدودي اړيکې په نامه يادېږي او د سګما د اړيکو د مستوی لاندې باندې د الکتروني وريځو د دوو حلقو په څير ښودل کيږي.



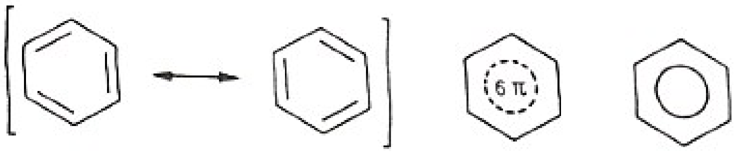
(2.1.) شکل:

a. په بنزين کې د کاربن اتومو د SP^2 هايبريد اربتال تداخل په خپل مينځ کې او د هايدروجن د 1S اربتال سره.

b. د Pz اربتالو تداخل.

c. د بنزين ماليکول د سګما (σ) اړيکې او د پای (π) اړيکې د الکترونی وريځو په څير.

د پورتنيو مشخصاتو په اساس ويلي شو چې د بنزين د پای (π) اړيکې د اليفا تيکی غيرمشبوع مرکباتو د مثال په توګه د ايتلين څخه توپير لري. په ايتلين کې د پای (π) اړيکه د دوو مشخصو کاربنو تر منځ محدوده ده اما په بنزين کې د پای (π) دري اړيکې په کومو مشخصو کاربنو پوري ندي تړلی بلکه د الکتروني وريځو په څير د سګما اړيکې د مستوی د پاسه او لاندې ديلوکلايزشن کيږي. په (1925) کي R . Robinson پيشنهاد وکړ چې د بنزين په حلقه کښې د پای (π) دري اړيکې (د π – الکترونين زيکستيت) د يوی دايری په شکل وښودل شی.

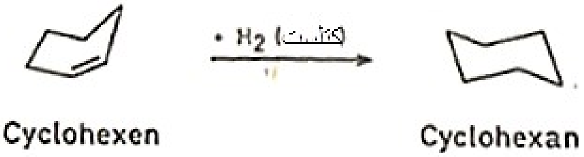


د Kekule سرحدي فورمول

2.1. د بنزین میزو میری انرژي او هایدروجنیشن :

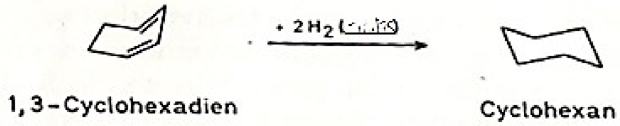
بنزین د میزو میری حالت په لرلوسره د نورو غیرمشبوع مرکباتو په پرتله ډېر ثابت دئ . دبنزین د مالیکول انرژي ډیره کمه ده نسبت وهغه مالیکول ته چې دری دوه ګونې اړیکې لري. ددې علت دادي چې د π الکترونونه د بنزین حلقه کې د یلوکلایزیشن کیږي او د مالیکول د ثبات سبب ګرځي . د بنزین د Kekule د سرحدي فورمول او د بنزین د حقیقي حالت د انرژي توپیر په لاندې ډول لاس ته راځي:

د سایکلو هکزین د هایدروجنیشن څخه په سایکلو هکزان باندې 120KJ/MoL انرژي آزادیږي یعنی تعامل اکزوترم دئ.

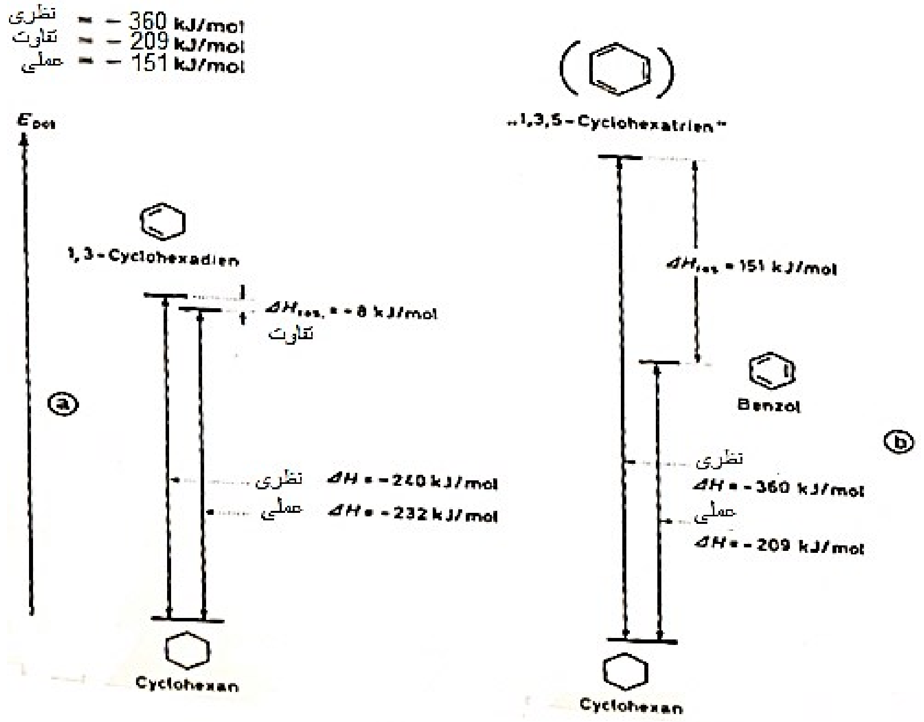


ΔH = - 120 kJ/mol

د 3.1 – سایکلو هکزادیین د هایدروجنیشن څخه باید 2x 120 = 240 KJ/MoL انرژي آزاده شي، لاکن په عمل کې 232kj/mol انرژي آزادیږي. (3)



نظري ΔH = – 240 kJ/mol
عملي ΔH = – 232 kJ/mol
تفاوت ΔH res. = – 8 kJ/mol



(3.1) شکل: د میزومیري انرژي

a. 1,3-Cyclohexadien

b. بنزین

که بنزین د 1,3,5 Cyclohexatrien په توګه په نظر کې و نیسو نو د هغې د هایدروجنیشن څخه باید 3x120 = 360 KJ/mol انرژي آزاده شی. حال دا چې د بنزین د هایدروجنیشن څخه په عملی توګه 209KJ/mol انرژي آزادېږی.

یو کنجوګیرت Dien د مثال په توګه 1,3- Hexadien د یوه ازولیرت Dien د مثال په توګه د 1,5- Hexadien یا 1,4- Hexadien په پرتله ثابت دئ.

$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH}-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_3}$

1,3-Hexadien

$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH}=\overset{5}{CH}-\overset{6}{CH_3}$

1,4 - Hexadien

1,3-Cyclohexadien د کنجوګیرت Dien يو بل مثال دئ چې د هغې د هايدروجنيشن څخه لکه څنګه چې د هغې څخه انتظار ايستل کيږی د 8KJ/mol په اندازه کمه انرژي آزاديږی ، دا ځکه چې دوه ګونې اړيکې د کنجوګيرت حالت لری او د ماليکول 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 ديلوکلايزيشن انرژي په نوم ياديږی.

د پای (π) الکترونو د يلوکلايزيشن د بنزين د ماليکول 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 ماليکول ده.

2- د هغې π اړيکې کنجوګيرت دي او په حلقه کې ديلوکلايز 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 ارومات ګڼل کيږي.

4.1. د اروماتيکی مرکباتو ډولونه :

ارومات په څلورو ګروپو ويشل کيږي:

1-دبنزين مشتقات (Benzoide)

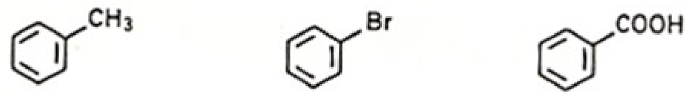
2-دبنزين څخه بی غير يوه حلقه يي ارومات (Monocyclic nonbenzoide)

3-څو حلقه يي ارومات (Polycyclic Aromaten)

4-هيترو ارومات (Heteroaromaten)

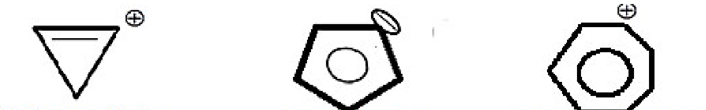
دهيوکل (Huckel) قاعده اساساً په اولي او دوهمي ګروپو باندې تطبيق کيږي.

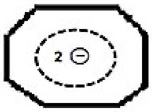
د اولي ګروپ د اروماتو اساس د بنزين حلقه جوړوي چې يو څو مثالونه يي په لاندې ډول دي:



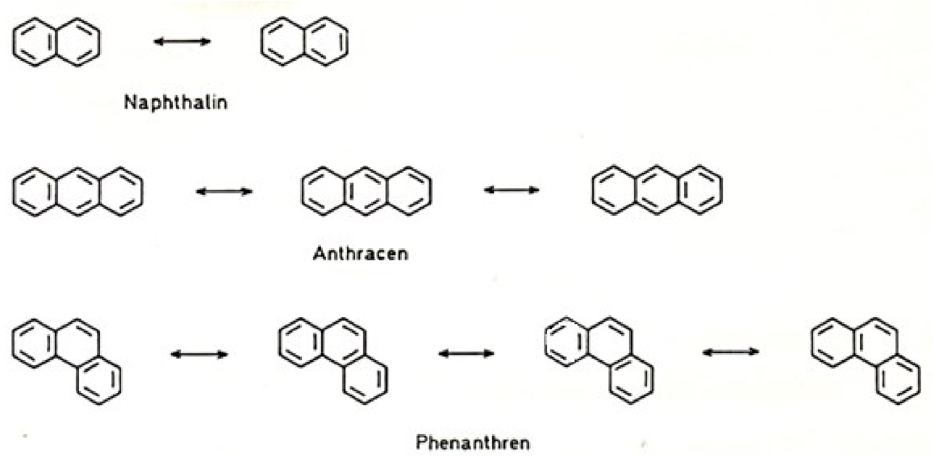
Toluene Brombenzene Benzoic acid

ددوهمي ګروپ ارومات سطحي کنجوګیرت (Cyclopolyene) دي چي د هغې π الکترونونه د هیوکل د قاعدې(4n + 2) په اندازه دي چې ...n= 0,1,2,3,4 ده.
د مثال په دول:





په دریمی ګروپ یعنی څو حلقه یي ارو ماتوکې د بنزین څو حلقې په خطي (Linear) اویا زاویایی (Angular) ډول سره نښتي وي. ددې ګروپ ډیر ساده نماینده نـفتالین ده چې په هغې کې د بنزین دوه حلقي سره نښــتی (کندینزیرت) دي. د بنزین د دري حلقو د کندینزیشن څخه په خطی ډول انتراسین او په زاویایي ډول فینانترین جوړیږي. د بنزین په څیر څو حلقه ئي ارومات هم د میزو میری سرحدي ساختمانونه لري، مګر پدی سرحدی ساختمانوکې هره حلقه د π الکترونو Sextet حالت نشی نیولی.
یو حلقوی سیستم په همغه اندازه زیات ثابت دئ هر څومره چې د هغي سیستم زیاتی حلقي د π -الکترونو Sextet حالت ولري. د دغې له مخې فینانترین د انتراسین په پرتله ثابت دئ.

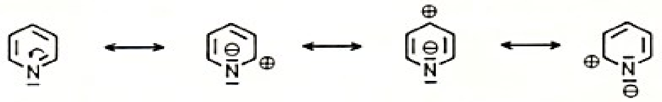


هيترو ارومات يا اروماتيکی هيتروسيکل د مثال په توگه فوران ، پيرول، تيوفين او د پيريدين ماليکولونه سطحي جوړښت لري او په حلقه کې د π اريکې کنجوگيرت دي . هيترواتوم (N,O يا S) په حلقه کې ځاي نيسی چې د هغې د ناپيلی الکترونو جوړې د ميزو ميري په سرحدي فورمولو کې برخه اخلي او هيترواتوم مثبت چارج اختياروي لکه 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 دي.

Furan

Pyrrol

Thiophen



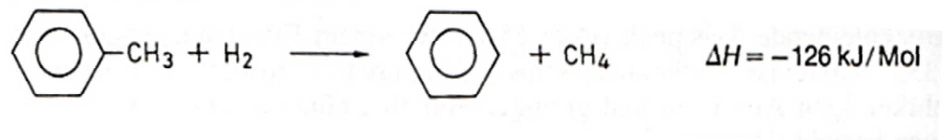
Pyridin

5.1. د هيوكل Huckel قاعده :

د هيوكل Huckel د قاعدې په اساس سطحي كانجوګيت conjugate حلقوي سيستمونه چې په مجموعي ډول ($4n+2$) π- الكترونونه ولري ډير ثابت دي ($n = 0,1,2,3,...$) دغه حلقوي سيستمونه د هيوكل ارومات "aromatic" – Huckel په نامه يادېږي. پدې حلقوي سيستموكې د π- الكترونو شمير 18,14,10,6,2 ... وی. لاكن ددې پرخلاف هغه حلقوي سيستمونه چې د π- الكترونو شميرئې ($4n$) يعنی 12,8,4 وی، غيراروماتيكی كركتر لري او د هيوكل انتی ارومات "antiaromatic"– Huckel په نامه يادېږي.

6.1. بنزين (Benzene) : بنزين د لومړی ځل لپاره په 1825 ميلادی كال كې د فرادي (Faraday) له خوا وپيژندل شو او وروسته په 1833 كې E.Mitscherlich دبنزويک اسيد ددې كربوكسيليشن څخه حاصل كړ. د استيلين د سايكلو تريميريزشن او د هكزان د سيكليزيشن او دي هيدروجنيشن څخه هم لاس ته راوړل كيږي.

میتایل بنزین د تودوخې په لوړه درجه کې په بنزین دي الکایلیشن کیږي د مثال په توګه تولوین د هایدروجن په موجودیت کې د فشار لاندې د 700^0c -600 پورې په بنزین او میتان بدلیږي.



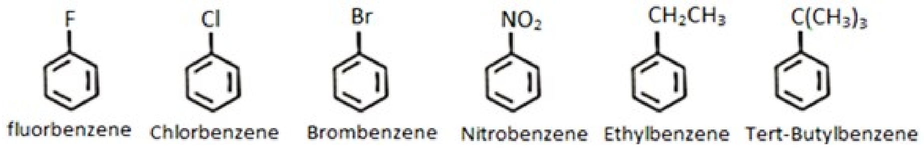
1.6.1. د بنزین فزیکي خواص : بنزین یوه بې رنګه مایع ده چې د سانتي ګیراد په 5.5 درجو کې په ویلي کیدو او 80.1 درجو کې په ایشیدو راځي.

بنزین د اکثره عضوي محللو سره لکه ایتر، الکول ، اسیتون، او د خالصو سر کي تیزابو سره په هر نسبت مخلوط کیږي ، او به هم تر ٪1 پورې په بنزین کې حلیږي.

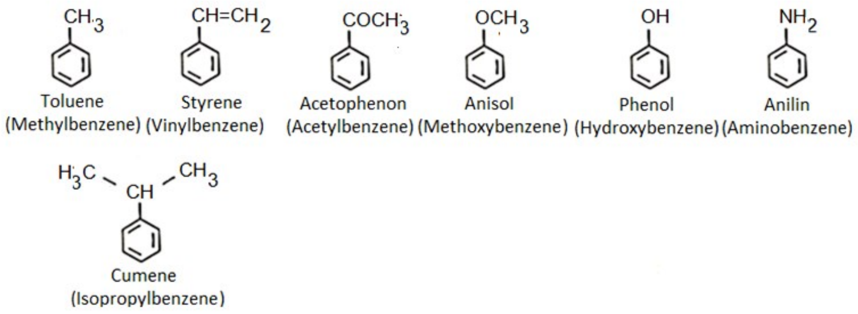
بنزین ذهرې خواص لري چې تنفس کول یې د ډیر وخت لپاره د سرګرځیدنې ، استفراق او بې هوشۍ سبب ګرځي. د بنزین زیاته اندازه د وینې سره کرویات خرابوي او هم په بدن کې Arenoxid جوړوي چې د سرطان د ناروغي سبب ګرځیدلی شي.

7.1. د بنزین مشتقات:

1.7.1. د بنزین مشتقاتو نوم ایښودنه : که د بنزین حلقه یوه معوضه ولري نو د معوضې نوم د بنزین (Benzene) سره یو ځای کیږي. لومړی د معوضې او ورپسې د Benzene نوم اخیستل کیږي د مثال په توګه:

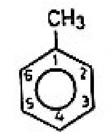


د بنزین ځینی مشتقات خاص معمولي نومونه لري چې د IUPAC د نوم ایښودنې د سیستم له خوا هم منل شوي دي. د معمولي او د سیستماتیکي (IUPAC) د نوم ایښودنې یو څو مثالونه په لاندې ډول دي:

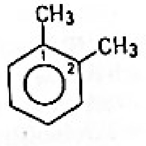


دفینیل بقیه اکثره د -C_6H_5 ‘-Ph یا او په عمومي توګه د ارومات (Arene) بقیه د (”Ar“)-Aryl په توګه ښودل کیږي. د - CH_2 بقیه -benzyl نومیږي.

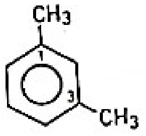
که د بنزین حلقه کې دوه یا زیات هایدروجنونه د معوضو په واسطه عوض شي نو مختلفی ساختماني ایزومیري جوړیږي. ددې لپاره چې د معوضو موقعیت په حلقه کې په ښه توګه څرګند شي د بنزین کاربنونه د 1 نه تر 6 پورې نمره و هل کیږي او د غه نمره وهنه د هغه کاربن څخه چې په هغه باندې لومړی (پخوانی) معوضه نصب وي شروع کیږي د مثال په توګه په Toluene کې هغه کاربن چې د میتایل ګروپ لري د 1 عدد اختیار وي. د میتایل دوهمي ګروپ 3.2 یا 4 موقعیت لري او پدې ترتیب Xyelene (Dimethylbezene) دری ساختمانی ایزومیری لري. یوه آلماني کیمیاپوه Korner دغه دري ساختمانی ایزومیري د (-0) – ortho, (-m) – meta او (-P) – Para په نومو یادې کړی. اکثره د – 1.2 ، - 1.3 او - 1.4 په شکل هم ښودل کیږي. (11)



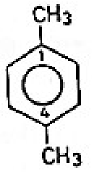
Toluene



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

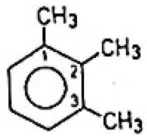


m-Xylene
(1,3-Dimethylbenzene)
(m- Dimethylbenzene)

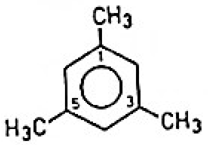


P-Xylene
(1,4- Dimethylbenzene)
(P- Dimethylbenzene)

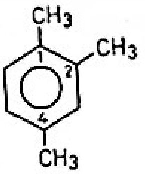
که دبنزین حلقه دري یو شان معوضي ولري نودري ساختماني ایزومیري حاصلیږي. دغه دري معوضي کیدای شي څنګ پر څنګ Vicinal (Vic.)، Symmetric (Sym.) یا asymmetric (asym.) واقع وي د مثال په توګه:



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

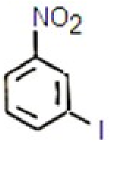


Mesitylene
(1, 3, 5- Trimethylbenzene)
(sym. - Trimethylbenzene)



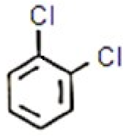
Pseudo Cumene
(1, 2, 4- Trimethylbenzene)
(asym. - Trimethylbenzene)

که دري واړه معوضي مختلفې وي نو د ایزومیري شمیر لسو ته رسیږي. که د بنزین حلقه کې دوه یا زیات هایدروجنونه د مختلفو معوضو په واسطه عوض شوي وي او دیوی معوضي څخه هم کوم معمولی (Trivial) نوم نه جوړیږي نو پدی حالت کې د معوضو نوم یو په بل پسې لیکل کیږي او دبنزین (bezene) په نوم ختمیږي د مثال په توګه:



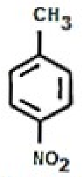
m-Iodnitrobenzene

P-Bromiodbenzene

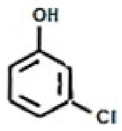


O-Diechlorbenzene

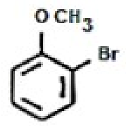
که ديوي معوضي څخه کوم معمولی (Trivial) نوم جوړيږي نو دغه مرکب ددې معمولي نوم د مشتقاتو څخه حسابيږي د مثال په توگه بروم فينول ، نيتروتولوين او دغسې نور.



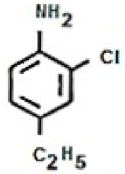
P-Nitrotuluene ;



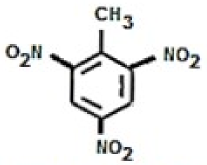
m-chorphenol



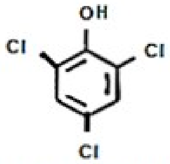
O-Bromanisol



2-Cyano-4-ethylanilin

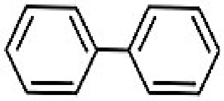


2,4,6-Trinitrotuluene

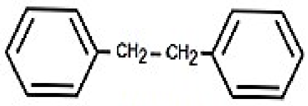


2,4,6-Trichlorphenol

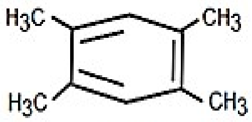
د معمولي نوموبو څو مثالونه په لاندې ډول دي. په قوس کې د IUPAC سيستماتيکې نومونه ليکل شوي دي.



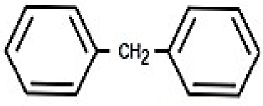
Diphenyl
(Phenylbenzene)



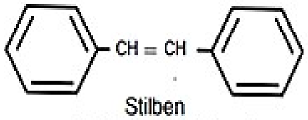
Dibenzyl
(1,2-Diphenylethan)



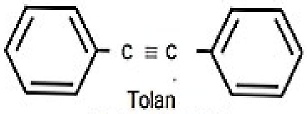
Durol
(1,2 , 4,5-Tetramethylbenzene)



Diphenylmethan



Stilben
(1,2- Diphenylethen)



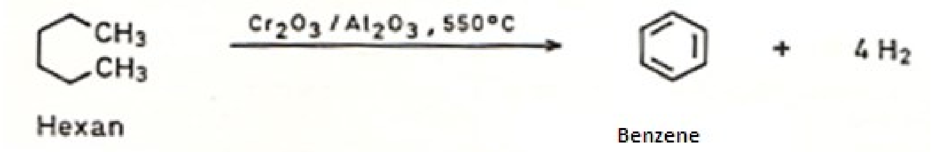
Tolan
(Diphenylethin)

8.1. داروماتيکي هايدروکاربنو استحصال:

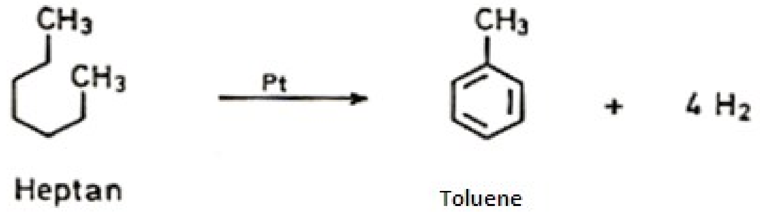
1.8.1. د ډبرو د سکرو ځخه : که چيری د ډبرو سکروته د 1300-1000 ^{0}C تودوخه ورکړل شي نود هغې ځخه مختلف ګازی ، مايع ، قير او جامد مواد حاصليږي چې مقداريې سره توپير لري . د ډبرو سکرو د قير او مايع مواد و ځخه د تدريجی تقطير او ايکسترکشن (Extraction) په واسطه ډير مهم او قيمتی اروماتيکی مرکبات حاصليږي. بنزين، تولوين، کسيلين اوڅو حلقه يې اروماات لکه نفتالين هم پدې ډول لاس ته راوړل کيږي. د تيزابي ايکسترکشن په واسطه هيتروسيکل لکه پيريدين اود القلي ايکسترکشن په واسطه فينول جدا کيدلی شي.

2.8.1. د نفتو ځخه :

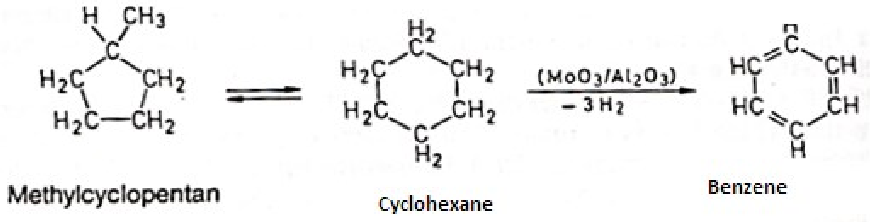
نفت په زياته اندازه اروماتيکي مرکبات لري. د تودوخې په لوړو درجو کې د خاصو طريقو په واسطه د نفتو ځخه اروماتيکي مرکبات حاصليږي . د دې سره سره حاصل شوي اروماتيکي مرکبات ورځنۍ ضرورت نه پوره کوي . نو لدې کبله د الکانو فراکسيون چې د نفتو ځخه لاس ته راځي د سيکليزيشن او دي هيدروجنيشن په واسطه په اروماتيکي مرکباتو بدليږي . د مثال په توګه که هکزان د تودوخې په لوړه درجه کې د فشار لاندې په دوامدار ډول د کروم او الومنيم اکسيد ته تيرکړو نو بنزين حاصليږي.



په ورته توګه تولوين د هيپتان ځخه د پلاتين کتلست په موجوديت کې لاس ته راوړل کيږی.



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



دالکایل بنزین دي الکایلیشن په بنزین باندې یوائې 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. لنډيز:

اروماتیکي مرکبات او په ځانګړی توګه بنزین د میزومیری حالت په لرلو سره د نورو غیرمشبوع مرکباتو په پرتله ډیر ثابت دي. د بنزین د مالیکول انرژي د هغه مالیکول څخه چې دری دوه ګونې اړیکې لری ډیره کمه ده. ددی علت دادی چې د پای (π) الکترونونه د بنزین په حلقه کې دیلوکلایزیشن کیږي او د مالیکول د ثبات سبب ګرځي . 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 د اروماتیکی مرکباتو له جملې څخه شمیرل کیږی. اروماتیکي مرکبات د خپلو خاصو کیمیاوی خواصو او تعاملاتو په واسطه د نورو غیر مشبوع مرکباتو څخه توپیر کیږی.

10.1. پوښتنې :

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

5.دبنزین په مالیکول کې د کاربن هر اتوم کوم هایبرداوربیتال لري او څرنګه منځ ته راځي ؟

6.دبنزین 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.دبنزین د استحصال یوه طریقه ولیکی.

11.څو حلقه یې ارومات څه ډول اورماتیکي 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 فـصل

د اروماتو الکتروفیلي تعویضي تعاملات (Electrophilic Aromatic Substitution)

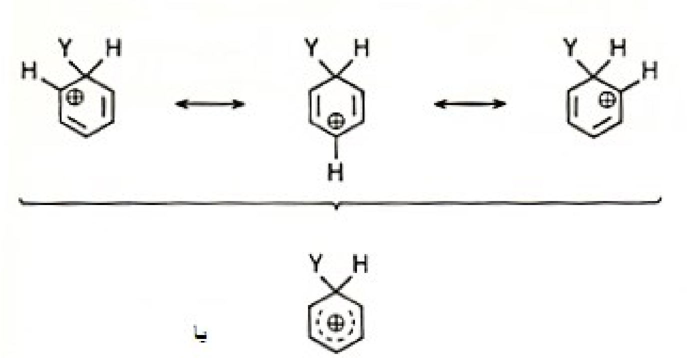
سریزه :

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.

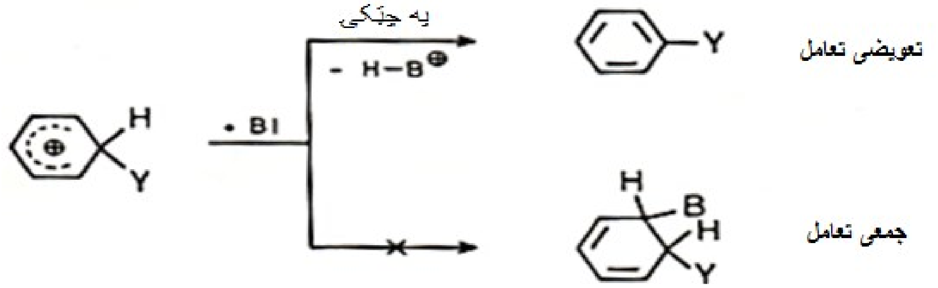
دبنزین حلقه د پی الکترونو په لرلو سره د الکترونی منبع یعنی د یوی قلوی په توگه عمل کوي او یو الکتروفیل ($y^{\oplus}$) د هغې د π الکترونو سره یوه سسته اریکه جوروی او د π کامپلکس چې د Charge – transfer – Komplex له ډلي څخه دئ مینځ ته راځي (3) .

د تعامل په دوهمه مرحله کې دغه الکتروفیل $y^{\oplus}$ چې د π- Komplex کې ډیر ضعیف تړلی ده د بنزین حلقي په یوه مشخص کاربن باندي نصب کیږي او Phenonium - Ion چې σ- Komplex په نوم هم یادیږی تولیدیږي. د بنزین حلقي 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 هایبرید اربتال لري دیلوکلایز کیږي.

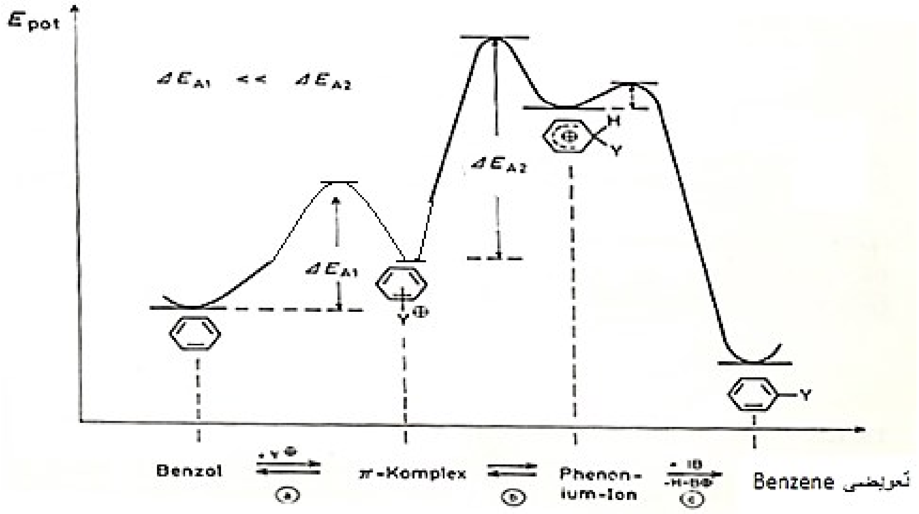
د Phenonium – Ion د لاندې دریو میزو میري څخه معلومیږی چې الکتروفیل ته د میتا (m) په موقعیت کې الکترونی کثافت لږ څه زیات دئ د اورتو(o) او پارا (p) په موقعیت کې واقع کاربنونه مثبت چارج لري.



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 دډیری 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.



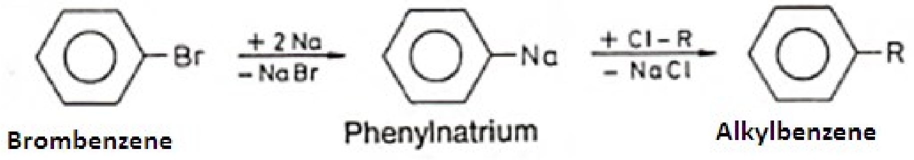
(1.2.) شکل: دبنزین الکتروفیلی تعویضی تعامل

1.2. الکایل بنزین

1.1.2. د الکایل بنزین استحصال:

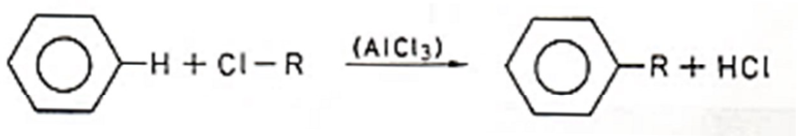
الکایل بنزین په تخنیک کې د نفتو او د ډبرو سکرو د قیر څخه لاس ته راوړل کیږي اما ددې ترڅنګ د لاندې طریقو په اساس هم حاصیلید لی شی.

.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:

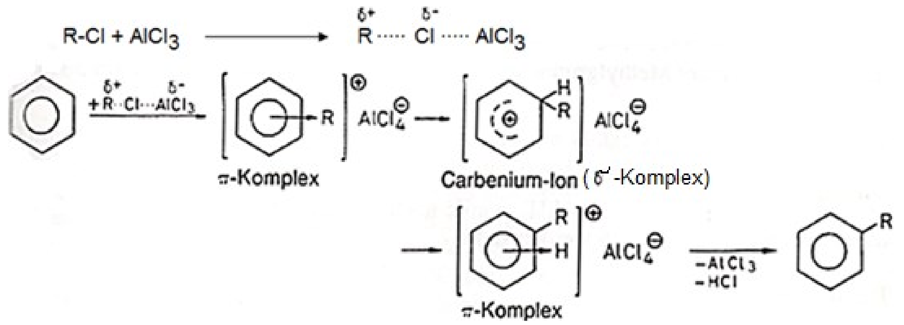


د الکایل بنزین تر څنګ په جانبی توګه Bialkyl او Biphenyl هم جوړیږي .د الکایل بنزین محاصله پدې پوری اړه لري چې آیا په ارومات پوری تړلی هلوجن د سوډیم په واسطه په چټکی سره عوض کیدلی شی نسبت د الکایل هلوجنید هلوجن ته. سربیره پردې باید فینیل ناتریم د الکایل هلوجنید سره د اروماتیکي هلوجن په پرتله په چټکی تعامل 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 لاندي ډول دی: $AlCl_3$ د لیوس (Lewis) د تیزابو په توګه د Sextet الکترونی حالت لري او ددي تمایل لري چې د الکایل هلوجنید د هلوجن اتوم پر ځان نصب کړی او د $AlCl_4^{\ominus}$ کامپلکس جوړ کړي د الکایل هلوجنید د کاربن اتوم قوی مثبت چارج پیدا کوي چې الکتروفیل د اروماتو په π- الکترونو نصب کیږي او π- کامپلکس جوړیږي .

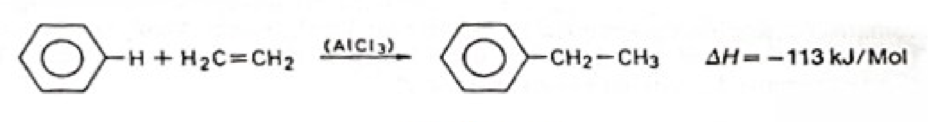


تولید شوي پی کامپلکس په سګما کامپلکس بدلیږي چې د هغې مثبت چارج دیلوکلایز کیږي او پدې توګه ځان ثابتوي . د پروتون په جداکیدو سره د اړوند π-complex څخه دوباره اروماتیکي سیستم منځ ته راځي. ددې تعامل یو لوی نقص دادي چې تعامل په

مونوالکایل اروماتبانديږ نه ختميږي بلکه دغه مرکب د بنزين په پرتله د الکايل هلوجنيد سره په چټکۍ تعامل کوي او دغسې اروماتچې د الکايل د ګروپ ځو معوضي ولري حاصليږي . سربېره پردې الومنيم کلوراید هم د دې هیدریشن یا ایزومیر جوړولو سبب ګرځيدلی شي د مثال په توګه د نورمال پروپایل هلوجنید او بنزین څخه د اساسي محاصلې په توګه ایزوپروپایل بنزین لاس ته راځي. دفریدل کرفت الکایلیشن د تعامل په اخیر کې د ځو موادو مخلوط حاصليږي. پدې تعامل کې د لیوس د تیزابو په توګه زیاتره $AlCl_3$ او کله کله هم $GaCl_3$, $SnCl_4$, BF_3, $FeCl_3$ او HF استعماليږي.

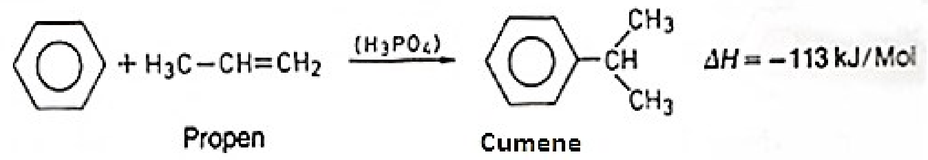
4.1.2. دالکین او بنزین څخه

دالکین (Alkene) او اروماتیکی هایدروکاربنو (بنزین) څخه د $AlCl_3$ په موجودیت کې هم الکایل بنزین حاصليږي 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 استعماليږي.



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

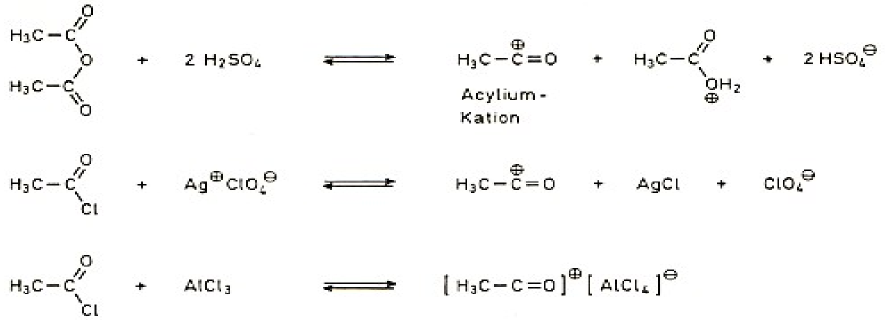
د الکایل بنزین یو مهم مرکب Cumene (Isopropyl benzene) ده چې د سانتي ګراد په 153 درجوکې په ایشیدو راځي او په تخنیک کې د پروپین او بنزین څخه د H_3PO_4 په موجودیت کې د تودوخې په $250c^0$ او د 400 bar د فشار لاندې حاصليږي.

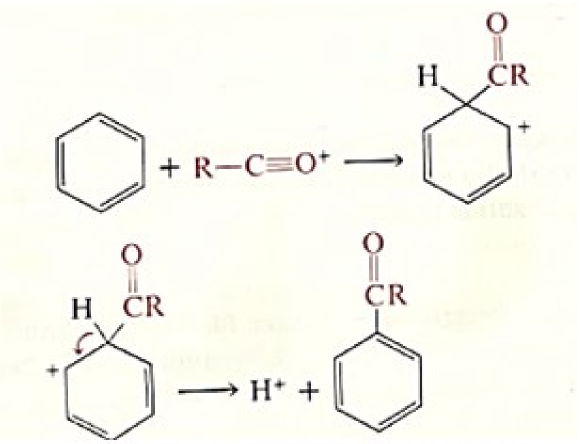


لومړی ایزوپروپایل کتیون جوړیږي چې د نورمال پروپایل کتیون په نسبت ثابت دئ او الکتروفیل د بنزین پرحلقه نصب کیږي. دغه تعامل هم د فریدل-کرفت الکایلیشن یو خاص حالت دی. د Cumene څخه د فینول او اسیتون د استحصال لپاره کار اخیستل کیږي.

5.1.2. فريدل - کرفت اسايليشن (Friedel - Crafts - Acylation)

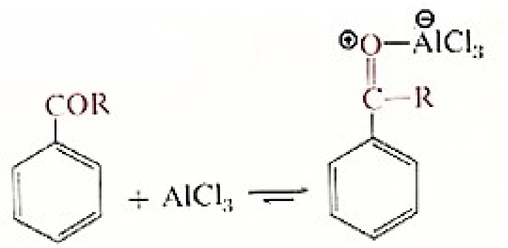
د فريدل – کرفت اسايليشن په واسطه د اروماتيکی مرکباتو دهايدروجن اتوم د اسيل گروپ سره عوض کيږي. دا تعامل د ليوس د تيزابو او اسيل هلوجنيد ، د تيزابو انهايدريد ، ايستر او يا د تيزابو په واسطه د اروماتيکي مرکباتو سره اجراکيږي چې د هغې په نتيجه کې يو مخلوط اليفاتيکي اروماتيکي کيتون حاصليږي. د الکتروفيل په توگه د Acylium - Ion چې په لاندې ډول حاصليږي پر ارومات نصب کيږي او الکتروفيلي تعويضي تعامل ترسره کوي.



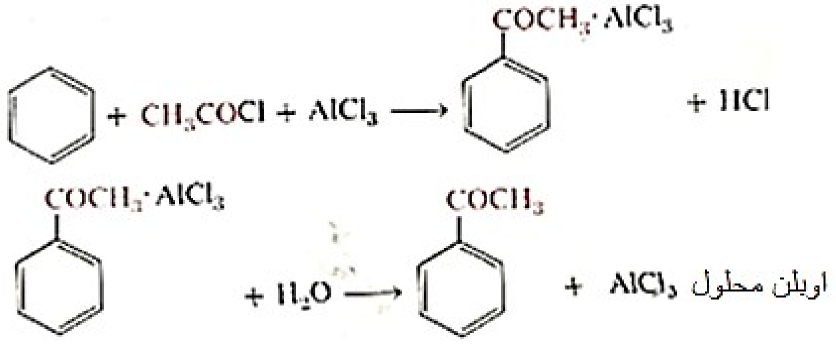


Acetophenon

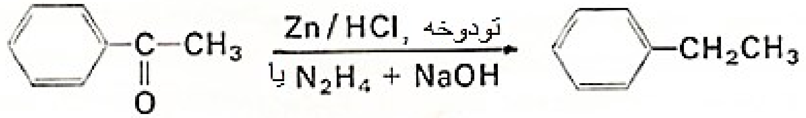
د استیتوفینون د کربونیل گروپ کافی قلویت لري چې د لیوس تیزابو $AlCl_3$ سره لاندې کامپلکس جوړوي. همدا وجه ده چې په فریدل – کرفت اسایلیشن کښې د الکایلیشن په پرتله د $AlCl_3$ مقدار باید ډیر زیات وي.



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



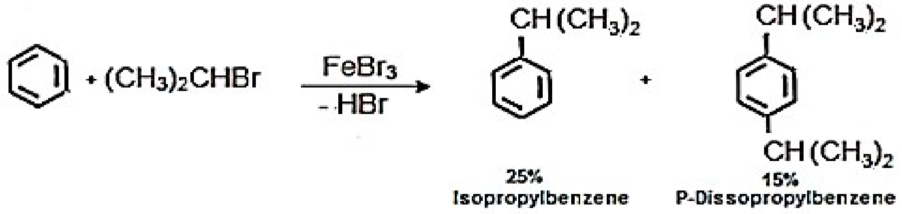
حاصل شوی کیتون د – Clemensen او یا Wolf– kischner Reduction په واسطه ارجاع کیږی او پدې توگه هم الکایل بنزین حاصلیږي.



2.2. دفر یدل - کرفت - الکایلیشن سرحد:

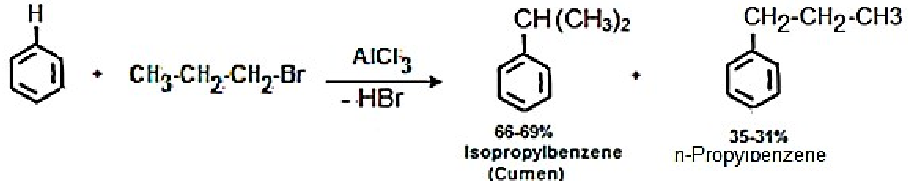
د فریدل–کرفت–الکایلیشن تر څنگ دوه جانبی تعاملات منځ ته راځي، چې د دغه تعامل اهمیت ډیر کموي : یو جانبی تعامل ډیرواري (ډیرځلې) الکایلیشن او بل یې د Carbenium Ion ریارنجمینت Rearrangement دي . ددې په واسطه دالکایلیشن اصلی محاصله کمیږی او دهغې سره په یوه وخت کې یو مخلوط جوړیږي چې دهغې جداکول ډیر مشکل دي.

د مـــثال په توگه 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.

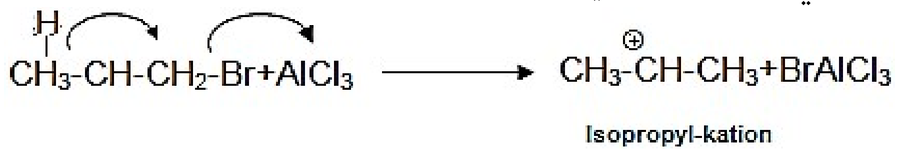


په نورو الکتروفیلي اروماتیکي تعویضي تعاملاتو کې لکه هلوجنیشن، نایتریشن او سلفونیشن چې وروسته به یې وڅیړو، تعامل د یوی معوضي د نصب کیدو وروسته ختمیږی یعني ډیر واري الکتروفیلي تعویض نه اجرا کیږي. پوښتنه داده چې ولې په فریدل –کرفت= الکایلیشن کښې د څو واري تعویض مشکل پیدا کیږی ؟ددې علت د داخل شوي (نصب شوي) 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 واري الکتروفیلي تعویض نه اجرا کیږي . ددې پر خلاف په فریدل –کرفت - الکایلیشن کې الکترون ورکوونکې معوضه یعنې

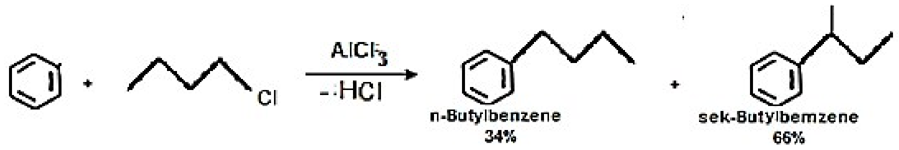
الکایل د بنزین پرحلقه نصب کیږي او دا ددې سبب ګرځي چې الکتروني کثافت د بنزین په حلقه کې زیات کړي . له همدې سببه په حاصل شوي الکایل بنزین باندې د بنزین په پرتله الکتروفیلي معیار په آسانۍ نصب کیږي یعنې څو واري الکایلیشن ترسره کیږي.



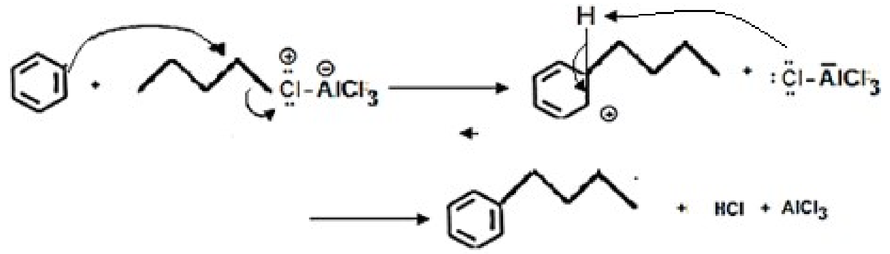
د فریدل – کرفت – الکایلیشن دوهمې مشکل د Carbenium Ion ریارینجمینت (Rearrangement) دئ، یعنې په Carbonium Ion کې یو هایدرید ($1\overset{\ominus}{H}$) د یوه کاربن څخه بل کاربن ته انتقال کوي او یو نوی Carbonium Ion جوړیږي د مثال په توګه د بنزین او 1-Brompropan د تعامل څخه د $AlCl_3$ په موجودیت کې د اساسی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



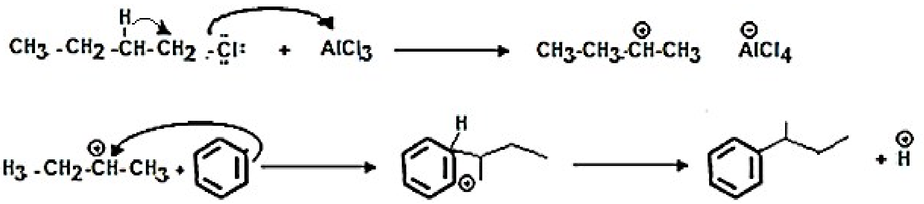
د اساسي مرکب په توګه Isopropyl benzene او د جانبي مرکب په توګه n-Propylbenzene لاس ته راځي . همدارنګه د بنزین او 1-Chlorbutan تعامل د $AlCl_3$ کتلست په موجودیت کې په لاندې ډول دي. (1)



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 څنگ کاربن ته انتقال کوي.

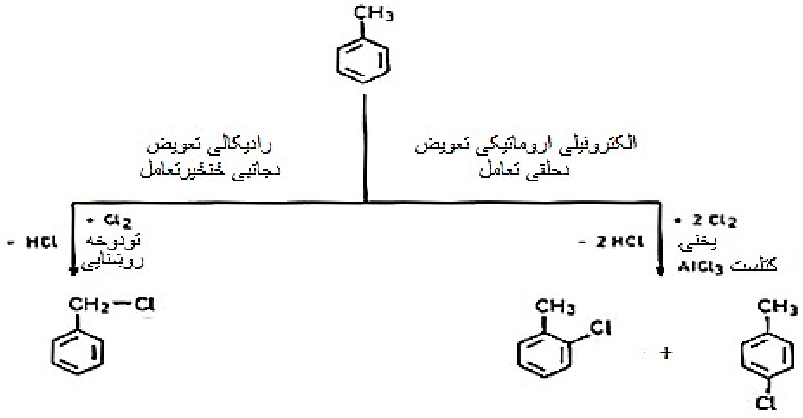


د فریدل – کرفت – الکایلیشن، ددغو نیمگړتیاو(محدودیت) له امله د عضوي مرکباتو د سنتیز لپاره ډیر کم استعمالیږي .اوس پوښتنه داده، چې آیا کوم امکان شته چې ددغه عملیې دښه والي سسب وگرځی؟ددغه کار لپاره دغسې دکاربن یوه الکتروفیلي معیار ته ضرورت دی چې په هغه کې هایدرید او یا کومه بله معوضه انتقال ونکړی یعني Rearrangement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

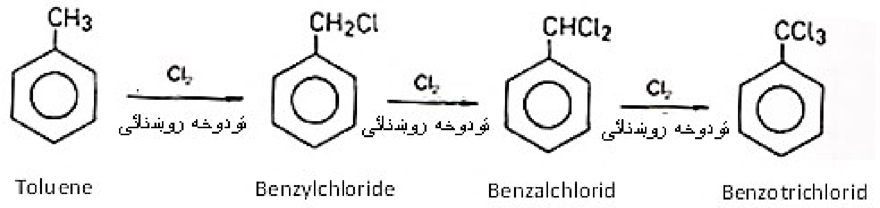
الکتروفیلي تعویض اجرا نشي . دغه الکتروفیلي معیار د Acylium kation ($R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}^{\oplus}$)
دي چې د فریدل- کرفت – اسایلیشن په واسطه د Acyl ګروپ پر اروماتیکشي حلقه نصب
کیږي . د Acyl ګروپ د -Clemensen او یا Wolf-kischner-Reduction په
واسطه ارجاع کیږي او پدې ډول الکایل بنزین لاس ته راځي.

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 اجرا کیږي. د مثال په توګه د تولوین
کلورینیشن په پام کې نیسو.

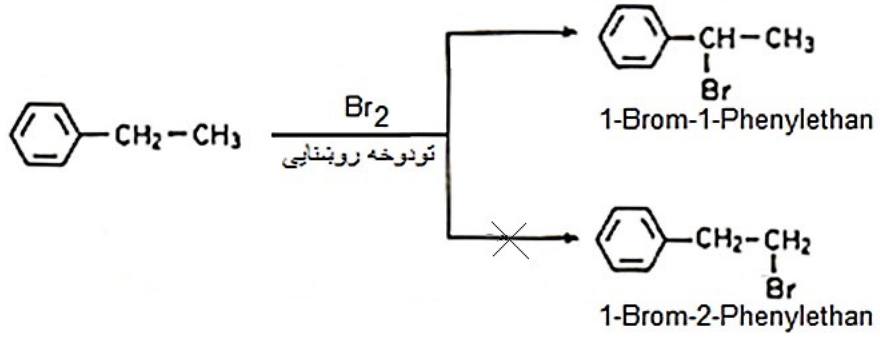


د الکان په څیر د تولوین د جانبي ځنځیر هایدرو جنونه یو په بل پسې د کلورین په واسطه
عوض کیږي او پدې ډول Benzalchlorid، Benzylchlorid او Benzotrichlorid
جوړیږي چې د منځنۍ مرکباتو په توګه د الکولو ، الدیهاید او تیزابو په سنتیز کې ورڅخه
ګټه اخیستل کیږي.



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 جوړ شي.

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 د بنزیل رادیکال هم ثابت دي.



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

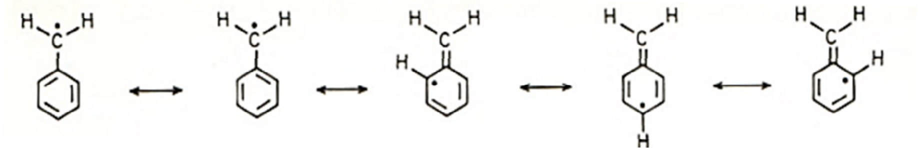
$$H_5C_6\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 > H_5C_6\text{-}\dot{C}H_2 = R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH{=}CH_2 > \geq (CH_3)_3\dot{C} > H_3C\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_3 >$$

Methylbenzye - Benzyl- Allyl

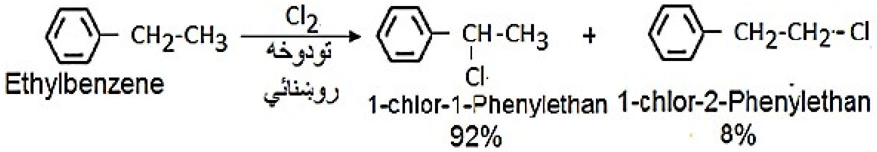
$$H_3C\text{-}\dot{C}H_2 > H_3\dot{C} > R\text{-}CH{=}\dot{C}H$$

Vinyl-radical

د بنزیل او الیل رادیکالو ثبات یو شان ده. دبنزیل رادیکال ثبات دلاندې میزومیري سرحدې فورمولو په واسطه تشریح کیدلی شې:



دایتایل بنزین دجانبي ځنځیر دبرومینیشن په څیر د هغې کلورینیشن هم د بنزیل په موقعیت کې غوره ګڼل کیږي، لاکن دهغې ترڅنګ 1- Chlor-2-Phenylethan 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.

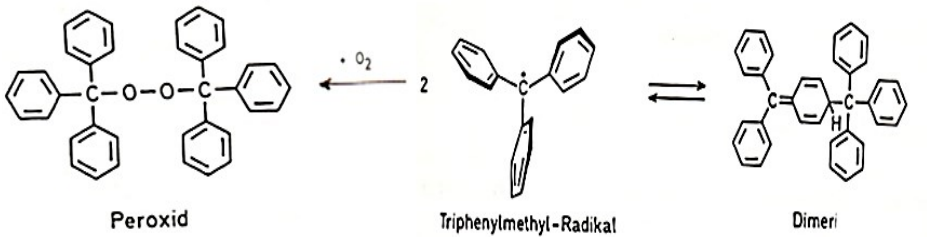


4.2. تری فینیل میتیل رادیکال (Triphenylmethyl-Radical) :
د بنزیل رادیکال ثبات نوره هم زیاتیږي ، که چیري د طاقه الکترون د دیلوکلایزیشن امکان نوره هم زیات شي. د تری فینیل میتیل رادیکال کې د طاقه الکترون د دیلوکلایزیشن امکان ډیز زیات دي چې له همدې سببه ډیر ثابت دي . دغه رادیکال GOMBERG هغه وخت کشف کړ چې غوشتل یې Hexaphenylethan د Wurtz سنتیز له مخې حاصل کړي 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 نشي . ددې په نتیجه کې د-Triphenylmethyl Radical جوړیږي او محلول زیړ رنګ نیسي.

$$2(H_5C_6)_3CCl+Zn \longrightarrow 2(H_5C_6)_3\dot{C}+ZnCl_2$$

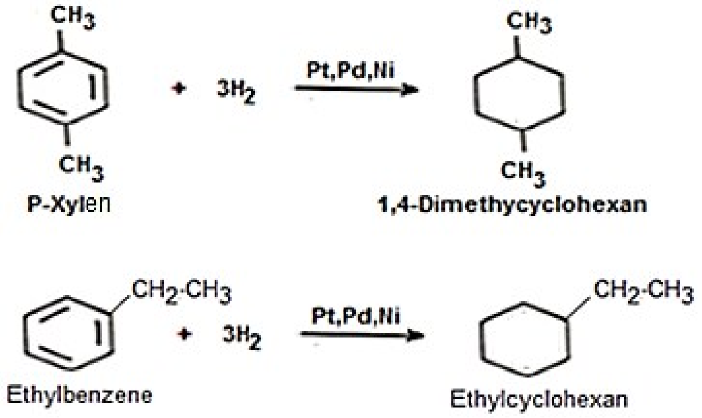
Triphenylmethyl- Radcial
زیړ

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

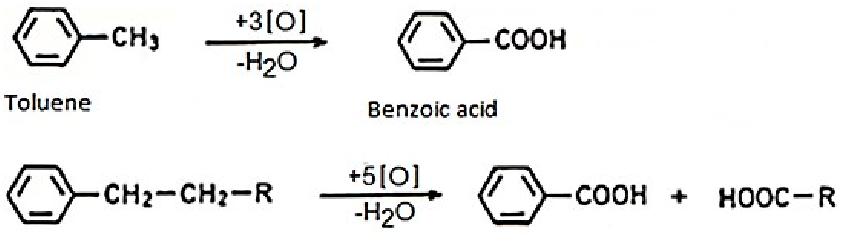


5.2. هایدروجنیشن او اکسیدیشن (Hydrogenation,oxidation):

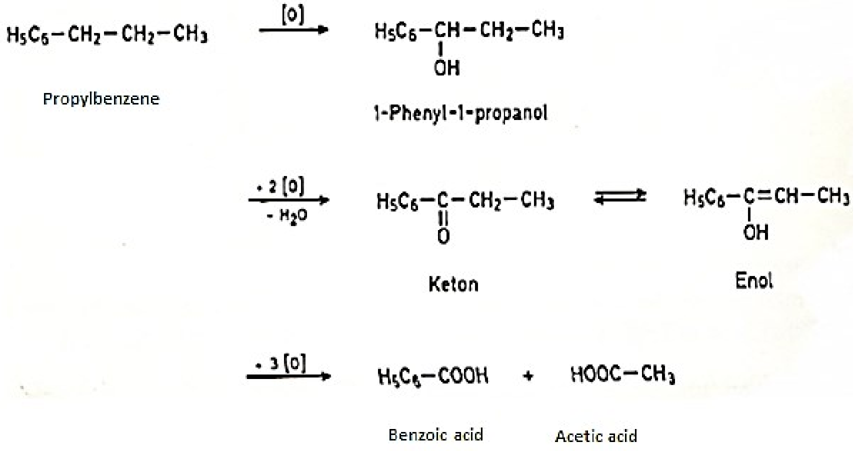
د الکایل بنزین هایدروجنیشن څخه د فلزی کتلست په واسطه د سایکلو هکزان د الکایل تعویضي مشتقات حاصلیږي د مثال په توګه:



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 نریوبنوری 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.



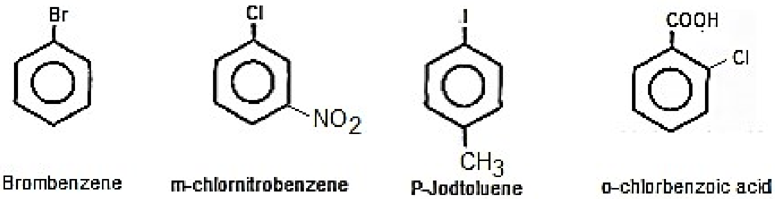
په خاصه توګه د Triphenylmethan د C - H اړیکه ډیره فعاله ده چې حتي د هوا د اکسیجن په واسطه د CS_2 په محلول کې په الکولو اکسیدي کیږي.

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

Triphenylmethan   Triphenylcarbinol

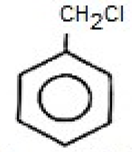
6.2. اریل هلوجنید (Arylhalogenid) :

اریل هلوجنید هغه مرکبات دي چې په هغې کې هلوجن مستقیم د اروماتیکي حلقي سره تړلي وي. د دوی د عمومي فورمول Arx دي چې Naphtyl, Phenyl Ar او د هغوي تعویض شوي مشتقات او د غسي 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 ولری اریل هلوجنید نده د مثال په توګه Benzylchlorid د اریل هلوجنید له جملې څخه نه شمیرل کیږی، دا ځکه 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 و ینیل هلوجنید په شان هلوجن د دوه ګوني اړیکي پر کاربن نصب دی او په کیمیاوي خواصو کې سره ورته دي.

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

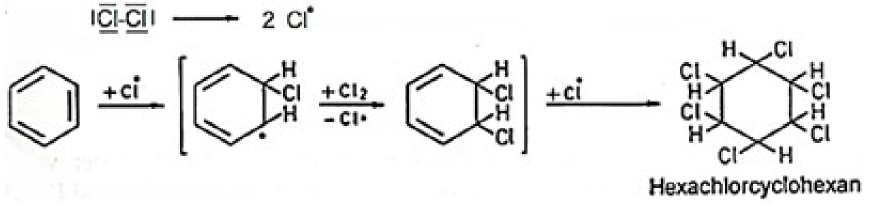
Vinylhalogenid

دواړه سلسله مرکبات د هلوجن ترڅنګ 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.

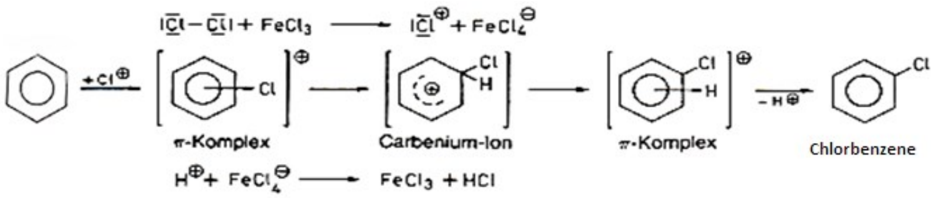
1.6.2 د هلوجن جمعي تعامل د بنزین سره :

کلورین یا برومین د بنزین سره د UV وړانګو په واسطه جمعي تعامل تر سره کوي. د تعامل په شروع کې د هلوجن مالیکول د UVوړانګوپه 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 بروميد) $C_6H_6Br_6$ حاصلیږي د مثال په توګه:



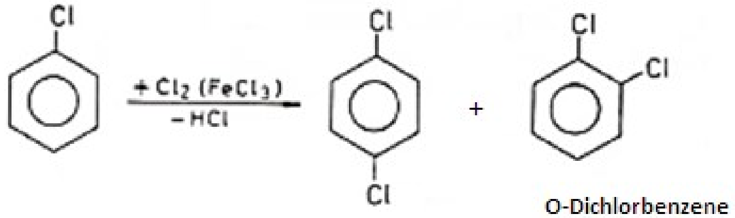
2.6.2. د هلوجن الکتروفیلي تعویضي تعامل د بنزین سره (هلوجنیشن Halogenation) :

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:

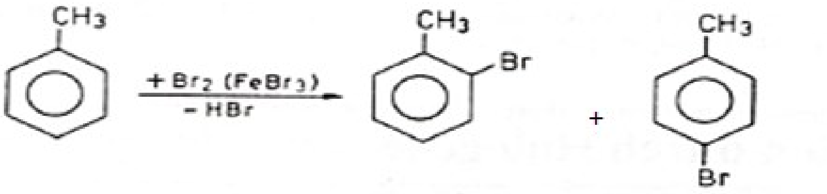


د بنزین حلقي برومینیشن پورتنی کلورینیشن ته ورته دئ. د اساسی محاصلی په توګه کلور یا بروم بنزین (٪90-80) او د جانبی محاصلی په توګه د پارا(P) او-O Dihalogenbenzene حاصلیږي.

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

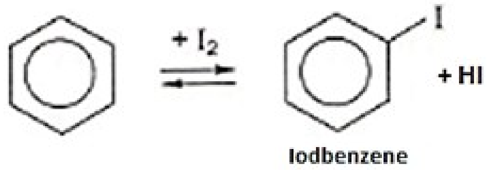


دToluene (میتایل بنزین) دبرومینیشن څخه د O- Bromtoluene او-P Bromtoluene مخلوط حاصلیږي.



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



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

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

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 غیر ممکن دي.

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

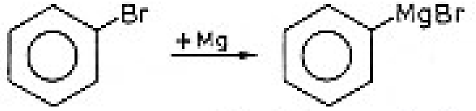
Phenyldiazonium Tetrafluoroborat		Fluorbenzene

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 بروميد 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.



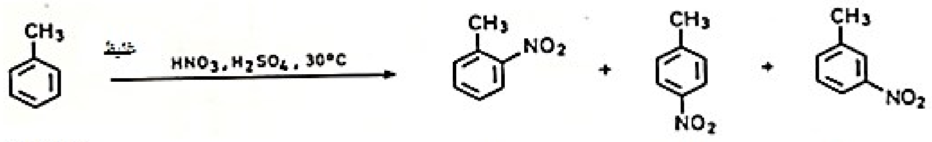
Phenylmagnesiumbromid

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 ځرنګوالی (تابعیت) پوري اړه لري. که لومړې 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:

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

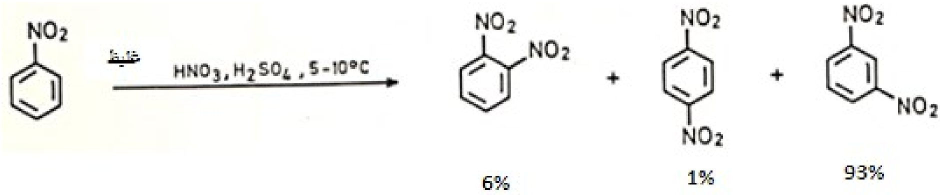
د مثال په توګه که تولوین (Tolouene) نایتریشن کړو نو دهغې څخه ٪52اورتو – نایتروتولوین، ٪44 پارا - نایتروتولوین او ٪4 میتا - نایتروتولوین حاصلیږي.



که چیری لومړی معوضه (بی 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:

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

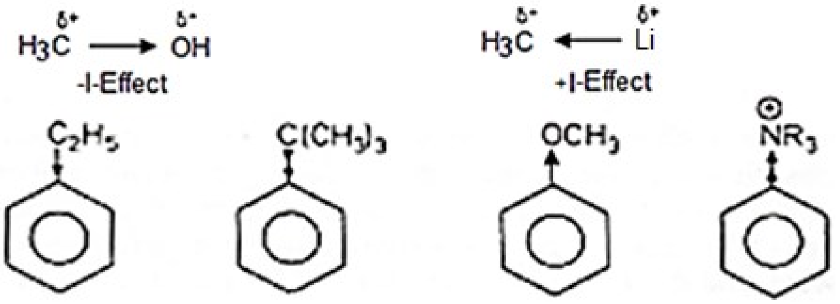
د مثال په توګه د نایتروبنزین ، نایتریشن په لاندې ډول دی:



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 د ځان خواته کشوي او پر کاربن الکتروني کثافت کميږي ، 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 چارج (δ+) او قسمآ منفي چارج (δ-) 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.

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

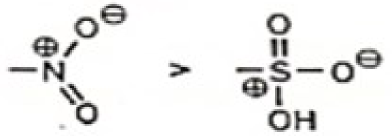
لاکن ددې پر خلاف ډېر زیات ګروپونه I-Effect - لري چې په لاندې ډول ښودل کیږي:

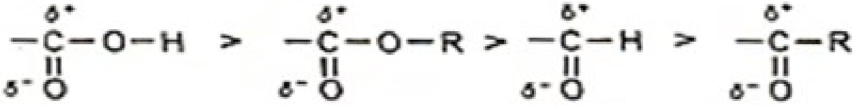
$$-\overset{\oplus}{N}R_3 > -\overset{\oplus}{O}R_2$$

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

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

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

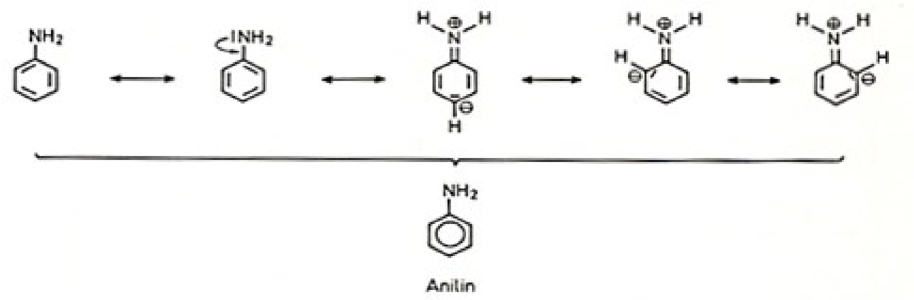




$$-CCl_3 > -CHCl_2 -CH_2Cl >> -CH_2CH_2Cl$$

9.2. میزومیري ایفکت (Mesomerie-Effect)

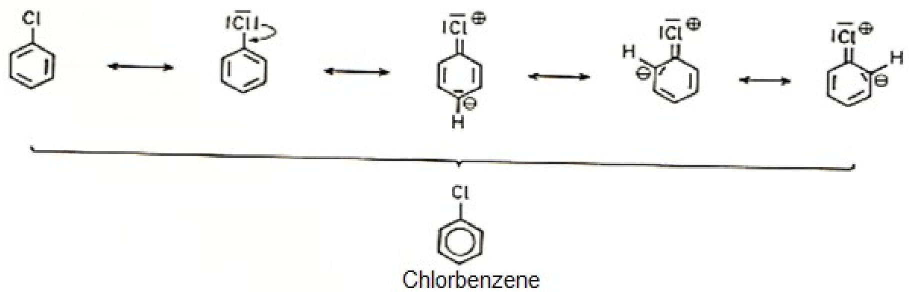
میزومیری ایفکت (ریزونانس ایفکت Resonance Effect) هغه وخت مینځ ته راځي چې د یوی معوضي جوړه ناپیلی الکترونونه او یادیوي دوه ګونې اړیکې پی (π) الکترونونه د بنزین حلقي په میزومیري کې شریک شي. او یا په بل عبارت دغه ایفکت هغه وخت ممکن دی چې د بنزین حلقي د کاربن اتومو دP- اربتالونه د معوضي د اربتالو سره تداخل (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:



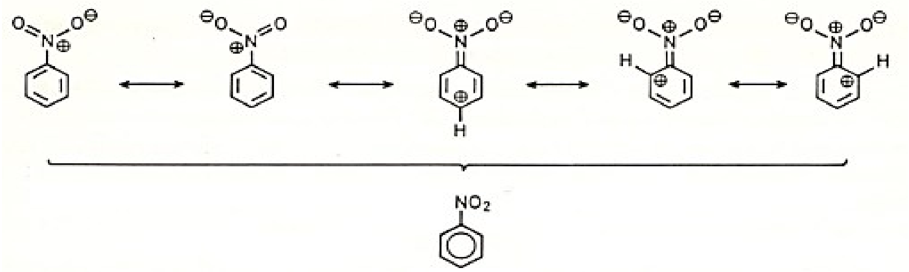
د انیلین د امین ګروپ نایتروجن خپل یوه جوړه ناپیلی الکترونونه د بنزین د حلقي سره شریک کوي او د بنزین حلقي الکتروني کثافت زیاتیږي (M-Effect +).

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 + د I - Effect - څخه قوی ده

M-Effect > - I- Effect + نولدې سببه د امین ګروپ الکترونی کثافت دبنزین په حلقه کې زیاتوی. لاکن ددې پرخلاف په هلوجن بنزین کې د مثال په توګه په کلوربنزین کی-M + 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 داځګه 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.



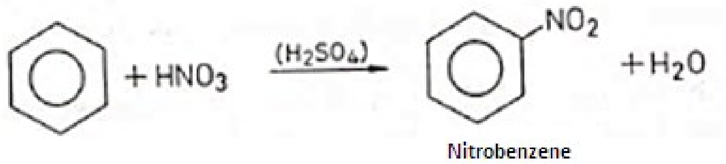
10.2 اروماتیکی نایترو مرکبات

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 ارومات د ټینګو ښوری تیزابو د مخلوط (دنیتریر تیزابو Nitrier) په واسطه نایتریشن Nitration کیږي. لاکن دود کوونکی ښورې 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.نـا یـتـر و بـنـزیـن

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



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

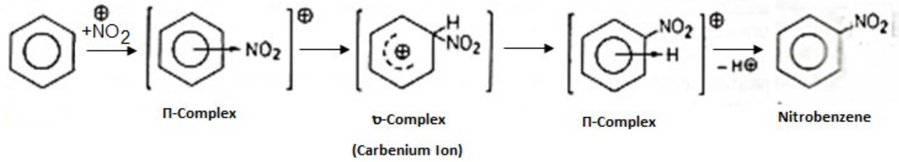
$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2\,HSO_4^{\ominus}$$

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

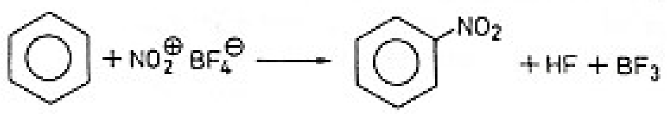
$$2\,HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_2O + NO_3^{\ominus}$$

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

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



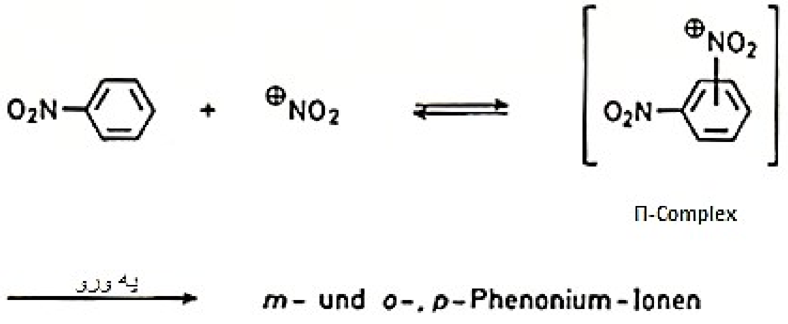
بنزین د نیترونیم تیترا فلور بورات په واسطه هم نایتریشن کیدلی شي.



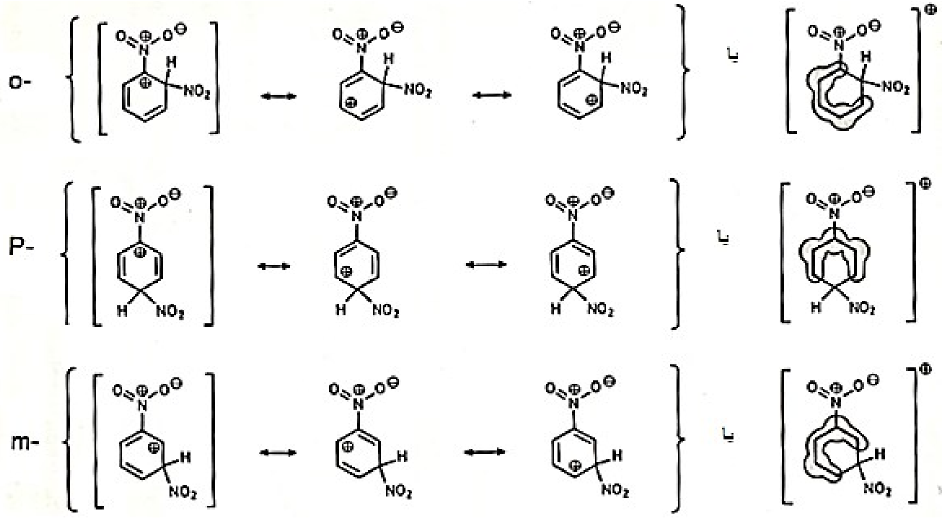
نایترو بنزین یوه زیړ رنګه مایع ده چې د سانتي ګیراد په 211^0 کې په ایشیدو راځي او د ترخو بادامو د تیلو په شان بوی لری ، په اوبو کې په ډیره کمه اندازه حلیږی ، لاکن د اوبو د بخار سره الوزی(فرار کوی) . د نایتروبنزین بخار زهری اثر لري.

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)

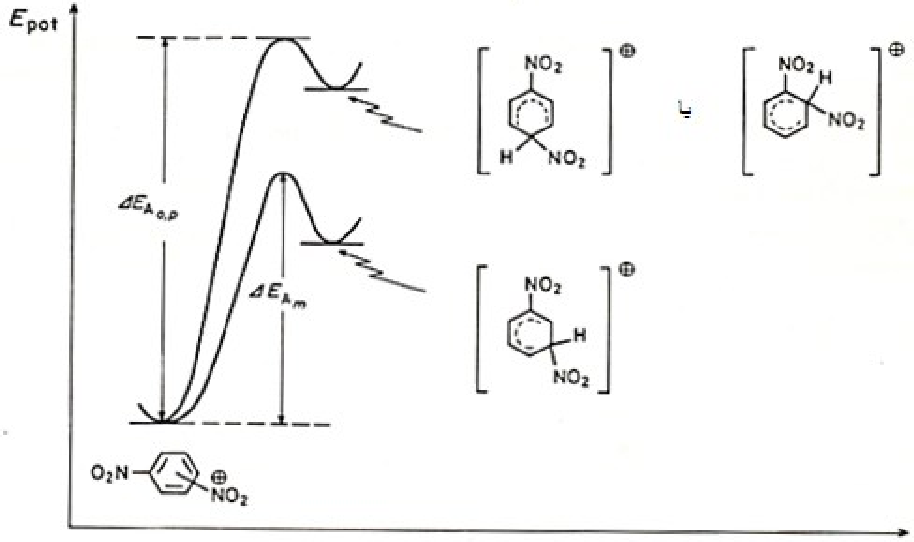


د تعامل سرعت او هم داچې د نایترو دوهمي ګروپ په کوم موقعیت کې ځاي نیسی د Phenonium–Ion په جوړښت پوری اړه لري.

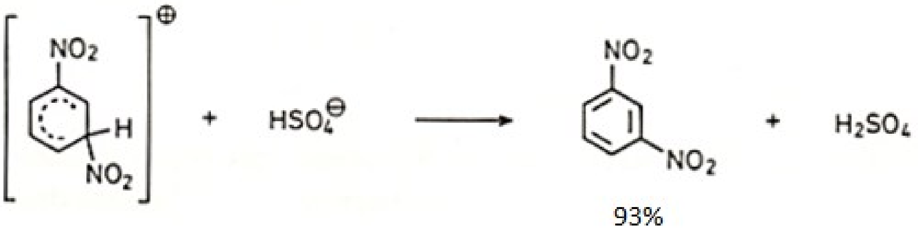


د (2.2.) شکل: د نایتروبنزین د نایتریشن د Phenonium – Ion د ایزومیري ساختماني فورمولونه

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 دبې 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- ,o- Phenonium – Ion په پرتله ډیر ثابت ده او د هغې 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.



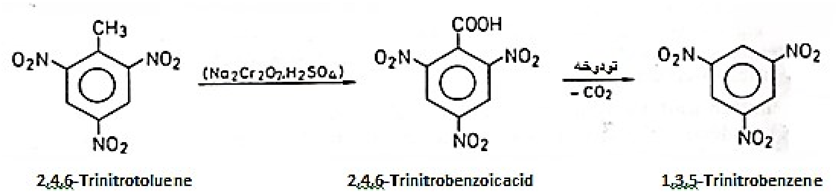
د (3.2.) شکل: د نایتروبنزین په نایتریشن کې د Phenonium−Ion د ایزومیر جوړېدل
د نایترو بنزین د نایتریشن په اخیری مرحله کې د Phenonium − Ion څخه یو پروتون جدا کیږي او د دوباره اروماتیکي سیستم په مینځ ته راتلو سره 1,3 Dinitrobenzene(m-Dinitrobenzene)حاصلیږي.



د93٪ 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 حلیږي، 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 حاصلیږي. لاکن د 2,4,6- تری نایتروبنزویک اسید د دي کاربوکسیلیشن څخه لاس ته راوړل کیږي. 2,4,6 - تری

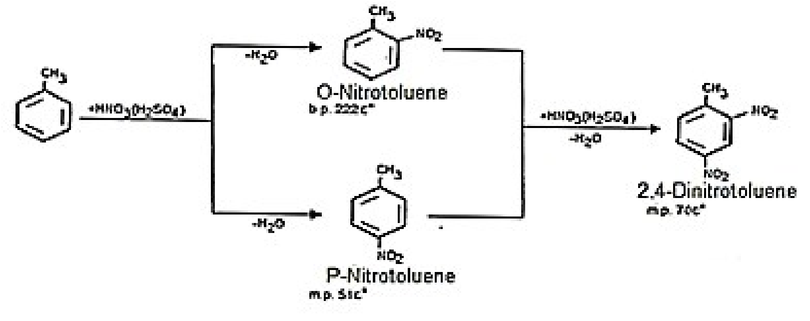
نایتروبنزویک اسید د 6 ,4 ,2- تری نایتروتولوین د اکسیدیشن څخه د سوډیم دای کرومات او د ټینګو ګوګړو تیزابو په واسطه استحصالیږی (محاصله نږدي ٪45).

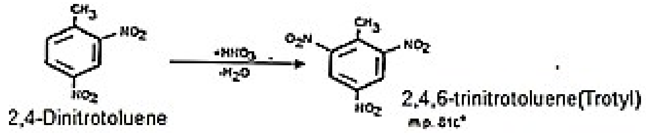


د 1,3,5 –تری نایتروبنزین انفلاقی خاصیت د 2,4,6- تری نایتروتولوین په پرتله قوی ده، اما څرنګه چې په مشکل سره استحصالیږی نو لدې کبله د انفلاقی موادو په توګه ورڅخه کار نه اخیستل کیږي.

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- Nitrotoloene ٪30 P- Nitrotoloene او په کمه اندازه ٪5 m-Nitrotoloene حاصلیږي. اورتو- او پارا ـ 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) او یا TNT په نوم یادیږي ورڅخه ګټه اخیستل کیږي.

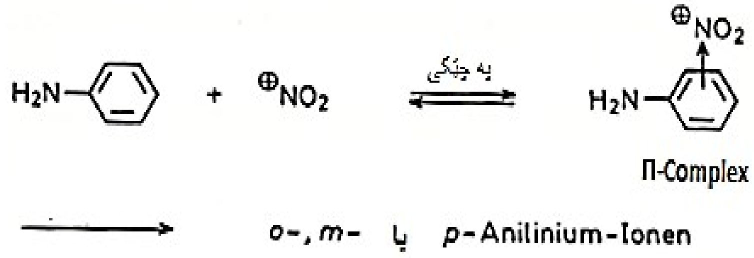




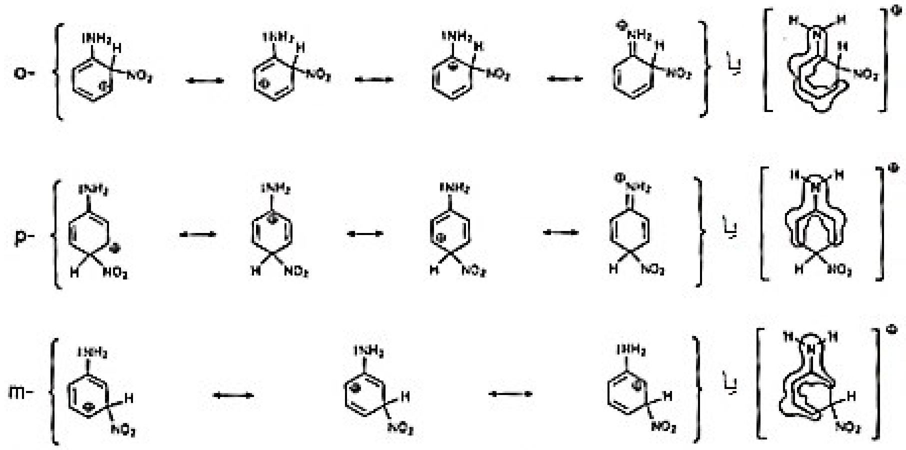
د تولوین د نایتریشن څخه د جانبی مرکب په توګه فینیل نایترومیتان $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}NO_2$ هم حاصلیږي.

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 (Nitronium – Ion, $\overset{\oplus}{N}o_2$) الکتروفیل په آسانی نصب کیږی، لومړی π - Complex جوړیږي چې وروسته دتعامل د سرعت په تعین کوونکی مرحله کې په o-، m- او یا P-Phenonium-Ionen باندې بدلیږي.

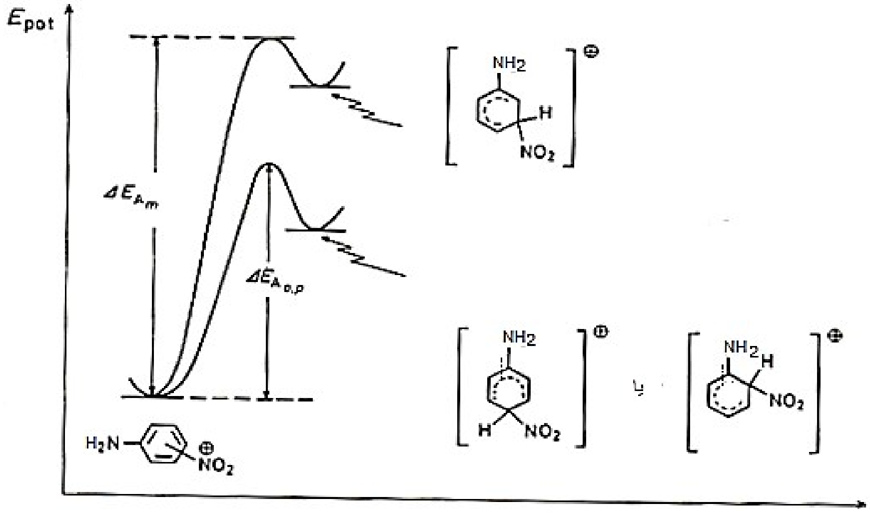


د انیلین د نایتریشن د Phenonium ایونو د ایزومیرو ساختماني فورمولونه په لاندې ډول دي:



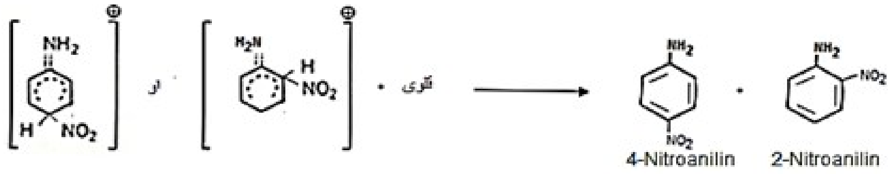
د(4.2.) شکل : د انیلین د نایتریشن د Phenonium ایونو د ایزومیرو ساختمانی فورمولونه

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

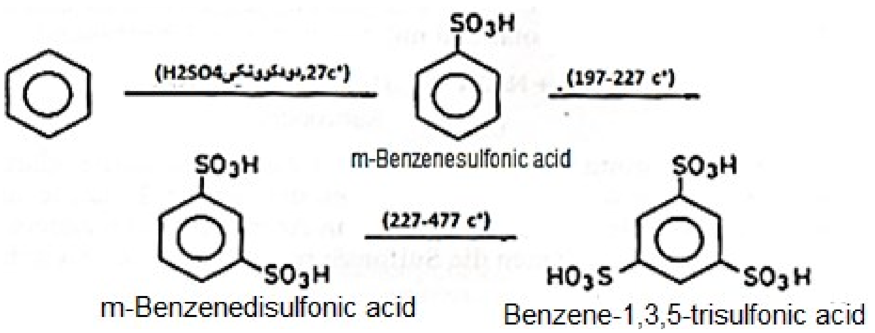
د انیلین دنایتریشن په اخیری مرحله کې د اورتو او پارا Nitroanilinium ایونو څخه یو پروتون جداکیږی او د دوباره اروماتیکی سیستم په مینځ ته راتلو سره اساسي مرکبات 4-Nitroanilin او 2-Nitroanilin حاصلیږي.



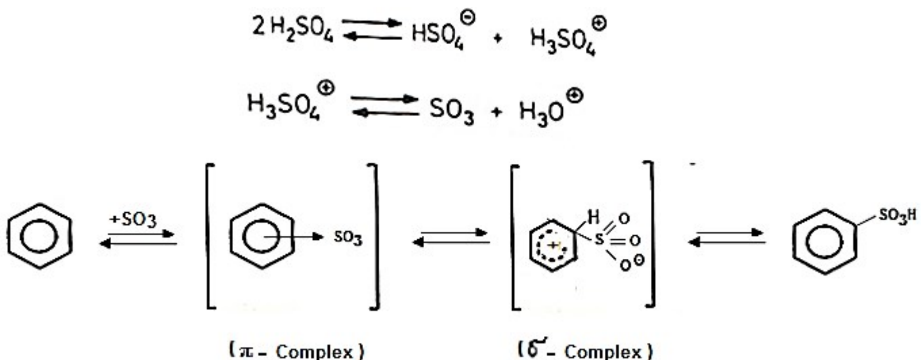
که د انیلین نایتریشن په تیزابی محلول کې ترسره شي نو پروتون د امین پر ګروپ نصب کیږي او د امونیم ګروپ جوړیږی چې د بنزین د حلقي د غیرفعالیدو سبب ګرځی چې د هغې په نتیجه کې د نایترو ګروپ د میتا (m) په موقعیت کې ځای نیسی.

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 Complex -π منځ ته راځی. د - πComplex څخه جوړشوئ د Betain په شان منځنئ 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 حلیږی او په مکمله توګه په خپلو ایونو منفک کیږي.

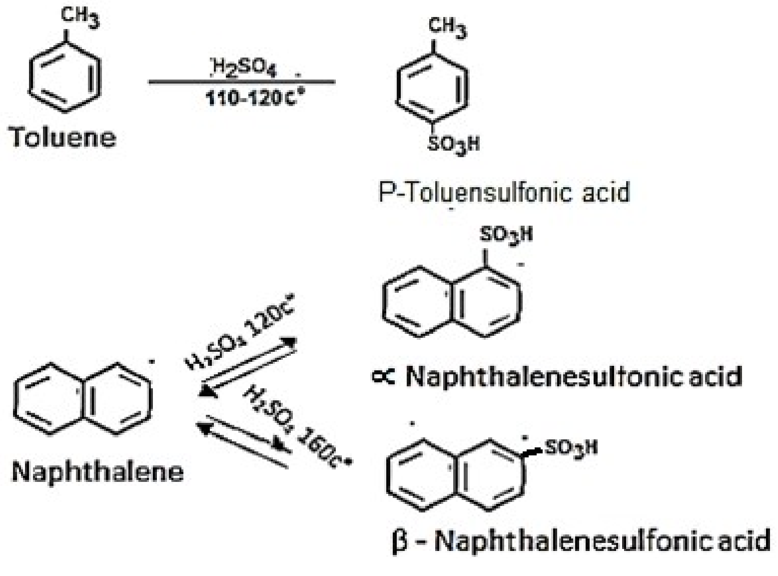
$$Ar-SO_3H + H_2O \rightarrow Ar-SO_3^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

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.

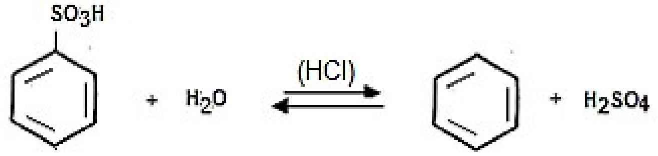
$$C_6H_5-SO_3H + NaCl \rightarrow C_6H_5-SO_3^{\ominus}Na^{\oplus} + HCl$$

Natriumbenzenesulfonat

د بنزین په څیر تو لوین 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.



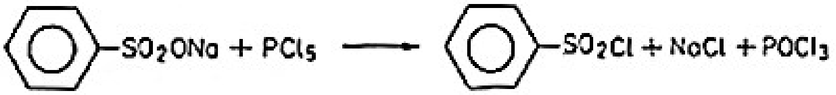
د اروماتیکي سلفونیک اسید مشتقات :

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

1.1.11.2 د 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.

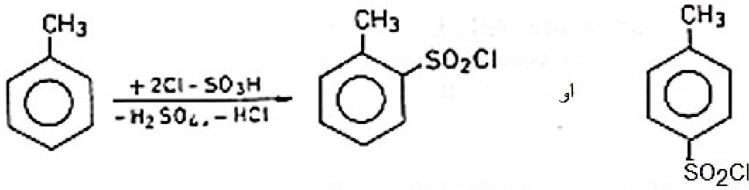
$$Cl\text{-}SO_3H \rightleftarrows SO_3+HCl$$

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

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

Benzenesulfonylchlorid

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

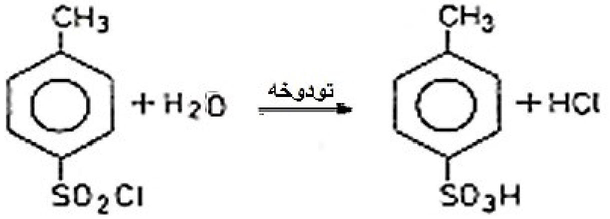


O-Toluenesulfonylchorid m.p. 10c°

P-Toluenesulfonychlorid m.p. 68c°

2.1.11.2.خو اص :

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 پا کیږي. د اوبو سره په ورو تعامل کوي ، که چیری د ډیر وخت لپاره تودوخه ورکړل شي نو په سلفونیک اسید بدلیږي د مثال په توگه:



Tosylchlorid

P-Toluenesulfonic acid m.p. 160,5c°

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

د اروماتیکی سلفونیل کلورید (Arensulfonylchlorid) د ارجاع کولو څخه Arensulfinic acid 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

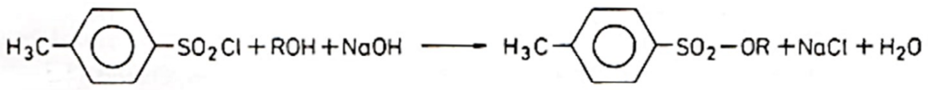
د فریدل -کرفت د تعامل په اساس بنزین سلفونیل کلورید د بنزین سره په دای فینیل سلفون باندې بدلیږي.

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

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

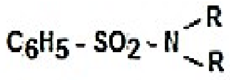
3.11.2. سلفون امید Sulfonamide (Sulfamide):

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

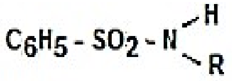
$$C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}Cl + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}SO_2\text{-}NH_2 + NH_4Cl$$

Benzenesulfonamid
m.p 151c°

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



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



N-Alkyl-benzenesulfonamid
(په القلي کې حلیږي)

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. لنډيز :

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 Komplex-π منځ ته راځي. د تعامل په دوهمه مرحله کې دغه الکتروفیل د اروماتیکی حلقي په یوه مشخص کاربن باندې نصب کیږی او Phenonium Ion – چې د زیګما – کامپلکس (σ-Komplex) په نوم هم یادیږی تولیدیږی . د اروماتیکی حلقي ددغه کاربن SP^2 هایبرد اوربیتال په SP^3 هایبرد اوربیتال بدلیږی او د Phenonium-Ion مثبت چارج د حلقي د نورو کاربنو ترمنځ چې SP^2 هایبرد اوربیتال لری دیلو کلایز کیږی.

د تعامل په دریمه مرحله کې د Phenonium-Ion څخه یو پروتون جدا کیږی 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 ترڅنګ 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. دبنزین حلقي مستقیم هلوجنیشن د یوه مثال په واسطه توضیح کړی.
8. دکلوربنزین د کلورینیشن څخه کوم مرکبات لاس ته راځي ؟
9. ولي 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 او کومي 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 (Trotyl) 2,4,6-Trinitrotoluene د استحصال طریقه ولیکی ؟

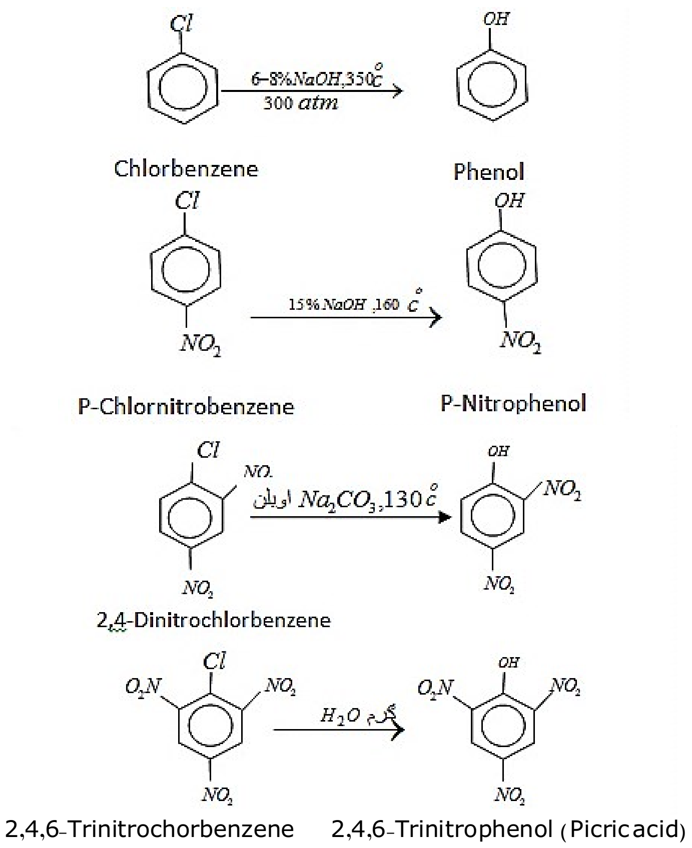
18. انیلین او نایتروبنزین څه ډول میزومیري ایفکت لري د هغوی میزومیري سرحدی فورمولونه رسم کړی ؟

دریم فصل

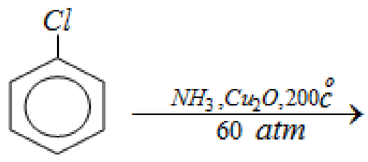
اروماتیکی نکلیوفیلی تعویضی تعاملات Nucleophilic Aromatic substitution

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 موعضې وجود ولری نو د اریل هلوجنید د هلوجن د فعالیدو سبب ګرځی د مثال په توګه کلوربنزین د تودوخی په 350c° اودفشار لاندې دسودیم هایدرواکساید داو بلن محلول سره په فینول بد لیږی.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-Chlornitrobenze د تودوخې په 160^0C کښی د سودیم هایدرواکساید او بلن محلول سره په Nitrophenol اوړي(8).

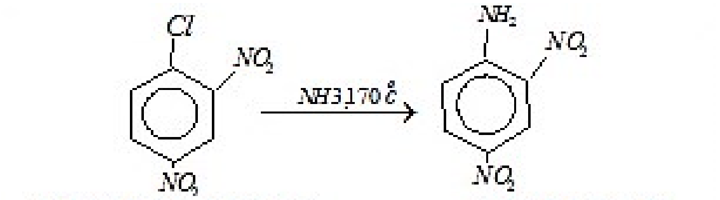


ددې پرخلاف که د نایترو ګروپ کلورین ته د میتا (m) موقعیت کښې واقع وي نو په عمل کښې د تعامل پر سرعت کومه اغیزه نه کوي. 2,4-Dinitrophenol د 2,4-Dinitrochlorbenzen اود ګرم سودیم کاربونات او بلن محلول څخه حاصلیږي. که 2,4,6-Trinitrochlorbenzen د اوبو سره یو ځای شي نو په اړوند فینول بدلیږي. په ورته توګه نوره نکلیوفیلی معیارونه لکه امونیا اویا سودیم میتانولات هم په ډیر مشکل دسختو شرایطو لاندې دکلوربنزین اویا بروم بنزین سره تعامل کولی شي د مثال په توګه.

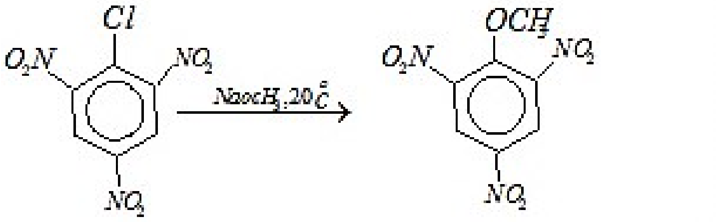


Chlorbenzenene Anilin

که چیرې د بنزین حلقه کښې کلورین ته د پارا او اورتو موقعیتو کښې د نایترو یو ګروپ او یا په ښه ډول دوه یا درې د نایترو ګروپونه موجود وي نو تعامل په ډیره اسانۍ اجرا کیږي.



2, 4-Dinitrochlorbenzene 2, 4-Dinitroanilin



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

د نایترو ګروپ په څیر د $-COR, -CHO, -COOH, -SO_3H, -CN, -\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$ ګروپونه هم که هلوجن ته د اورتو اویا پارا موقعیت ولری نو د هلوجن فعالیت زیاتیږي په عمومي توګه ټول الکترون رانیوونکي (Electron acceptor) ګروپونه چې په الکتروفیلی تعو یضی 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) گروپونه ددې سبب گرځي چې الکترو فيلي تعويضی تعاملات په ښه توګه ترسره شي، لاکن دنکليوفيلی تعويضی تعاملاتو مخنيوی کوی.

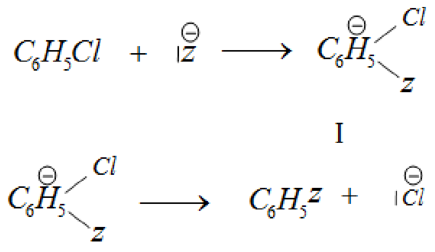
په اروماتو کې د نکليوفيلی تعويضی تعاملاتو ميخانکيت په دوه ډوله ده:

1. بی ماليکولار تعويضی ميخانکيت (Bimolecular Substitution Mechanism)
2. حذفی جمعی ميخانکيت (Elimination Addition Mechanism)

ددی لپاره چې پورتني فکتورونه په ښه توګه تو ضيح شي نودنکليوفيلی اروماتيکی تعويض ميخانکيت ترڅېرني لاندې نيسو:

1.3. بی ماليکولار تعويضی ميخانکيت (Bimolecular Substitution Mechanism) :

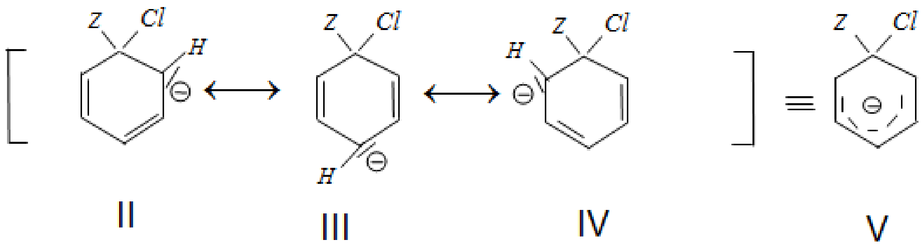
په اروماتو کښې د نکليوفيلی تعويض بی ماليکولار تعويضی ميخانکيت په لاندې ډول دئ.



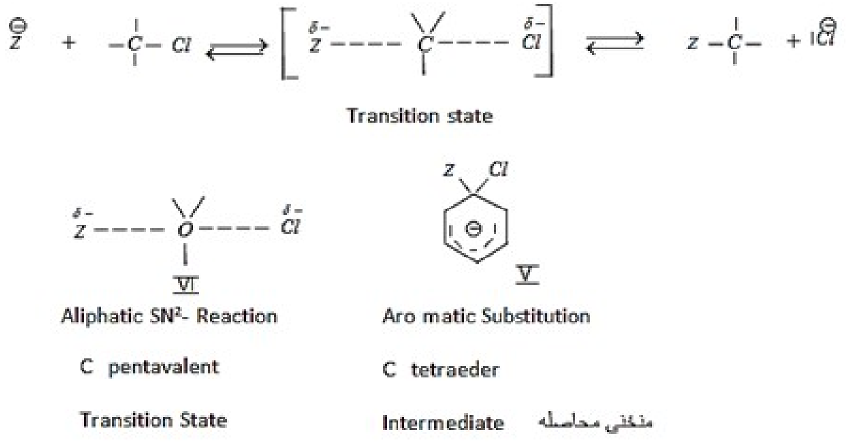
(1) په ورو

(2) په چټکی

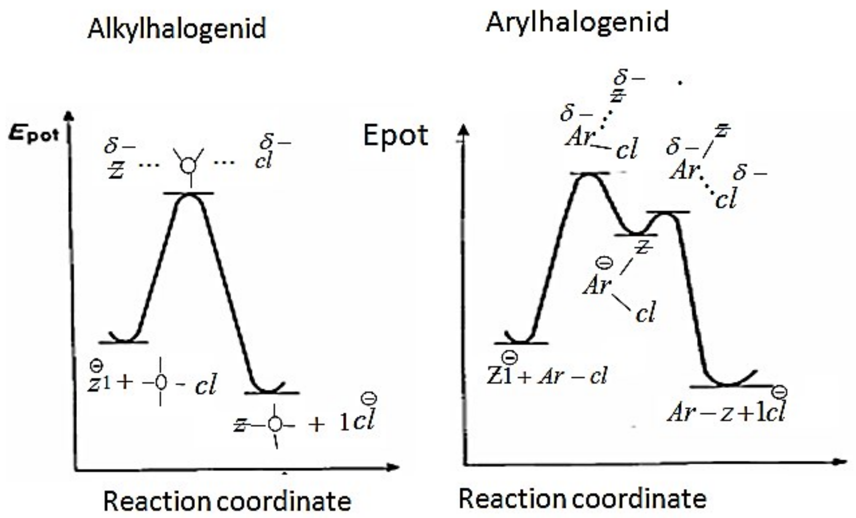
پورتنی تعامل په دوو مرحلو کښې اجرا کيږی. لومړی نکليوفيلی معيار دبنزين پر حلقه نصب کيږی او کرب انيون (Carbanion) منځ ته راځي. په دوهمه مرحله کښې د کرب انيون څخه د هلوجن انيون جدا کيږي او اخيری محا صله لاس ته راځي منځنی Carbanion (I) د II ، III ، او IV ميزوميری ساختمانو يو ريزونانس هيبريد Resonanzhybrid ده چې زياتره ديوه ميزوميری ساختمان (V) په واسطه ښودل کيږي



په نکلیوفیلی الیفاتیکی تعویضی تعاملاتو (SN^2) کښې منځنۍ 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.

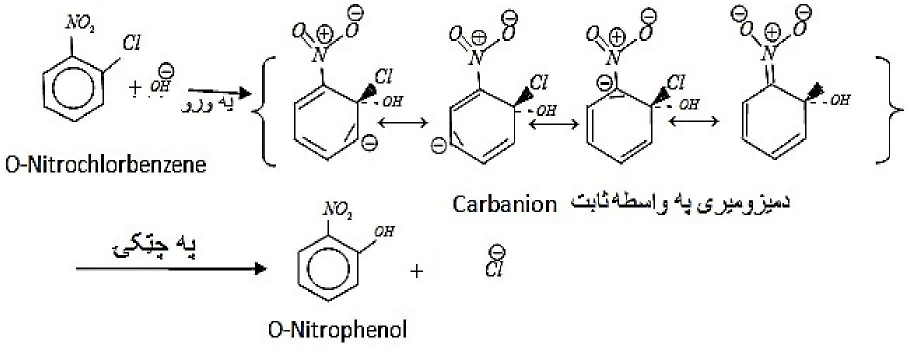


د الیفاتیکی SN^2 تعامل پر خلاف په نکلیو فیلی اروماتیکی تعویض کښې منځنۍ محاصله یو حقیقی مرکب دئ چې کاربن ئې د تیترائیدر ساختمان لري او منفي چارج په ټوله حلقه کښې ویشل کیږی او نسبی ثابت ده .د الیفاتیکی SN^2 او نکلیوفیلی اروماتیکی تعویض دانرژي دیاګرام په لاندې توګه دي.



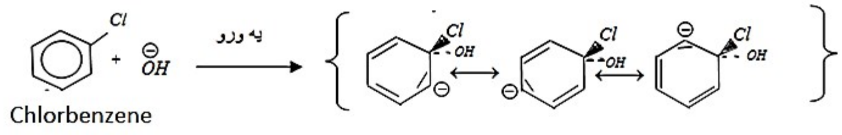
د(1.3.) شکل :
انرژی دیاګرام: نکلیوفیلی اروماتیکی تعویضی تعامل   انرژی دیاګرام: نکلیوفیلی الیفاتیکی (SN^2)تعامل

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 د ښه پوهیدو لپاره لاندې مثال په پام کښی نیسو.

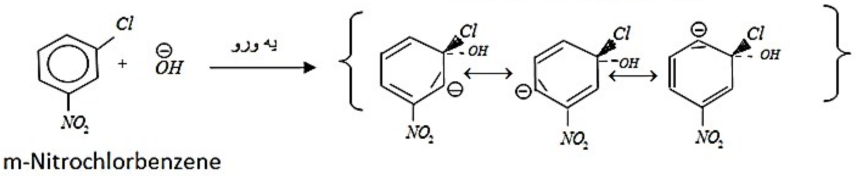


په پورتني تعامل کښې لومړی مرحله چې Carbanion منځ ته راځي په ډېر ورو اجرا کيږی او د تعامل د سرعت تعين کوونکې مرحله ده. د کرب انيون د جوړېدو لپاره هم اروماتيکی مرکب او هم نکليوفيلی معيار ($\overset{\ominus}{O}H$) په تعامل کښې برخه اخلي نو له همدې کبله د بی ماليکولار تعويضی تعامل ($Sn\ Ar^2$)په توګه ښودل کيږي. د اورتو (O)- او p- Nitrochlorbenzene څخه حاصل شوی Carbanion ډير ثابت دئ دا ځکه چې د هغې منفي چارج د ميزوميری په واسطه پرزياتو اتومو د يلو کلايز کيږی او پدی توګه منفي چارج په ښه ډول ويشل کيږی .د نايتروجن اتوم هم په ميزوميری کښې برخه اخلي او د ميزوميری ځلور سرحدې فورمولونه ليکلئ شو.

د Chlorbenzene او m-Nitrochlorbenzene د Carbanion لپاره يوازې دری ميزوميری سرحدې فورمولونه منځ ته راځي.

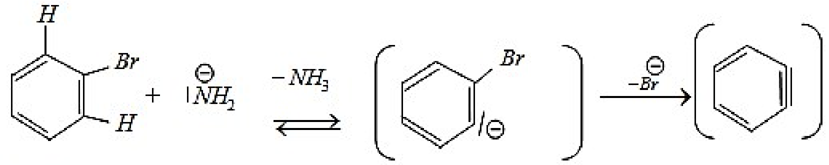


دری ميزوميری سرحدی فرمولونه



2.3. حذفي – جمعي ميخانکيت **Elimination-Addition Mechanism** : لکه چې مونږ د اريل هلوجنيد د بی ماليکولار تعويضی ميخانکيت کښې وليدل چې الکترون رانيوونکې (Electron acceptor) ګروپونه د نکليوفيلی تعويض په اجراکولو کښې کمک کوی . که چيری اروماتيکی حلقه الکترون رانيوونکې ګروپونه ونلری نو ديوی قوی قلوی په واسطه نکليوفيلی تعو يض تر سره کيدلی شي . پدې حالت کشي نکليوفيلی تعويض د بی ماليکولار ميخانکيت (Bimolecular Mechanism)نلری ، بلکه د Arin (دبنزين په خاص حالت کښې Benz in) ميخانکيت (Elimination – Addition Mechanism) پر اساس اجرا کيږي. بروم بنزين ديوی قوی قلوی لکه سوديم اميد سره دمايع امونياپه محلول کښې د Elimination-Addition Mechanismپر اساس په

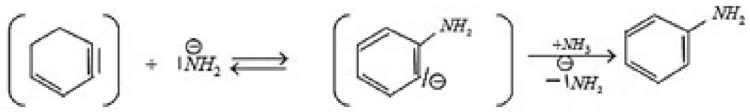
انیلین بدلیږی.تعامل په دوو محلو کښې تر سره کیږی.په لومړی مرحله کښې چې سرعت تعین کوونکې مرحله ده د Amid ایون په واسطه هلوجن ته د اروتو په موقعیت کښې واقع هایدروجن دپروتون په شکل جدا کیږي او Carbanion جوړیږی . دکرب انیون څخه دبرومین انیون په جداکیدو سره Benz-in (Dehydrobenzene) منځ ته راځي (Elimination) .



Brombenzene Carbanion Benz-in

(Arin)

په دوهمه مرحله کښې چې په چټکی اجرا کیږی، د Amid ایون د Arin سره جمعی تعامل (Addition) کوي او انیلین حاصلیږي.

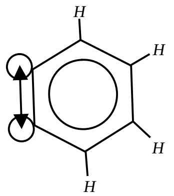


Arin Carbanion Anilin

3.3 د benz-in جوړښت:

Cyclooctin کوچنی cycloalkin دئ چې یو څه ثابت دئ.

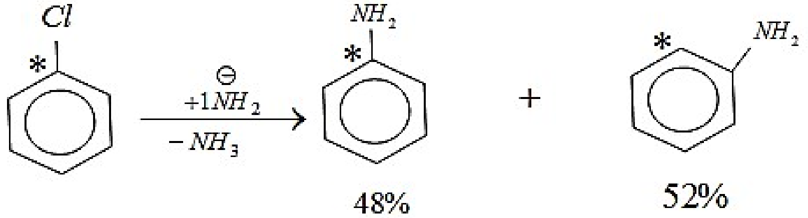
Benz-in (Dehydrobenzene) منځنی محاصله ده چې ډیر فعال (غیر ثابت) دئ او دهغې دريې ګونه اړیکه د Alkin دمعمولی خطی دری ګونې اړیکې او ساختما ن څخه توپیر لري. په Benz-in کښې دریمه اړیکه ددوو څنګ پر څنګ کاربن اتومو د sp^2 هایبرید اربتالو له څنګ (اړخیز) تداخل (overlapping) په نتیجه کښې منځ ته راځي. دغه اړخیز تداخل ډیر اغیزمن نده او نوی جوړه شوی اړیکه ضعیفه وي. له همدې کبله Benz-in یو ډیر فعال(غیر ثابت) مالیکول دئ (1) .



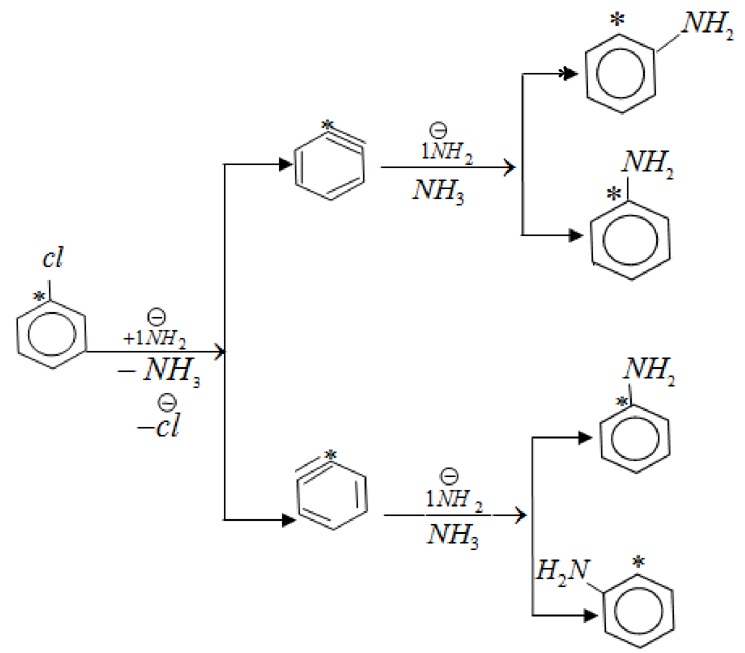
د Benz-in په ماليکول کې د π اړيکه چې د sp^2 هايبريد اربتالو داړخيز تداخل څخه منځ ته راځي داروماتيکی π الکترونی وريځو د سطحی څخه خارج واقع ده او دهغوی سره په دوه اړخيزه اغيزه (عمل او عکس العمل) کښې نه راځي چې د ماليکول د ثبات سبب وګرځي.
داچې Arine ديومنځني غير ثابت ماليکول په څير منځ ته راځي، ديوه قوی Dienoephil په توګه د Diels-Alder تعاملاتو په واسطه په ثبوت رسيدلی شي.

4.3 د Arinدميخانيکيت يو بل عملي ثبوت:

نشاني شوئ Chlorbenzene چې په هغې کښې کلورين د ^{14}C سره وصل وي دامونيا په محلول کښې دپوتاشيم اميد سره تعامل ورکول کيږي. د تعامل په نتيجه کښې ٪48 هغه انيلين چې دامين ($-NH_2$) ګروپ د ^{14}C (C-1) او ٪52 هغه انلين چې دامين ګروپ د C-2 سره وصل وي، حاصليږي.

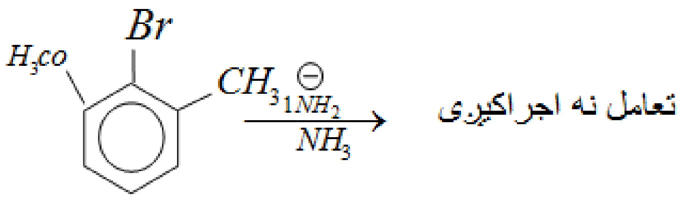


په Benz in کښې نشاني شوی کاربن او دهغې تر څنګ دکاربن اتومونه يو شان دي، هم په نشاني شوی کاربن(C-1) او هم په C-2 نصب کيدلی شي. دتيوری له نظره دحاصل شوو انيلين تناسب بايد 50:50 وای. څرنګه چه د کنيتکی Isotopie-Effect په نتيجه کښې دتعامل سرعت په ^{14}C باندې لږ څه کم ده، نو له همدې کبله هغه انيلين چه د NH_2- ګروپ نشاني شوی کاربن (C-1) سره وصل دئ، لږ څه کم حاصليږي.



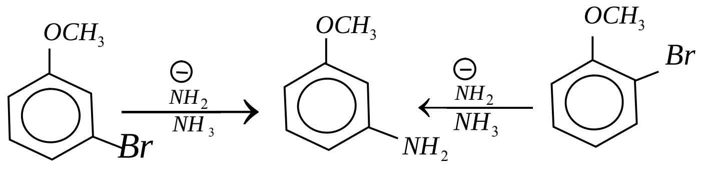
* : نشاني شوی کاربن ^{14}C

هغه مرکبات چې هلوجن ته د Ortho په موقيعت کې دوی معوضی ولري تعامل نشي کولی. دمثال په توګه د 2- Brom-3-methylanisol . ددي علت دادئ چې دغه اريل هلوجنيد داورتو په موقيعت کښې هايدروجن نلری نو له همدې کبله Arin (Benz-in) نشي جوړيدلی.



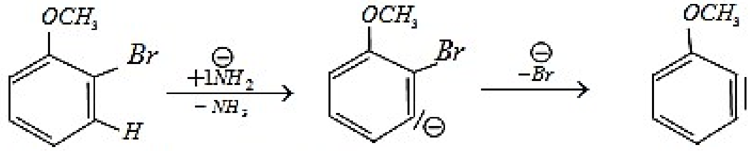
د Arin ميخانيکيت دښه پوهيدلو لپاره لاندې مثال په پام کښې نيسو:

د m-Bromanisol او o-Bromanisol څخه يو شان محاصله m-Anisidin(m-Aminoanisol) لاس ته راځي.

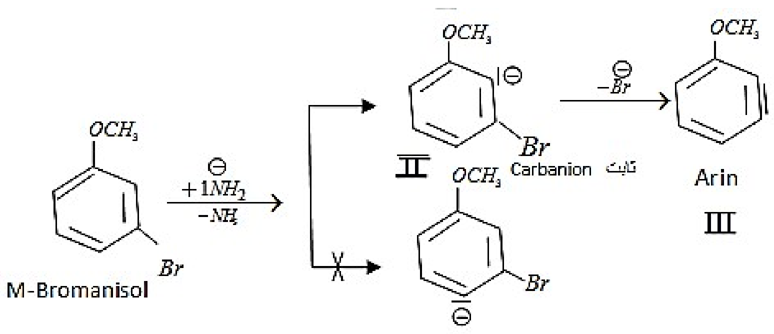


M-Bromanisol M-Anisidin O-Bromanisol

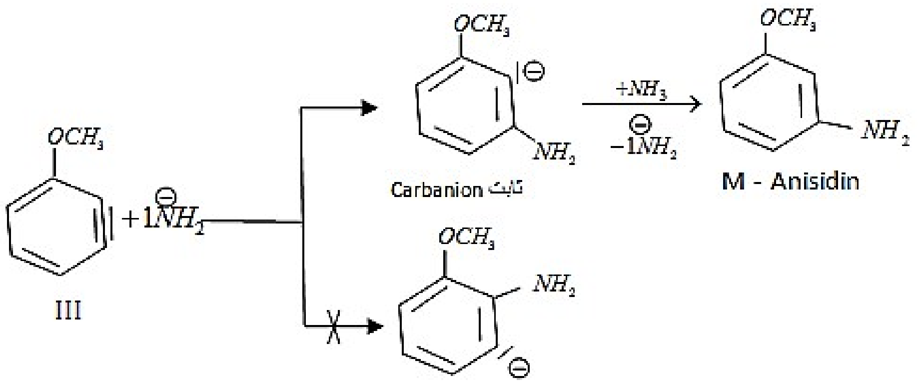
ددی علت دادئ چې ددواړو مرکباتو یعنې m-Bromanisol او o-Bromanisol په منځنۍ مرحله کښې یو شان Arin جوړیږي ددې لپاره چې مورډتعامل پر جهت د Elimination او Addition پر مرحلو پوه شو، ضروری ده چې دالکترون رانیوونکې Methoxy ګروپ اندوکتیف ایفکت په پام کښې ونیسو. څرنګه چې په Carbanion I او II کښې ناپیلی الکترونی جوړې د پای(π) الکتروني وریځو دسطحی څخه خارج دي، نو له همدې سببه دناپیلی الکتروني جوړو او د π الکتروني وریځو ترمنځ کوم ریزونانس (Resonanz) نشته. یوائې دمیتوکسی ګروپ اندوکتیف ایفکت دسګما σ) اړیکوپه واسطه اثر کولی شي O-Bromanisol دخپل ساختمان په نتیجه کښې یوائې د Arinmolecul III جوړوی. د m-brominosol څخه هم دIII Arinmolecul حاصلیږی، داځکه چې په لومړی مرحله کښې منفي چارج پر هغه کاربن منځ ته را ځي، چې یوه الکترون رانیونکې ګروپ ته نږدې واقع وي.



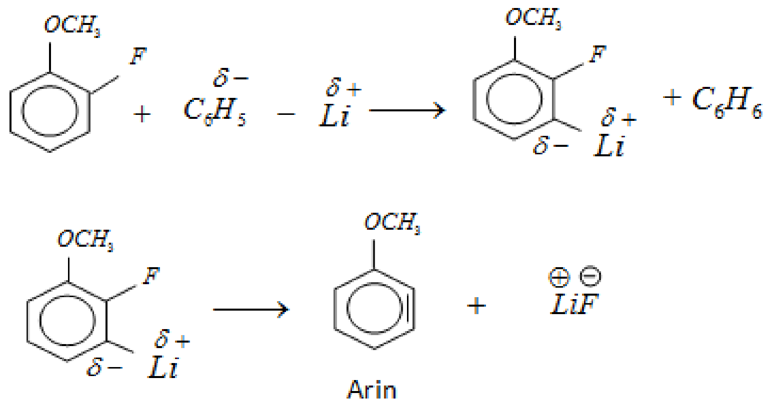
O-Bromanisol Carbanion I Arin III



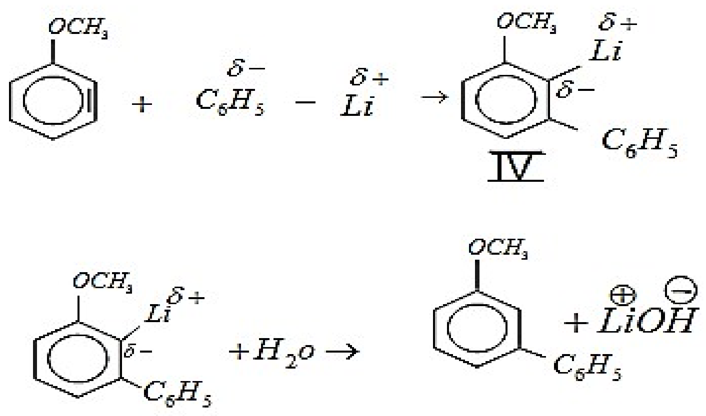
په دوهمه مرحله کښې د $\overset{\ominus}{N}H_2$ – جمعی تعامل (Addition) د Arin سره په لاندې ډول دئ:



دلیتیم 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 باندي دليتيم عضوي مرکب IV حاصلېږي. دغه سلسله تعاملات داميد انيون، امونيا او اريل هلوجنيدتعاملاتو 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 . لنډیز:

اروماتیکي نکلیوفیلي تعویضي تعاملات د اروماتیکي الکتروفیلي تعویضي تعاملاتو په پرتله د عضوي مرکباتو د سنتیزلپاره لږ اهمیت لری سره لدې هم که د اروماتیکي حلقي په مشخصو موقعیتو کې ځینی خاص معوضی وجود ولری نو د اریل هلوجنید د هلوجن د فعالیدو سبب ګرځی او د سوډیم هایدرو اکساید د اوبلن محلول سره په فینول بدلیږي.

په عمومي توګه ټول الکترون رانیوونکي (Electron acceptor) ګروپونه چې په الکتروفیلی تعویضي تعامل کې د غیر فعالیدو سبب ګرځي او د تعامل سرعت کموی او دوهمه معوضه د میتا (m) په موقعیت کې نصب کوی، په نکلیوفیلي تعویضي تعامل کې د تعامل سرعت زیاتوی او د هلوجن د فعالیدو سبب ګرځي. ددې پرخلاف الکترون ورکوونکي(Electron donator) ګروپونه ددي سبب ګرځي چې الکترو فیلي تعویضي تعاملات په ښه توګه ترسره ښي، لاکن د نکلیوفیلي تعویضي تعاملاتو منځیوی کوی. د اروماتیکي نکلیوفیلي تعویضي تعاملاتو میخانکیت په دوه ډوله دی.

- بی مالیکولار تعویضي میخانکیت (Bimoleculare Substitution Mechanism)
- حذفی- جمعي میخانکیت (Elimination–Addition Mechanism)

6.3.پوښتنې :

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 دبنزین پخوانی نوم وه (Laurent,1837) مشتق شوی ده .په فینول کې دهایدروکسی (-OH)ګروپ مستقیم دبنزین دحلقوی سره وصل وي د اروماتیکي هایدروکسی مرکباتوځینی خواص دالکولوسره توپیرلري داځکه چې دروماتیکی π–الکترونی سیستم د OH ګروپ پرفعالیت اثرلري دمثال په توګه فینول دالکولو په پرتله قوی تیزابی خواص لري.

$$C_6H_5OH \ \ Pk_a=10 \quad C_2H_5OH \ \ Pk_a=17$$

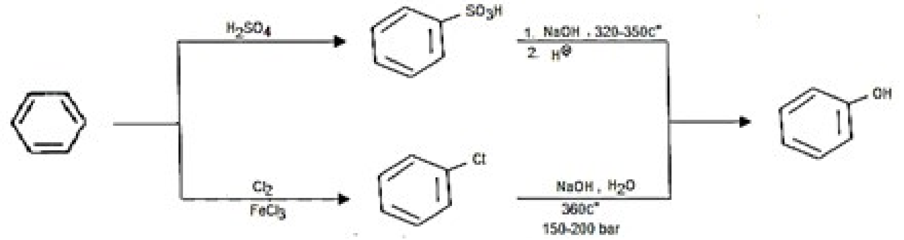
د OH– ګروپ دشمیرله مخې فینول په یوقیمته , دوه قیمته او دري قیمته فینولو باندي ویشل کیږي.

1.4 یوقیمته فینول

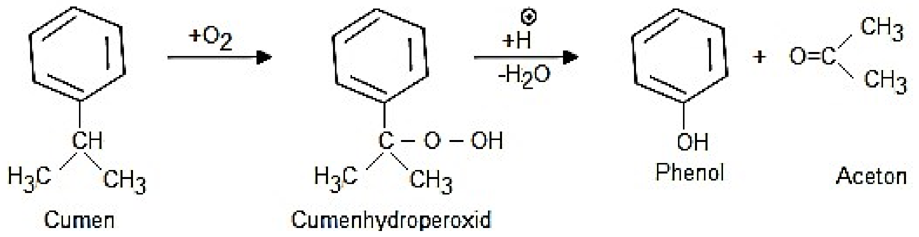
فینول (هایدروکسی بنزین) C_6H_5OH ددغه سلسلې اساسي مرکب شمیرل کیږ ي چه اولین وار Runge په 1834 کې دډبروسکرودقیرڅخه جدا کړ اګرچه زیات مقدارفینول تر اوسه پوري دډبروسکرودقیرڅخه لاسته راوړل کیږي اما د فینول ورځنی ضرورت نه پوره کوي نولدي سببه په تخنیک کي فینول دنوروطریقوپه اساس هم استحصالیږي (11) .

1.1.4. دفینول استحصال

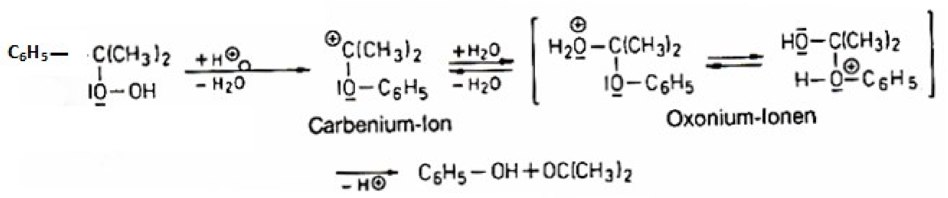
په تخنیک کې فینول دبنزین څخه حاصلیږي. بنزین لومړی یا سلفونیشن کیږ ی یعنې دگوگړو دټینگوتیزابو سره په بنزین سلفونیک اسید بدلیږ ی چې ورسته دسودیم هایدرواکسید سره دتودوخې په لوړه درجه کې سوډیم فینولات جوړیږي. دسوډیم فینولات څخه دتیزابو په واسطه فینول حاصلږي بنزین یاکلورینیشن کیږي اوتولیدشوي کلوربنزین دسودیم هایدرواکسید داوبلن محلول سره دتودوخې په لوړه درجه اوفشارلاندې په فینول بدلیږي.



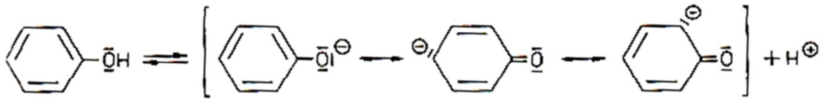
په اوسني وخت کې فینول زیاتره د (IsopropyIbenzene) Cumen) څخه لاسته راوړل کیږی (HOCK 1945) . کومین لومړی دهواداکسیدیشن په واسطه په کومین هایدروپراکسید بدلیږي چې دنریو تیزابو سره په فینول او اسیتون باندې جدا کیږي.



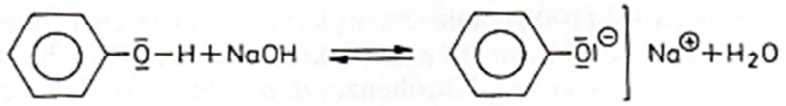
دپورتني تیزابي کتالستي تعامل میخانکیت په لاندې ډول دی. لومړی پروتون دکومین هایدروپراکسید دهایدرواکسید (OH -) پرگروپ نصب کیږی دیوه مالیکول اوبو جدا کیدوورسته داکسیجن اتوم Sextett الکتروني حالت نیسی او دفینیل گروپ دجوړه الکترونو سره دانیون په توگه داکسیجن اتوم ته چې الکتروني خلا لري انتقال کوي پرجوړ شوي Carbenium-ion یومالیکول اوبه نصب کیږي اود Oxonium مالگه جوړوی چې په فینول، اسیتون اوپروتون باندې تجزیه کیږي.



2.1.4. دفینول خواص: خالص فینول بی رنگه ستني ډوله کرستلي مواد دي چې مخصوص بوی لري اودويلي کيدوټکه يې 41^0C ده، په هوا کې ضعيف سوررنګ نيسی په اوبوکې په کمه اندازه په الکولواوايترو کې په آسانی حاصليږي لکه چې دمخه وويل شول فينول دمشبوع اليفاتيکي الکولوپه پرتله قوی تيزابي خاصيت لري ددي علت دادی چې داکسيجن اتوم يوه جوړه ناپيلی الکترونونه دفينولات انيون په ميزوميری کې شريک کيږي اومنفي چارچ دبنزين په حلقه کې ديلوکلايز کيږی چې دفينولات دانيون دثبات سبب ګرځي.



فينول دالقلي په نري محلول کې فينولات جوړوي اوحليږي.

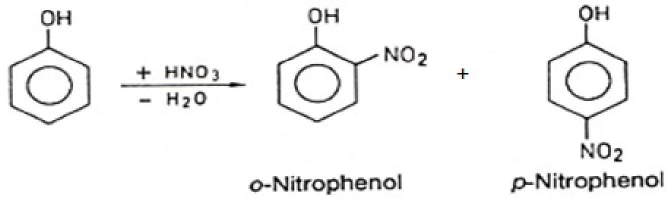


دفينولات دهايدروليزمحلول القلي خواص لري چې دهغي څخه دکاربن دای اکسايد دتيريدوپه واسطه دوباره فينول حاصليږي.

$$C_6H_5-\bar{O}|]^{\ominus} Na^{\oplus} + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5-OH + NaHCO_3$$

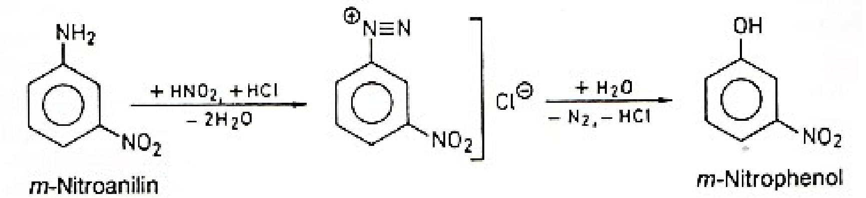
نايتروفينول (Nitrophenole) :

دفينول دنايتريشن څخه په عادي تودوخه کې دډېرې دنريو تيزابو په واسطه يو مخلوط چې نږدې ٪ 35 O-Nitrophenole او ٪15 P-Nitrophenole لرې لاسته راځي



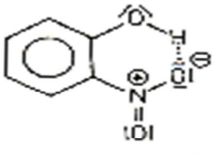
اورتو-نايتروفينول داوبو دبخار دتقطير په واسطه د پارا –نايتروفينول څخه جدا کېږي

ميتا-نايتروفينول د ميتا –نايتروانيلين دداى ازوتيشن (Diazotation) څخه حاصلېږي لومړى دداى ازونيم مالگه جوړېږي چې داوبو سره دتودوخې په لوړه درجه کې په ميتا – نايتروفينول بدلېږي.



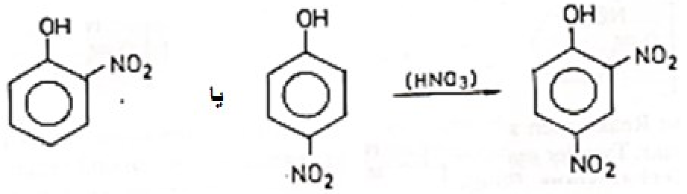
O-Nitrophenole زېړ رنگې تخريش کوونکې ماده ده چې دو يلې کيدو ټکه يې 45^0C ده ميتا –او پارا- نايتروفينول بې رنگه مواد دي ميتا- نايتروفينول په 93^0C او پارا نايتروفينول په 114^0C کې ويلې کېږي اورتو –او پارا –نايتروفينول (Pka=7.15) د ميتا –نايتروفينول (Pka =8.35) په پرتله قوي تيزابې خاصيت لري.

داورتو-نايتروفينول فزيکې خواص دميتا – او پارا – نايتروفينول سره تو پيرلري ددي علت دادى چې دهـــايدروکســـيل گروپ دنايترو گروپ داکســـيجن دجوړه ناپـــيلى الکـــترونو سره انترامااليکولار (Intramolecular) هايدروجنى اړيکي جوړوي چې داډول حلقې د Chelate په نوم يادېږي.



o-Nitrophenol

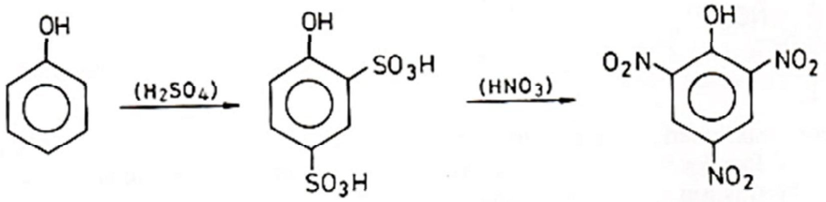
دا ورتو-اوپارا-نایتروفینول اودښوری دټینګوتیزابو څخه(2.4- Dinitro-Phenol) لاسته راځي چې دويلی کیدوټکی(m.p) یې 114^0C او Pka =4.02 ده(3).



2,4-Dinitrophenol

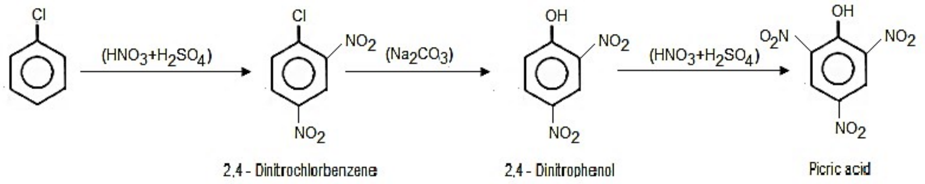
3.1.4.(Picric acid) 2,4,6-Trinitrophenol:

پیکریک اسید د فینول دنایتریشن څخه دنیتریرتیزابوپه 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.



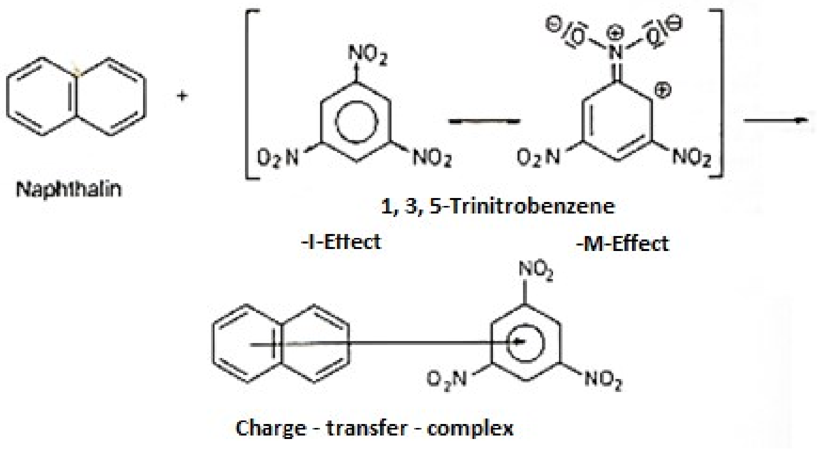
Phenol-2,4-disulfonic acid Picric acid

دیوی بلی طریقي له مخې پیکریک اسید دکلوربنزین دنیتریرتیزابو($HNO_3+H_2SO_4$) 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.



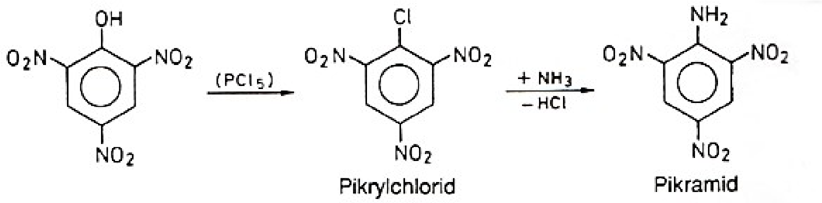
پیکریک اسیدنسبي قوي تیزابي خواص (Pka=1.02) اوتریخ خوند (تریخ =Pikros) لري چې په اوبو کې دپاڼو په شیرزیړرنګي کرستل جوړوي او ذهری خاصیت لري پیکریک اسید اودهغې دامونیم مالګه دانفلاقی موادو په توګه استعمال کیږي. پیکریک اسید وعضوي قلوی سره زیاتره کرستلی پیکرات جوړوي چې په مشکل حلیږی همدا رنګه دمتراکم شوي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

په ورته ډول Trinitrobenzene - 1.3.5چې په هغه کې دبنزین حلقه دنایتروګروپ د I– او M-Effect– له شبېه 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.



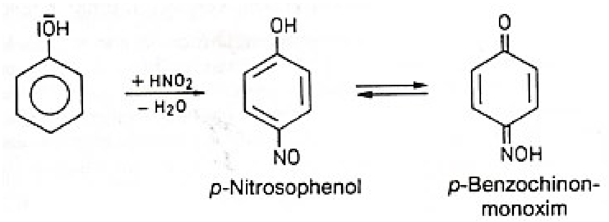
4.1.4. پيکريل کلويد(Picrylchlorid)

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.



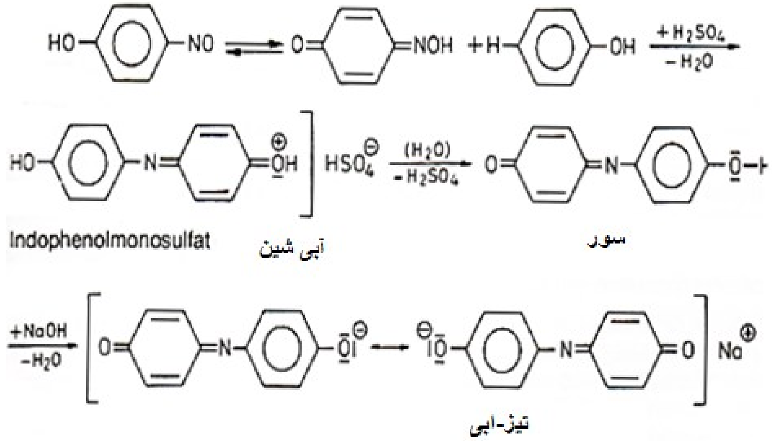
5.1.4. نيتروزوفينول (Nitrosophenole)

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



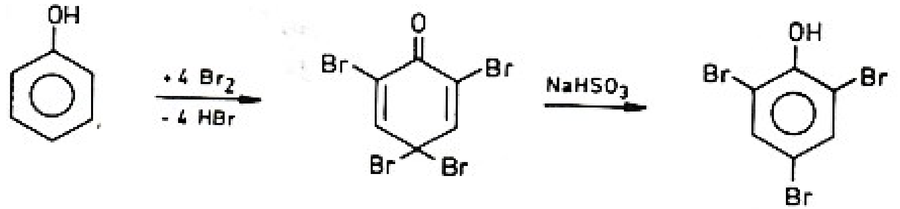
پارا-نيتروزوفينول ستنی ډوله زيړرنګي کرستلی مواددي چې دويلي کيدوټکه يې 133^0C ده په هواکې په چټکی نصواری رنګ نيسي او د P-Benzochinonmonoxim سره توتوميرده.

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



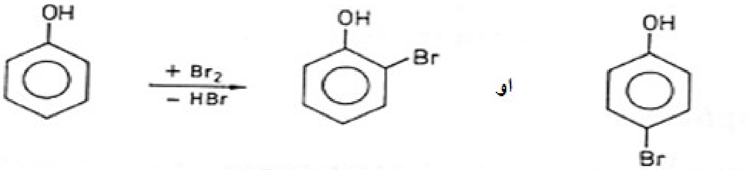
6.1.4. هلوجن فینول

فینول دبرومین داوبلن محلول سره په آساني برومینیشن کیږي تعامل د -2,4,6 Tribrom-Phenolپه 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 په2, 4,6-Tribrom-Phenol بدلیږي.



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

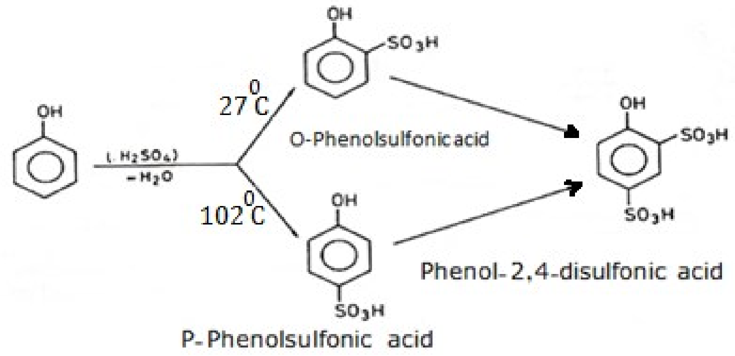
که چیری دفینول برومینیشن په بی اوبو محلول کې اجراشی نواورتو-اوپارا- بروم فینول حاصلیږي.



o-Bromphenol p-Bromphenol

4.1.7. فینول سلفونیک اسید(Phenolsulfonic acid)

دفینول دسلفونیشن څخه دټینګوګوګړوتیزابو سره په عادي تودوخه کې اورتو- فینول سلفونیک اسیداودسانتي ګیرادنږدي په 100 درجوکې پارا-فینول سلفونیک اسید حاصلږي که سلفونیشن نوره هم دوام وکړي نو فینول - 2.4 - دای سلفونیک اسید لاسته ته راځي.



4.1.8. الکایل فینیل ایتر (فینول ایتر)

فینول ایتر د Williamson دطریقي په اساس دسوډیم فینولات اوالکایل هلوجنید دګرمولو څخه دایتانولو اویا په اوبلن محلول کې لاسته راوړل کیږي دمثال په توګه:

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

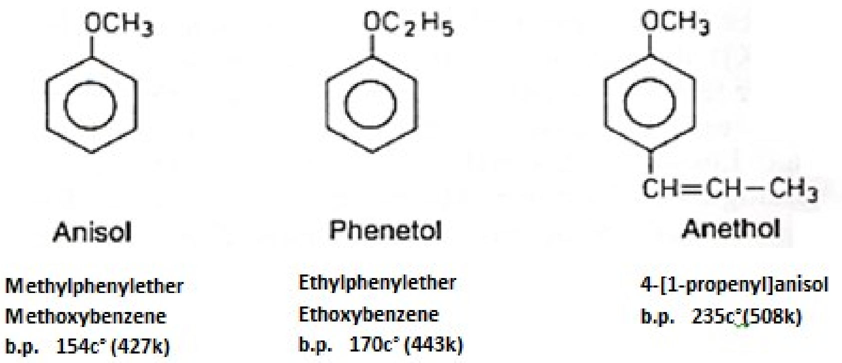
په تخنیک کې فینول ایترد فینول دالقلي محلول او د دای الکایل سلفات څخه حاصلیږي.

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

څرنګه چې فینول تیزابي کرکترلري کیدای شي چې ددای ازومیتان په واسطه میتا یلیشن شي یعنې دمیتایل ګروپ دفینول پراکسیجن نصب شي اوانیزول 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 الکایل فینیل ایترو څخه شمېرل کیږي.

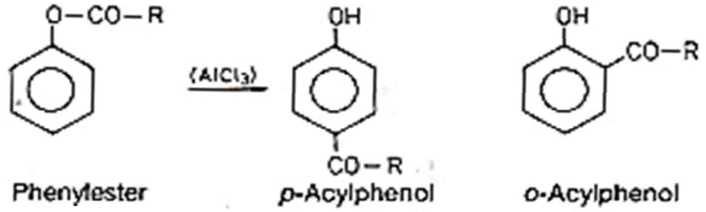


فينيل ايستر(فينول ايستر) د تيزابو دكلوريداو ياد تيزابو دانهايدريد او فينولو څخه د پتاشيم كاربونات او يا د پيريدين په موجوديت كې حاصليږي د مثال په ډول:

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

9.1.4. د Fries تعامل (1908):

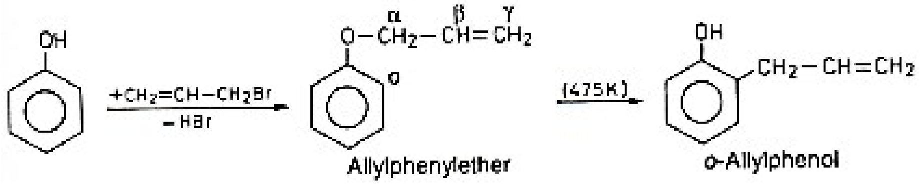
داليفاتيكي يااروماتيكي كاربن تيزابو فينل ايستر دتودوخي په واسطه دالومينيم كلوريد (BF_3 ، $Zncl_2$ يا $Ticl_4$)سره په وچونايتروبنزين كې په پارا- يااورتو-اسيل فينول باندي بدليږي. كه دتعامل تودوخه د 100^0C څخه ټيټه وي نود Acyl بقيه داكسيجن اتوم څخه دپارا موقعيت ته او كه د 100^0C څخه لوړه وي نود اورتو موقعيت ته انتقال كوي.



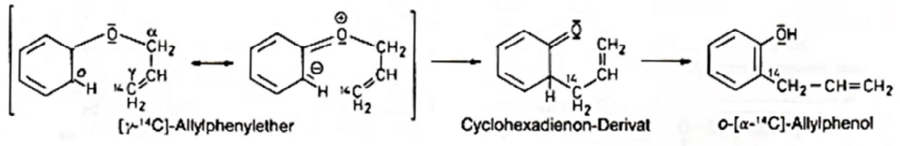
دفريس Rearrangement داسيل فينولو داستحصال لپاره ډېر اهميت لري.

10.1.4. Claisen-Rearrangement (1912):

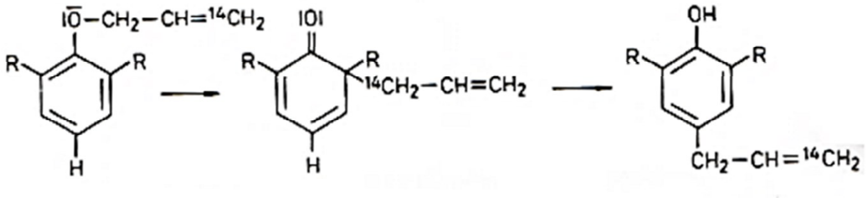
الیل فینیل ایتر چې دفینول اوالیل برومیدڅخه دپتاشیم کاربونات په موجودیت کې حاصلیږي دتودوخې نږدې په 200^0C کې په مقداری ډول په اورتو-الیل فینول O-Allylphenol اوړي.



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

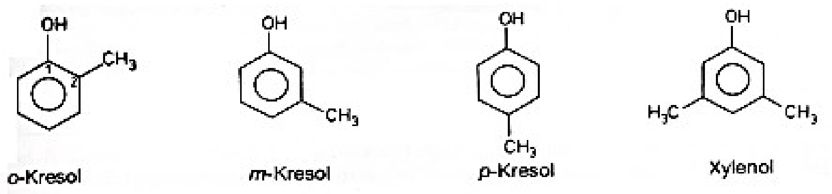


که په الیل فینیل ایترکې داورتوموقعیت دیوې بقیې په واسطه نیول شوي وي نوپدي حالت کې P-Allylphenol لاسته راځي. دپارا Rearrangement هم انترامولیکولار Intramolecularاجراکیږي لومړی داورتو Rearrangement په واسطه Cyclohexadienonجوړیږي چې په چټکی سره پهP-Allylphenol بدلیږي دالیل دبقیي دوه ځلي Inversion ترسره کیږي.



11.1.4. دفینول مشتقات

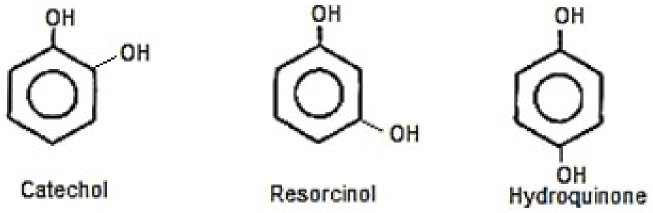
دتولوین دهایدروکسی مشتقاتو دري ایزومیردکریزول (kresole) اودکزیلول (Xylol)هایدوکسی مشتق دکزیلینول (Xylenole) په نوم یادیږي.



کریزول دمکروب وژلو یاضدعضوني (Antiseptic) مادي په توگه استعمالیږي چې په مایع صابون کې دحلیدووروسته د Lysol په نوم یادیږي.

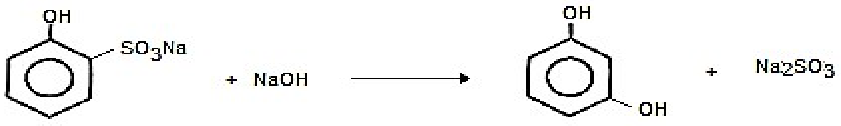
2.4. دوه قیمته فینول

ددای هایدروکسی بنزین دری ساختماني ایزومیر په لاندې ډول دي:

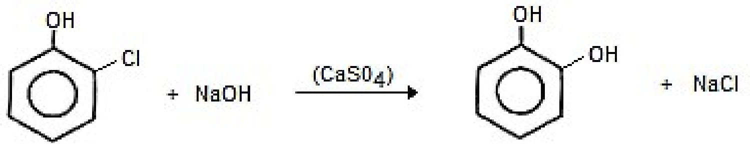


1.2.4. د Catechol (O-Dihydroxybenzene) استحصال:

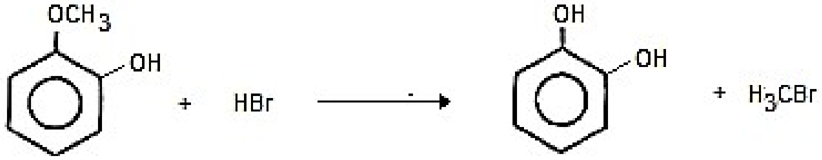
a) د Phenol-O-Sulfonic acid دالقلي مذابی څخه:



b) په تخنیک کې Catecholداورتو –کلورفینول او ٪NaOH20 دگرمولو څخه د $CuSO_4$ په موجودیت کې دفشارلاندې دتودوخي نږدې په 200^0C کې حاصلیږي.



c) د Guajacol او ٪48 HBr ګرمولو څخه:

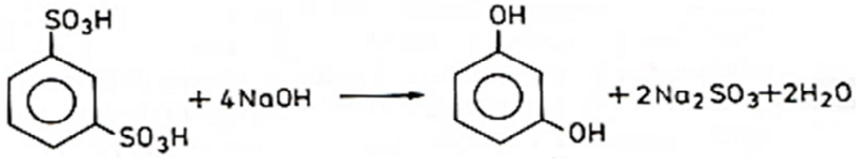


Guajacol

Catechol يوه کرستلي ماده ده په اوبوکې په اسانی حليږي اودويلی کيدوټکی يې 104^0C ده په القلي محلول کې قوي ارجاع کوونکی. خواص لري دمثال په توګه دنقری دمالګي امونيايی اويادمسو دمالګي القلي محلول ارجاع کوي نولدې کبله په فوتوګرافي کې دعکاسی محلول لپاره ورڅخه کارا خيستل کيږي.

2.2.4. Resorcinol (m-Dihydroxybenzene):

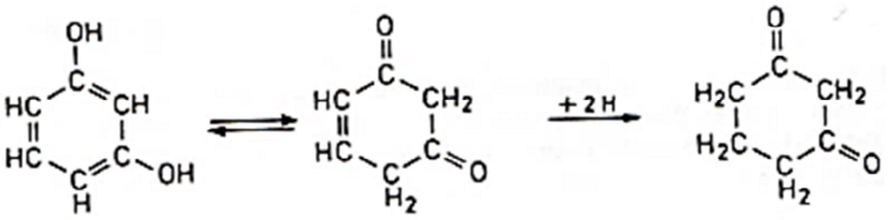
ريزارسينول دطبيعی ژاولې دتقطير محصول دی او د m-Benzenedisulfonic acid دالقلي مذابه څخه لاسته ته راوړل کيږي.



m-Benzendisulfonic acid Resorcinol

ريزارسينول يوه بی رنګه کرستلی ماده ده چې په 110^0C کې ويلی کيږی په اوبو ايتانول او ايتروکې په آسانی حليږی په تودوخه کې دنقری دنيترات امونيايي محلول ارجاع کوي

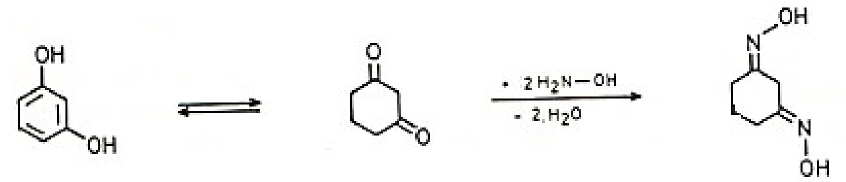
دریزارسینول اوبلن محلول د $Fecl_3$ په واسطه بنفش رنګ اخلي په ریزارسینول کې (-Keto Enol-Tautamerie) مینځ ته راځي اوپه آساني د سوډیم املګم اواوبو څخه دهایدروجن دوه اتومونه اخلی اوپه Dihydroresorcinol (1.3-Cyclohexandion) باندي بدلیږي.



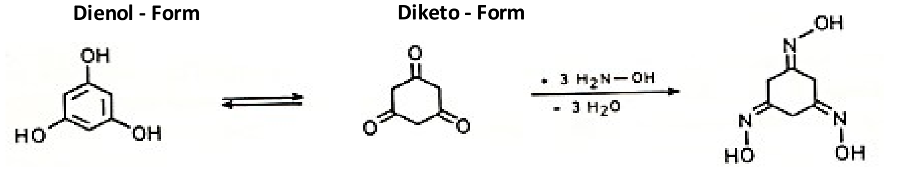
Dienol-Form　　Diketo-Form　　Dihydroresorcinol

Resorcinol

په Resorcinol او Phloroglucinol کې د Keto-Form دهایدروکسیل امین سره د Oxim جوړولو په واسطه ثبوت کیدلی شی.



Dienol - Form　　Diketo - Form



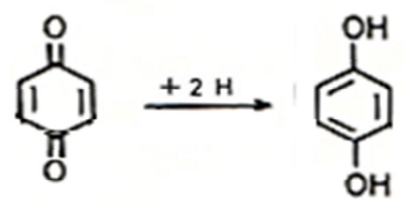
Phoroglucinol

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

ریزارسینول دمکروب وژني یاضدعفونی(Antiseptic) اودرنګونو په صنعت کې دمهم اولیه موادو په توګه استعمالیږي.

3.2.4. Hydroquinone (P-Dihydroxybenzene)

Hydroquinone د P-Benzoquinone دارجاع کولو څخه د H_2SO_3 اوياد تازه حاصل شوی هايدروجن په واسطه حاصليږي.

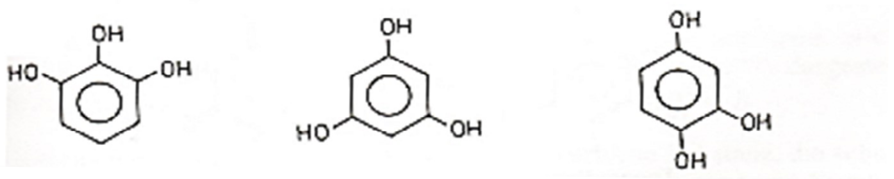


P-Benzequinone   Hydroquinone

Hydroquinone بی رنگه ستني ډوله کرستلونه جوړوي اودويلی کيدوټکه يې 172^0C ده. دارجاع کوونکي خواصوپه لرلوسره په فوتوگرافي کې د عکاسی محلول په توگه استعماليږي . د Resorcinol پرخلاف Hydroquinone او Catechol په لنده هواکې د Autoxidation په واسطه نصواری سور رنگ اخلي.

3.4. دري قيمته فينول

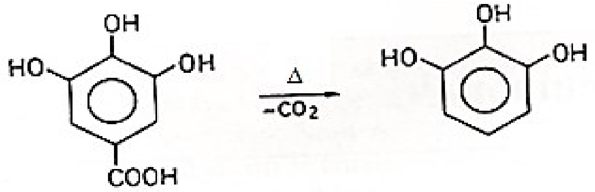
ددري قيمته فينولو دري ساختماني ايزوميرپه لاندې ډول دي:



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

3.4.1. پيروگالول Pyrogallol (1.2.3-Trihydroxybenzene) :

پیروګالول په 1786کال کې Scheele د Gallic acid ددي کربوکسیلیشن څخه دتودوخي په واسطه لاسته راوړ اوپه اوسني وخت کې هم دهمدغې طریقي په اساس حاصلیږي.

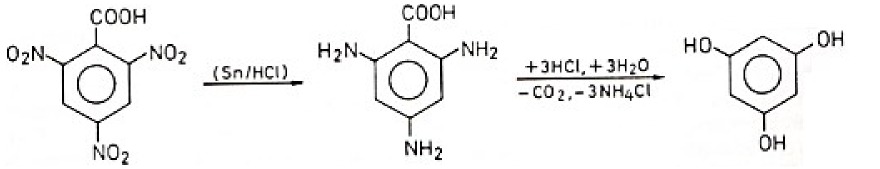


Gallic acid Pyrogallol

پیروګالول په اوبو کې په آساني حل کیدونکي کرستلي پوډردي چې دتودوخې په 133^0C کې ویلي کیږي اود $Fecl_3$ سره آبي رنګ اخلي په القلي محلول کښې قوي ارجاعي خاصیت لري نولدې سببه په فوتو ګرافي کې دعکاسي محلول په حیث استعمالیږي.

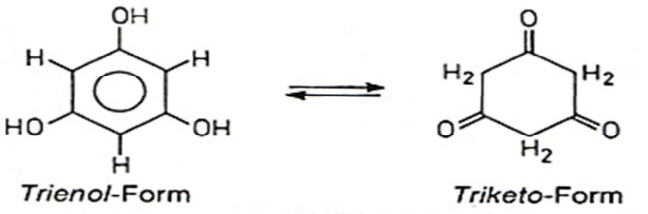
2.3.4. Phloroglucinol (1.3.5-Trihydroxybenzene)

فولوروګلوسینول دتیزابي هایدرولیزپه واسطه د2.4.6 Triaminobenzonic acid څخه چې د2,4,6-Trinitrobenzoic acid دارجاع څخه لاسته راځي حاصلیږي.

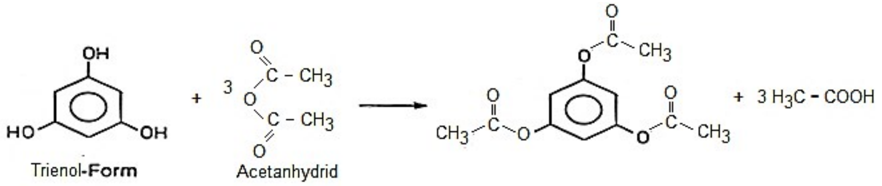


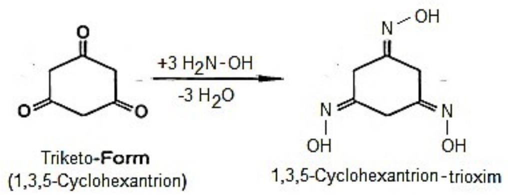
2,4,6-Trinitrobenzoic acid **2,4,6-Triaminobenzoic acid** **Phloroglucinol**

Phloroglucinol دیوي خوانه د $Fecl_3$ سره آبي 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 څرګندیږي چې فولوروګلوسینول په دواړوحالتوکې یعنې د Trienolاود Triketoپه حالت کې تعامل کولی شي.



Phloroglucinol

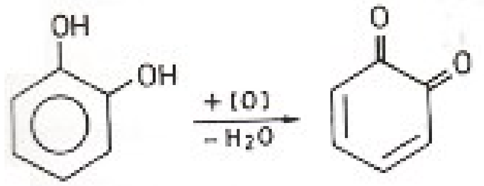




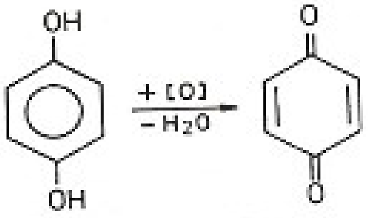
دفولوروگلوسینول د UV شپکرڅخه په ښه ډول معلومیږي چې په ازادحالت کې فولوروگلوسینول یواځې د Trienol-Form په شکل پیدا کیږي.

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.



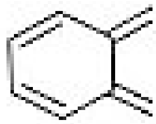
O-Benzoquinenone



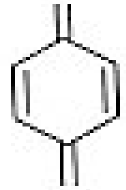
P-Benzoquinenone

اورتو-اوپارا-قینون د-1.2 او 1.4-Diketon له جمعي څخه دي چي په هغه کې ددوه گونو اړیکو حلقوی کنجوگیشن وجودلري لاکن m-Benzoquinone یا 1.3 Quinone وجودنلري داځکه چې په هغې کې ددوه گونو اړیکوحلقوی کنجوگیشن دمیتلین دگروپ په واسطه قطعه کیږي له همدې سببه 4-Cyclohexen-1.3-dion کوم قینون نده بلکه د Resorcinol یو Diketo from ده.

په -O او P-Benzoquinone کې اروماتیکي سیستم له مینځه ځی اوقینوییدی سیستم مینځ ته راځي چې په هغې کې O= د NH= ،NR= یا CH_2 = او CR_2 = سره عوض کیدلی شي.

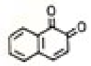
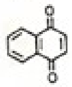
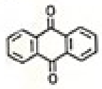
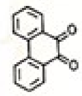


O-Quinone System



P-Quinone system

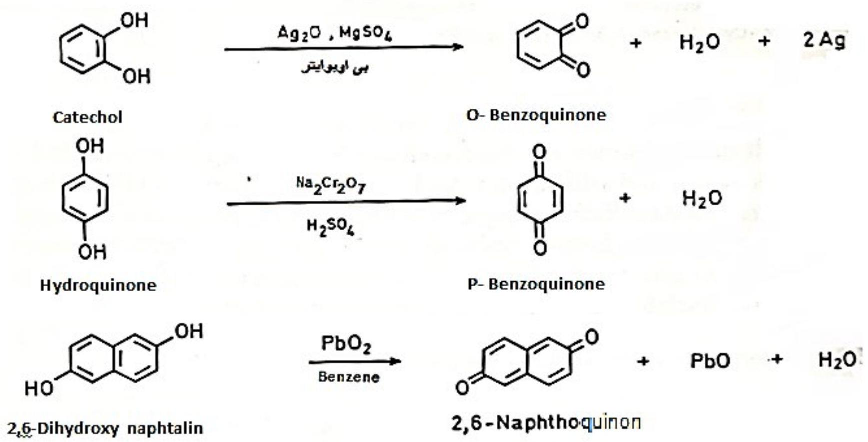
په لاندې جدول کې د Quinone يو څو مثالونه ښودل شوي دي.

ساختماني فورمول	نوم	رنګ	دويلي کيدو ټکي m.p. (c°)
	P-Benzoquinone	زیړ	116
	O- Benzoquinone	سور	60-70(تجزیه کیږی)
	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

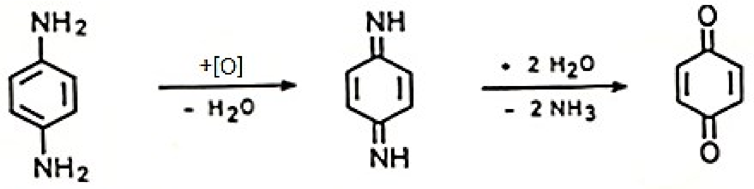
جدول: د يو څو Quinone نومونه رنګ او د ويلې کيدو ټکي (m.p)

1.4.4.د Quinone استحصال

1- د فينولو او د اولي اروماتيکي امينو د اکسيديشن څخه:



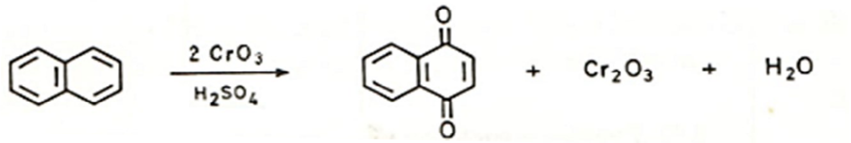
د 1,4-Diamine داکسیدیشن څخه هم 1.4-Quinone حاصلیږي چې دمنځني مرکب په توګه P- Quinondiimin جوړیږي.



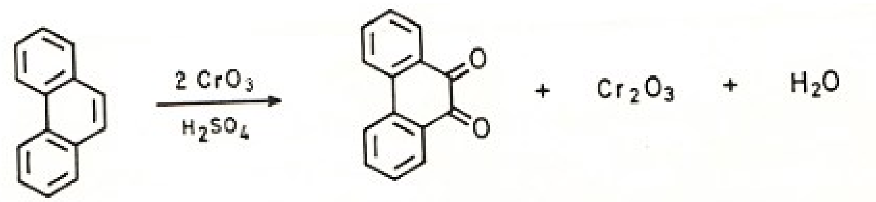
P-Phenylendiamin P-Quinondiimin P-Benzoquinone

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

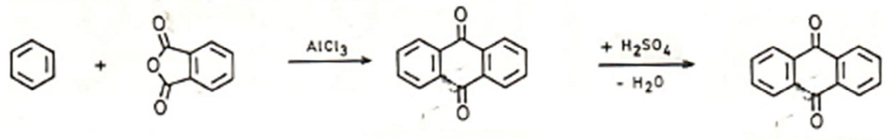


Naphthalin 1,4 - Naphthoquinone



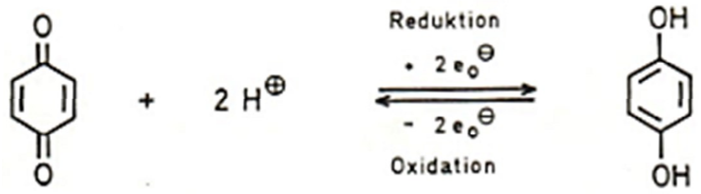
Phenanthren 9,10-Phenanthren-quinone

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



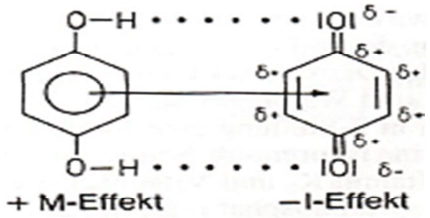
Phthalic acid-anhydrid Benzophenon-o-Carboxylic acid 9,10-Anthra-quinone

2.4.4. د P-Quinone د Redox تعاملات :
P-Benzoquinoneارجاع (Reduktion) په Hydroquinoneباندې اود Hydroquinone اکسيديشن (Oxidation) په P-Benzoqoinone باندې درېدوکس Redox يومهم تعامل دی(15).



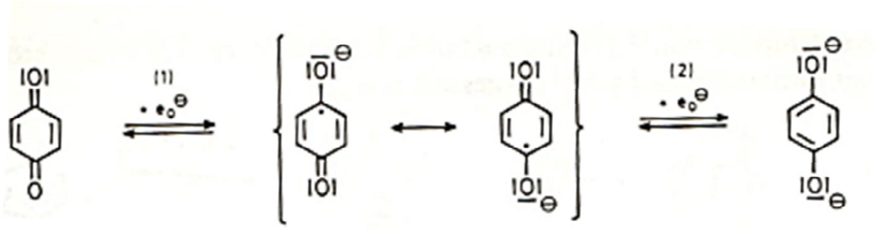
په دواړو تعاملاتوکې دمنځني مرکب په توکه کرستلی Quinhydrone چې په اوبوکې په سختی حليږي اوتورشين رنګ لري مينځ ته راځي همدغه کرستلی مرکب دمعادل وزنو دزيړ P-Benzoquinone اوبی رنګه Hydroquinone دمخلوط کولوڅخه په الکولی محلول کې هم حاصليږي(Wohler 1844). پخواوختو کې دماليکول (Molekul) مرکب په نوم ياديده اودغسې فکر کيده چې يومول پارا- بنزوقينون اويومول هايدروقينون چې د غه ماليکول 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 (Electronendonator: D) 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

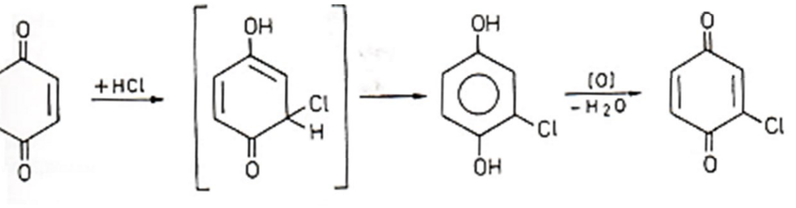
دواړه هایدروجني اړیکي دکامپللکس ثبات نوره هم زیاتوي.
دQuinhydron په فعاله منځنی مرحله کې دالکترونو تبادله د P-Benzoquinone اوHydroquinone ترمینځ ترسره کیږي. په خپله د الکترونو تبادله هم په دوومرحلوکې اجرا کیږي چې لومړی دمیزومیري په واسطه ثابت Semiquinone-Radical چې ثبوت شوي ده مینځ ته راځي.



P-Benzoquinone Semiquinone-Radical Hydroquinone-Dianion

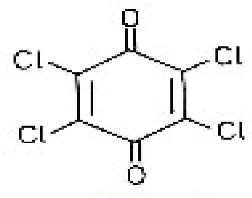
3.4.4. د P-Quinone د 1.4-Additionen:

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



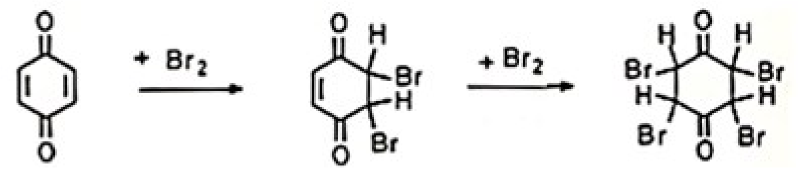
1,4-Adduct Chlorhydroquinone Chlor-P-benzoquinone

که دهایدروجن کلوراید جمعي تعامل اوورپسې داکسیدیشن عملیه څوواري ترسره شي نو بالاخره کلورانیل Chloranil(Tetrachlor-P-Benzoquinone) حاصلیږي.
کلورانیل زیړرنګي پاڼی جوړوی په 80^0C کې Sublimitionاو په یوه تړلی نل کې په 90^0C کې ویلی کیږي.

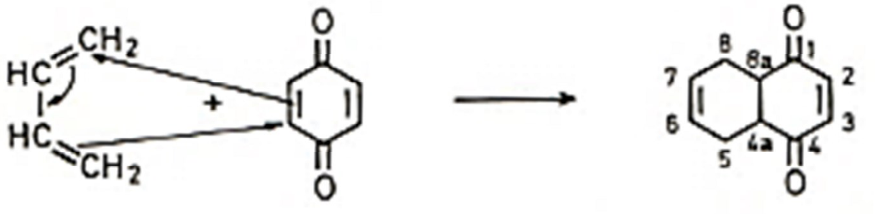


Chloranil

برومین د P-Benzoquinone ددوه کونواړیکو 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 د یوه Dienophil په څیر عمل کوي:



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

د کربونیل د مرکباتو زیاتره تعـــاملات د Quinone سره هم ترســـــــــره کیدلی شی د مثال په توګـــــــــه د P-Benzoquinone او هایدروکسیل امین د کندینزیشن څخه P-Benzoquinone–dioxim حاصلیږي.

5.4. لنډیز :

په فینول کې دهایدروکسی (‎-OH‎) کروپ مستقیم دبنزین دحلقي سره وصل وي ددغه سلسلې نوم د فین (Phen) څخه چې دبنزین پخوانی نوم وه مشتق شوي ده.

داروماتیکي هایدروکسی مرکباتو ځینی خواص دالکولو سره توپیرلری داځکه چې اروماتیکي π = الکترونی سیستم د ‎OH-‎ گروپ پرفعالیت اثرلري دمثال په توگه فینول دالکولو په پرتله قوي تیزابي خواص لري ددي علت دادي چې داکسیجن اتوم یوه جوړه ناپیلی الکترونونه دفینولات انیون په مینرومیري کې شریک کیږی اومنفي چارج دبنزین په حلقه کې دیلوکلایزکیږی چې دفینولات انیون دثبات سبب گرځي د ‎OH-‎ گروپ دشمیرله مخې فینول په یو قیمته دوه قیمته اودری قیمته فینولو باندې ویشل کیږي.

6.4 پوښتنې:

1. فینول څه ډول مرکباتو ته ویل کیږي؟
2. فینول د OH- ګروپ د شمیر له مخې په څو ګروپو ویشل کیږي؟
3. ولې 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 دنایتریشن څخه کوم مرکبات حاصلیږي ؟
6. څرنګه m-Nitrophenol لاسته راوړل کیږي؟
7. ولې داورتو-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 یادیږي ساختمانی فورمول یې ولیکې؟
10. فینول ایترڅه ډول مرکباتو ته ویل کیږي اود Wiliamson دطریقه له مخې څرنګه لاسته راځي؟
11. دتولوین دهایدروکسي مشتقاتو د دري ایزومیرونوم او ساختمانی فورمولونه ولیکې.
12. د دوه قیمته فینول درې ساختماني ایزومیرکوم دي؟
13. د Catechol د استحصال یو ه طریقه ولیکې.
14. په ریزارسینول (Resorcinol) کې د Keto- Enol-Tautomerie ساختماني فومولونه ولیکی او څرنګه هغه ثبوت کیدلي شي؟
15. ددري قیمته فینول ساختماني ایزومیرکوم دي؟
16. څرنګه فولوروګلوسینول (Phloroglucinol) لاسته راوړلی شو؟
17. دقینون (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

اروماتیکي الکول او اریل الکایل امین

5. سریزه :
دواړه سلسله مرکبات دالکایل بنزین څخه مشتق کیږي چې په هغې کې دجانبی ځنځیر یو هایدروجن دهایدروکسیل (OH-)او یا د امین (NH₂-) په گروپ عوض شي.

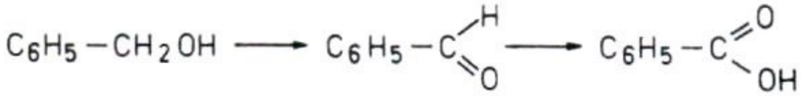
1.5. اروماتیکي الکول :
بنزیل- اوسالیسیل الکول، الفا-او بیتا- فینیل ایتانول اوهمدارنگه څمټ الکول (Zimtalcohol) داروماتیکی الکولو له جملی څخه شمیرل کیږي.

1.1.5. بنزیل الکول:
بنزیل الکول چې داروماتیکی الکولوساده نماینده ده دبنزیل کلوراید دالقلی هایدرولایز څخه لاس ته راوړل کیږي.

$$C_6H_5-CH_2-Cl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5-CH_2-OH + NaHCO_3 + NaCl$$

Benzylalcohol

بنزیل کلوراید یوه بی رنگه مایع ده، په اوبوکې لږه حلیږی اوښه بوی لري، دایشیدو ټکه ئې205°C دئ. الیفاتیکی اولی الکولو ته ورته بنزیل الکول هم په بنزالدیهاید او بنزوئیک اسید اکسیدی کیږي.



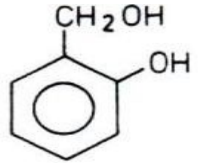
Benzylalkohol   Benzaldehyd   Benzoic acid

دبنزیل الکولوځینې ایسترونه چې په ایتری تیلو کې پیدا کیږی دښه بوی ورکوونکې موادو په توگه ورڅخه گټه اخیستل کیږي دمثال په توگه دچمبیل (دیاسمین گل) تیل بنزیل

اسیتات لری چې په مصنوعی توګه دبنزیل الکولو او اسیت انهایدراید څخه حاصلیږي (20).

2.1.5. سالیسیل الکول :

اورتو -هایدروکسی بنزیل الکول (سالیسیل الکول) د پاڼو په شان کرستل کیږی او د ویلی کیدو ټکه یې 86°C ده.



Salicylalcohol

الفا- فینیل ایتانول یوفعال نوری مرکب دئ چې دعطرو (ښه بوی ورکوونکې موادو) په صنعت کې دیوه مهم او منځني مرکب په توګه استعمالیږي. دالفا-فینیل ایتانول Racemform داسیتوفینون $H_5\,C_6 - CO - CH_3$ دارجاع څخه لاس ته راوړل کیږي.

Acetophenon **α- Phenylethanol**

3.1.5. بیتا - فینیل ایتانول :

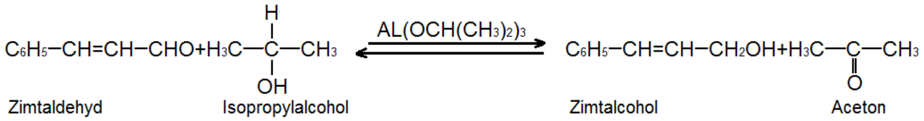
بیتا - فینیل ایتانول چې دګلاب (سورګل) دتیلو اصلی برخه تشکیلوی د خپلو ایسترو په شان د عطرو په صنعت کې مهم رول لري او د سانتي ګراد په 220° کې ایشیږي.
دفینیل اسیتک اسید ایتایل ایستر د ارجاع څخه د سوډیم او الکولو سره حاصلیږي.

$$C_6H_5{-}CH_2{-}COOC_2H_5 + 4\,Na + 3\,C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2OH + 4\,C_2H_5ONa$$

β-Phenylethanol

څمټ الکول [(E)-3-Phenylallylalcohol] دبی رنګه ستنو په شان کرستل کیږي د ویلی کیدو ټکه یې 34°C او د ایشیدو ټکه یې 257.5°C ده. څمټ الکول دخپلو ایسترو په شان دعطرو په صنعت کې استعمالیږي. په تخنیک کې د -Meerwein-Ponndorf

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

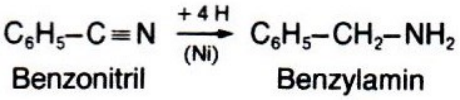


2.5. اريل الکايل امين:

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.

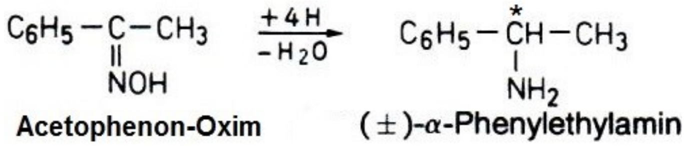


بنزيل امين دودکوونکي مايع ده، دامونيا په شان بوی لری او د ايشيدو ټکه يې 184°C ده، د انيلن پرخلاف په اوبلن محلول کې قوی القلی خواص لري.

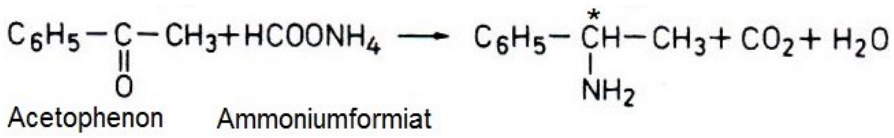
2.2.5. الفا ـ فينيل ايتايل امين:

الفا- 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 او يا دنرۍ اسيتک اسيد په محلول کې د سوديم الياژ سره حاصليږي.

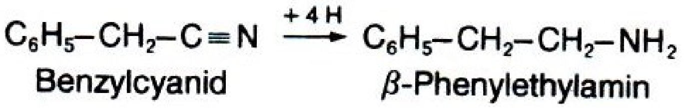


b) داسیتوفینون د ارجاعی کربونیل امینیشن څخه دامونیم فورمیات په واسطه د تودوخې په $150 - 180°C$ کې (Leuckart – Wallach - Reaction):

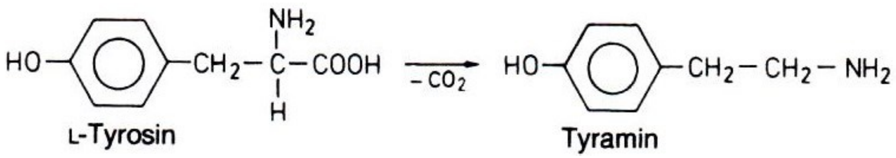


3.2.5. بیتا ـ فینیل ایتایل امین:

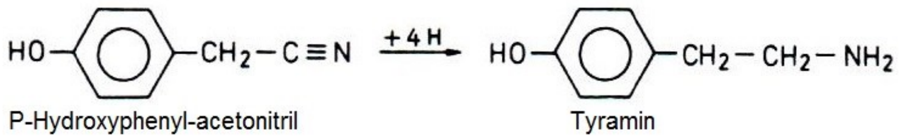
بیتا ـ فینیل ایتایل امین په بدن کې د phenylalanin د دي کربو کسیلیشن څخه جوړیږي او د وینی د فشار د لوړیدو سبب ګرځي. په لابراتوار کې د بنزیل سیانید د ارجاع څخه د Raney – Nickel په واسطه د تودوخې په $100 - 130°C$ او مایع امونیا کې لاس ته راوړل کیږي.



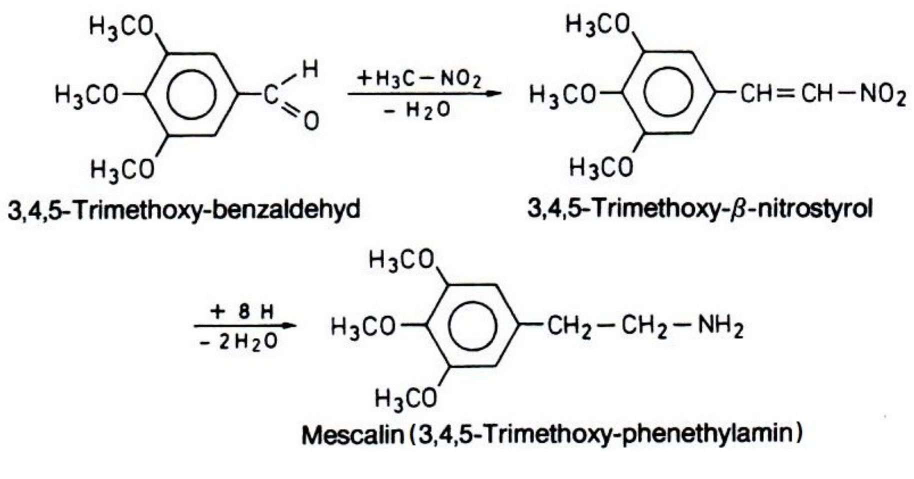
په پورتنی تعامل کې مایع امونیا د جانبی مرکب Di-β-phenylethylamin، $(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH$ د جوړیدو مخنیوی کوي.
د نیتریل لپاره د بنه ارجاعی موادو په توګه د لیتیم الومینیم هایدرید څخه هم کار اخیستل کیږي. Tyramin (P-Hydroxyphenyl-ethylamin) چې په خوسا غوښه کې پیدا کیږي د انزایمی دي کربوکسیلیشن په واسطه د L-Tyrasin امینو اسید څخه جوړیږي.



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



تیرامین دمنشور په شان کرستلونه جوړوي چې د ویلی کیدو ټکه یې 164-165°C دئ او د β–phenylethylamin په څیر د وینی د فشار د لوړیدو سبب ګرځي.
Mescalin(Mezcalin) د ستنو په شان کرستل کیږي او د ویلی کیدو ټکه ئې 35-36°C دئ. میسکالین یو halluzinogen دئ چې ساختمان یې د سنتیز په واسطه ثبوت شو. د 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd او نیترومیتان د کندینزیشن څخه 3,4,5-Trimethoxy-β-nitrostyrol حاصلیږي چې د هغې دارجاع څخه Mescalin لاس ته راځي.



3.5 لنډیز:

اروماتیکي الکول او اریل الکایل امین د الکایل بنزین څخه مشتق کیږي چې په هغې کې د جانبی ځنځیر یو هایدروجن د هایدروکسیل (-OH) اویا دامین ($-NH_2$) په ګروپ عوض شي. بنزیل ـ او سالیسیل الکول، الفا ـ اوبیتا ـ فینیل ایتانول او همدارنګه څمټ الکول (Zimtalcohol) د اروماتیکي الکولو له جملي څخه شمیرل کیږی.
بنزیل امین او همدارنګه الفا-اوبیتا ـ فینیل ایتایل امین د اریل الکایل امین اساسی مرکبات دي.

4.5. پوښتنې:

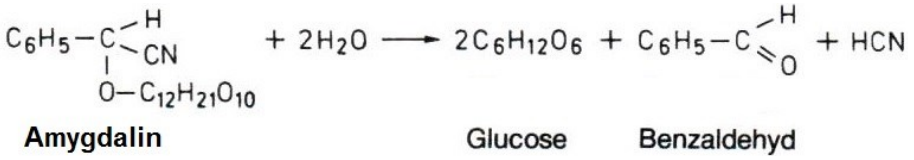
1. اروماتیکي الکول څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی توضیح یې کړي؟
2. د اروماتیکي الکولو غوره او مهم مرکبات کوم دي؟
3. د بنزیل الکول د استحصال یوه طریقه ولیکئ؟
4. سالیسیل الکول څه ډول ساختمانی فورمول لري؟
5. د الفا- فینیل ایتانول او بیتا- فینیل ایتانول ساختمانی فورمولونه ولیکئ او په صنعت کې د څه لپاره استعمالیږي؟
٦. څرنګه Zimtalcohol لاس ته راوړل کیږي؟
7. اریل الکایل امین څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی توضیح یې کړی؟
8. د اریل الکایل امین اساسی مرکبات کوم دي؟
9. بنزیل امین څرنګه لاس ته راځي؟
10. د phenylethylamin -α-(±) د استحصال یوه طریقه ولیکئ؟
11. د میسکالین Mescalin (3,4,5 – Trimethoxy - phenethylamin) ساختمانی فورمول ولیکی او د څه لپاره استعمالیږي؟

شپږم فصل

اروماتیکي الدیهاید او کیتون

6. سریزه:
اروماتیکي الدیهاید او کیتون په خپلو تعاملاتو او خواصو کې د الفاتیکی الدیهاید او کیتون څخه ډېر توپیر نه لري. لیکن کله چې اروماتیکي کرکتر د کیمیاوي خواصو د تغیرېدو سبب ګرځي هغه په خاصه توګه د څېړنې لاندې نیول کیږي.

1.6. اروماتیکي الدیهاید: اروماتیکي الدیهاید هغه الدیهاید دي چې دهغې دالدیهاید ګروپ مستقیم د بنزین حلقې سره وصل وي. ددغه سلسلې ساده او مهم استازی بنزالدیهاید C_6H_5-CHO ده چې د ترخه بادامو تیلو په نوم هم یادیږي.
بنزالدیهاید په ځینو نباتی تیلو کې پیدا کیږي او هم په ذهری ګلیکوزید Amygdalin کې چې په ترخه بادامو کې پیدا کیږي برخه لري. په Amygdalin کې Benzaldehydcyanhydrin وجود لری چې دګلیکوزید په ډیر دیوه دای سکراید Gentiobiose سره وصل دئ. د Amygdalin دماتولو څخه دنریو تیزابو اویا دایمولزین (Emulsin) انزایم په واسطه دوه موله ګلوکوز یومول بنزالدیهاید او یومول سیانیک اسید حاصلیږي.



2.6. دبنزالدیهاید استحصال:

6.2.1. د Benzylidendichlorid د هایدرولایز څخه: د Benzylidendichlorid هایدرولایز د پتاشیم کاربونات په واسطه، دسانتی ګراد په °130 او CO_2 اتموسفیر کې تر سره کیږي.

$$C_6H_5-CHCl_2+H_2O \longrightarrow C_6H_5-CHO + 2HCl$$

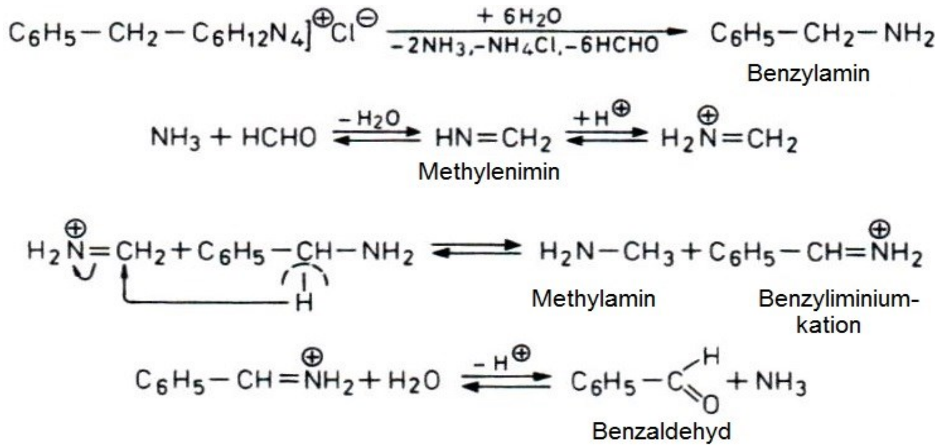
په تخنیک کې خالص بنزالدیهاید د تالوین دکتلستی اکسیدیشن څخه د هوا د اکسیجن په واسطه لاس ته راوړل کیږي.

6.2.2. د Sommelet تعامل: بنزالدیهاید د بنزیل کلوراید او هکزامیتلین تیترامین د ګرمولو څخه دایتانولو په اوبلن محلول کې اویا د نریو سرکې تیزابو (PH 3,0-6,5) په موجودیت کې لاس ته راوړل کیږي (محاصله نږدې ٪70) (1).

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

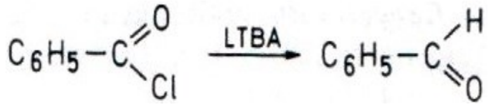
دتعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ: لومړی د بنزیل کلوراید او Hexamethylentetramin څخه مالګه جوړیږي چې د هایدرولایز په واسطه په بنزیل امین بدلیږي. ددغه ترڅنګ دامونیا او فورم الدیهاید څخه میتلین ایمین (Methylenimin) جوړیږي چې د تیزابي کولو په واسطه یو پروتون رانیسي او په کتیون بدلیږي. د ایزوتوپو د نشاني کولو په واسطه د Deuterium سره ثابته شوی ده چې د بنزیل امین د CH_2 د ګروپ یوهایدروجن د هایدرید انیون (Hydrid-Anion) په توګه د Methylenimin کتیون ته انتقال کوی. ددغې په نتیجه کې میتایل امین او Benzyliminium-kation منځ ته راځي چې د هغې د هایدرولایز څخه بنزالدیهاید حاصلیږي.

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



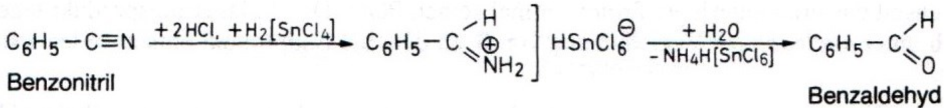
3.2.6. د بنزويل کلورايد د ارجاع څخه:

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 او ليتيم الومنيم هايدريد څخه په ايترى محلول او عادي تودوخه کې حاصليږي.

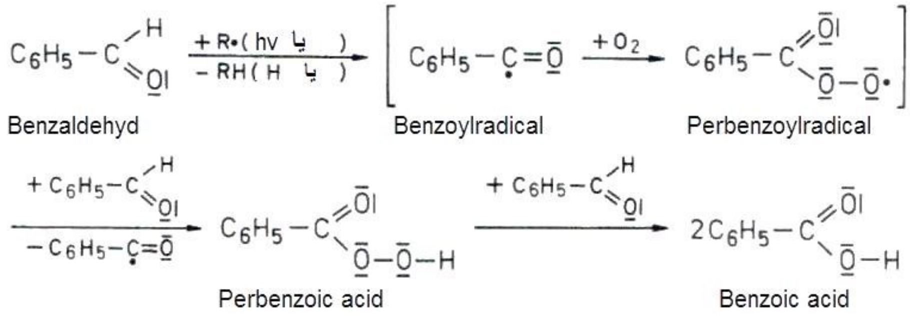


دهمدغه شرايطو لاندې پارا- نيترو بنزالديهايد د پارا- نيترو بنزويل کلورايد څخه لاس ته راوړل کيږي.

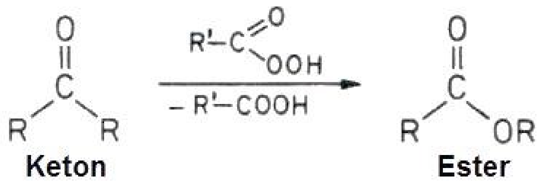
4.2.6. د شتيفين ارجاع (Stephen-Reduction): که د يوه اروماتيکي نيتريل ايترى محلول ته د $H_2[SnCl_4]$ په موجوديت کې د هايدروجن کلورايد ګاز تيرکړو نو لومړى يو منځنى مرکب Aldimin-hexachlorostannat منځ ته راځي چې په اسانۍ په الديهايد هايدرولايز کيږي د مثال په توګه د Benzonitril څخه بنزالديهايد حاصليږي.



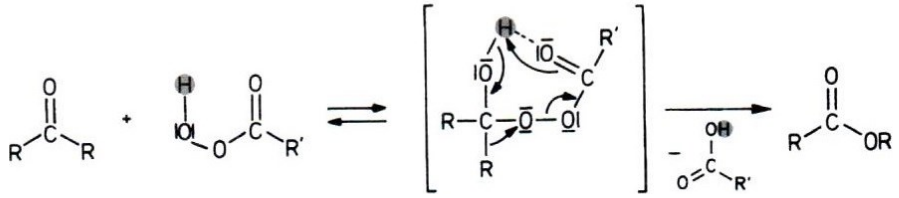
3.6. **د بنزالدیهاید خواص:** بنزالدیهاید یوه بی رنګه مایع ده چې د ترخه بادامو په شان بوی لري او د ایشیدو ټکی یې 179°C ده. د الیفاتیکی الدیهایدو نږدې ټول خواص لري. د مثال په ډول د نقرې دمالګې امونیائې محلول ارجاع کوي لیکن د فهلنګ محلول نشي ارجاع کولی. د سودیم هایدورجن سلفیت او سیانیک اسید، HCN سره بنزالدیهاید معمولی جمعي تعامل کوي. بنزالدیهاید د هوا په واسطه په اسانۍ اکسیدیشن کیږي. دغه Autoxidation د روشنائي، 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.



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



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

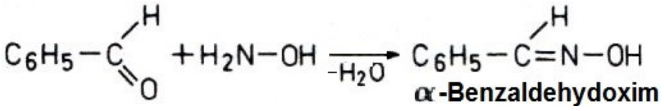


دتعامل په لومړۍ مرحله کې پر اسید د کیتون په کربونیل ګروپ نصب کیږي او پروتون خپل ځای بدلوي. په منځني مرکب کې دR بقیه د کاربن څخه اکسیجن ته انتقال کوي او ایستر حاصلیږي. بنزالدیهاید درنګه موادو په صنعت کې او هم د زیاتو عضوی مرکباتو د سنتیز لپاره استعمالیږی. سربیره پردې بنزالدیهاید د بوی او خوند ښه کولو او هم د عطرو (ښه بوی ورکوونکو موادو) په صنعت کې ورڅخه ګټه اخیستل کیږي.

4.6.د بنزالدیهاید تعاملات:

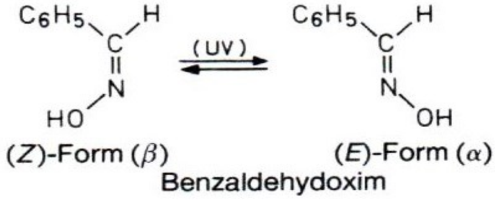
1.4.6. دبنزالدیهاید او هایدروکسیل امین تعامل:

دبنزالدیهاید او هایدروکسیل امین د تعامل څخه الفا-بنزالدیهایداوکزیم حاصلیږي چې د ویلی کیدو ټکه یې 35°C ده.



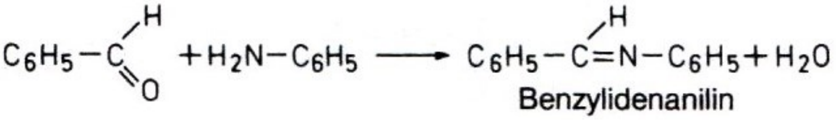
که چیری د الفا-بنزالدیهایداوکزیم ایتری محلول ته وچ HCl تیر کړو نویوهایدروکلوراید جوړیږي چې دهغې څخه د سودیم کاربونات محلول په وراچولو سره β–Benzaldehydoxim رسوب کوی. د بیتا- بنزالدیهاید اوکزیم د ویلی کیدو ټکی 132°C ده. الفا او بیتا اوکزیم په فزیکی او کیمیاوي خواصو کې سره تو پیرلري، لیکن دواړه دهایدورلایز په واسطه په

بنزالديهايد او هايدروكسيل امين بدليږي د c-c دوه ګوني اړيکې د Z-E ايزوميرى په څير دبنزالديهايد اوكزيم دوه فضايي ايزوميرموجود دى.

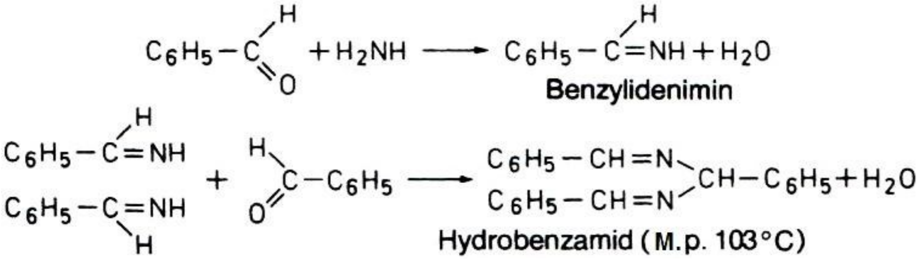


د(Z) ثابت فورم كيداى شي چې د UV وړانګو په واسطه په بنزين كې د (E) په فورم چې زياته انرژى لري ايزوميريزيشن شي.

2.4.6. دبنزالديهايداواولى امين كنډينزيشن: **داروماتيكى** الديهايد او اولي امين د كنډينزيشن څخه ازوميتين (Azomethin) حاصليږي د مثال په توګه د بنزالديهايد او انيلين څخهBenzylidenanilin (Benzanilin) لاس ته راځي چې دويلى كيدو ټكه يې 54°C دئ.

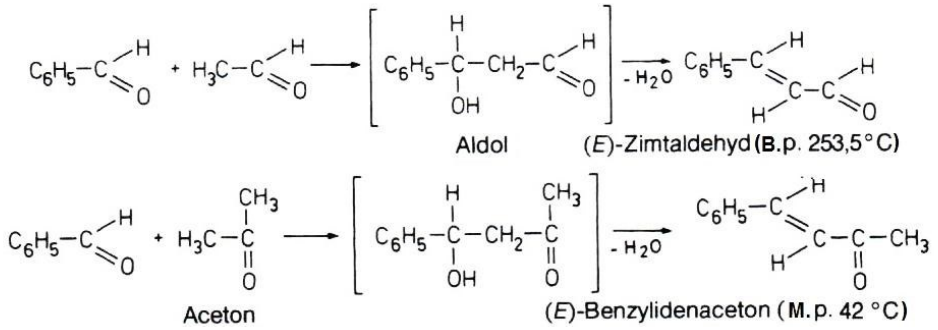


د بنزالديهايد تعامل د امونيا سره داليفاتيكى الديهايد په شان نده. دبنزالديهايد او امونيا څخه لومړى Benzylidenimin (Benzaldimin) منځ ته راځي چې سمدستي دبنزالديهايد ديوه بل ماليكول سره يوځاى كيږي او N,N´-Benzyliden-bis[benzylidenamin]Hydrobenzamid) حاصليږي.



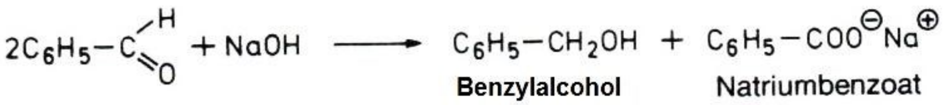
3.4.6. د بنزالديهايد څخه د **Benzyliden** مرکباتو استحصال:

اروماتيکي الديهايد د هغو الديهايد او کيتونو سره چې کم ترکمه دوه فعال هايدروجنونه ولري 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 کيږي. 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 انرژۍ له پلوه ډير مناسب سيستم دئ، د مثال په توګه د بنزالديهايد څخه د اسيت الديهايد او يا اسيتون سره- (E) Zimtaldehyd او يا Benzylidenaceton-(E) حاصليږي.

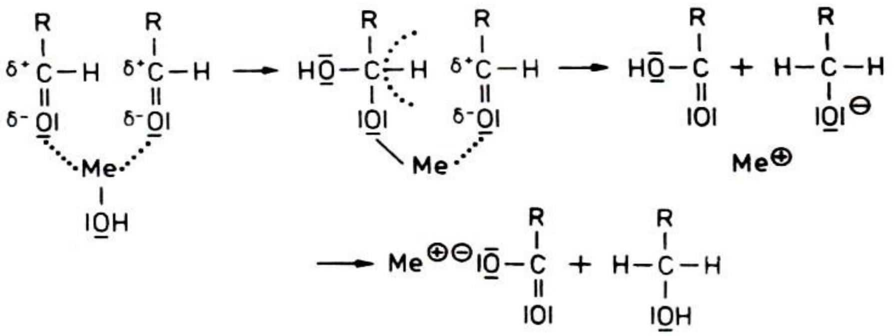


4.4.6. دکنيزارو (**Cannizzaro**) تعامل:

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).

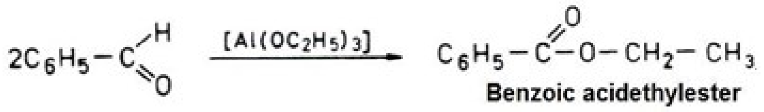


دغه ډول تعامل چې په هغې کې یوه ماده هم اکسیدی او هم ارجاع کیږي یعنې د اکسیدیشن لوړه او کمه درجه نیسي د Oxidoreduction په نامه یادیږي.
د پورتنی تعامل(Disproportionation) میخانکیت تر اوسه په ښکاره توګه ندی څرګند. لیکن د غسې فکر کیږي چې د تعامل په اوله مرحله کې دوه موله الدیهاید د یوه مول القلی سره یو لومړنۍ کامپلکس جوړوي. په دغه کامپلکس کې د فلز آیون د کربونیل ګروپ د اکسیجنو سره ضعیفه اړیکه جوړوي. دا ددي سبب ګرځي چې د کاربن پر اتومو مثبت چارج قوی شي او دالقلی د $\overset{\ominus}{OH}$ ایون په اسانۍ د کربونیل د ګروپ پر یوه کاربن نصب شي. ددغه سره یوځای د هایدرید انیون ددوهمي کربونیل ګروپ د کاربن اتوم ته انتقال کیږي، چې تیزاب او الکولات جوړیږي. دتیزابو او القلی تعامل په نتیجه کې د تیزابو په انیون او الکولو بدلیږي.



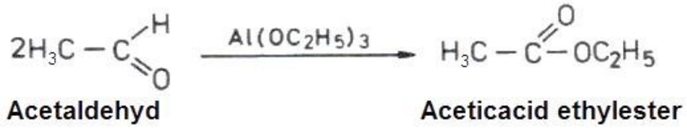
5.4.6. د **Tischtschenko** تعامل :

د Tischtschenko د تعامل له مخې بنزالدیهاید د الومینیم ایتیلات کتلست په موجودیت کې په بنزوئیک اسیدایتایل ایستر بدلیږي.

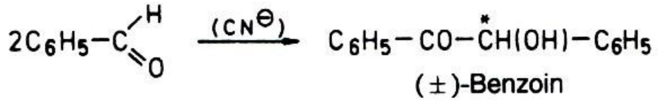


ځرنګه چې الکولات داوبو په واسطه تجزیه کیږي نو لدې کبله د الدیهاید Disproportionation په بی اوبو چاپیریال او وچو موادو سره ترسره کیږي. دالدیهاید

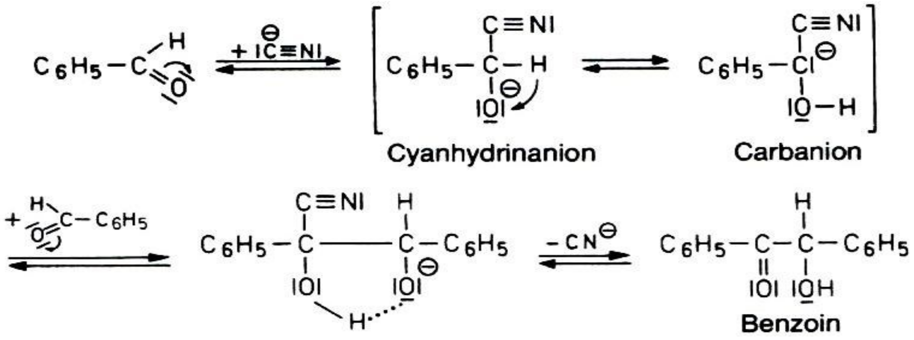
د دسپرو پارسیونیشن څخه جوړ شوی الکول او تیزاب سمدستي په مربوطه ایستر بدلیږي. الیفاتیکی الدیهاید هم د پورتني تعامل په واسطه په ایسر بدلیږي د مثال په توګه داسیت الدیهاید څخه اسیتک اسید ایتایل ایستر حاصلیږي.



6.4.6 دبنزوین **(Benzoin)** تعامل **(Benzoincondensation)**: **د بنزوین تعامل** داروماتیکی الدیهایدو د ځانګړی تعاملاتو څخه شمیرل کیږي. دوه موله بنزالدیهاید د پتاشیم سیانید د اوبلن الکولی محلول د کتلستی اغیزی لاندې د Benzoin په رسیمات بدلیږي.



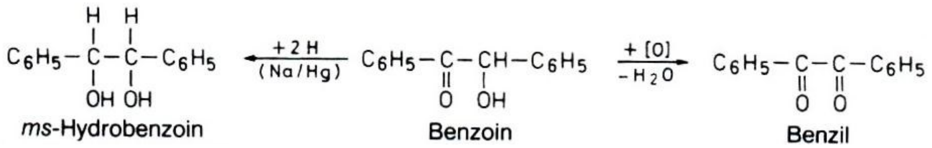
دتعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ.



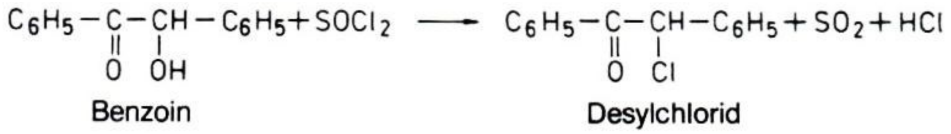
لومړی د بنزالدیهاید د کربونیل ګروپ دکاربن سره دسیانید انیون $\overset{\ominus}{CN}$ نکلیوفیلي جمعی تعامل کوي په جوړ شوی سیان هیدرین انیون کې د هایدروجن تیزابیت د سیان (CN) ګروپ په واسطه زیاتیږي او دپروتون په توګه اکسیجن ته انتقال کوي او کرب انیون (Carbanion) جوړیږي. دغه کرب انیون په دوهمي بنزالدیهاید نکلیوفیل نصب کیږي او یو نوی انیون جوړیږي چې دسیانید انیون د جداکیدو او دهغې سره سم د پروتون د

انتقال وروسته په Benzoin بدلیږي. په پورتني تعامل کې مهمه او تعین کوونکی مرحله دعادی الکتروفیلي 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 کیدو وروسته منفي چارج نیسي.

بنزوين يوه کرستلی ماده ده چې د ویلیکیدو ټکه يې 137°C ده. الیفاتیکی الفا-هايدروکسی کیتونو او قندو ته ورته د فینیل هیدرازین سره اوزازون Osazon جوړوي چې د سانتی ګیراد په 225^0 کې ويلی کیږي. د بنزوين داکسید يشن څخه دښوري تیزابو سره Benzil (1,2-Diketon) حاصليږي (M.p.95°C). بنزوين د سوديم امالګم په واسطه په میزوهایدرو بنزوين ms-Hydrobenzoin ارجاع کیږی (M.p.137°C).

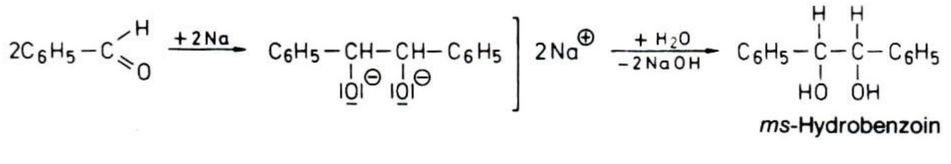


بنزوين د تیونیل کلوراید سره په Desylchlorid بدلیږي چې دويلی کيدو ټکه يې 68°C ده.



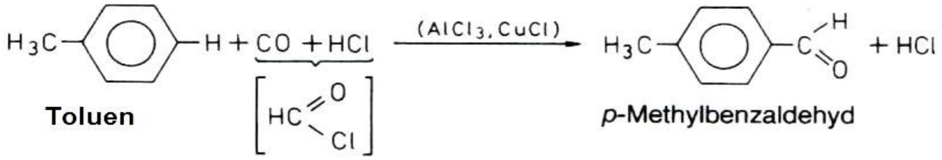
7.4.6. ارجاعی پیوستون **(coupling)** :

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



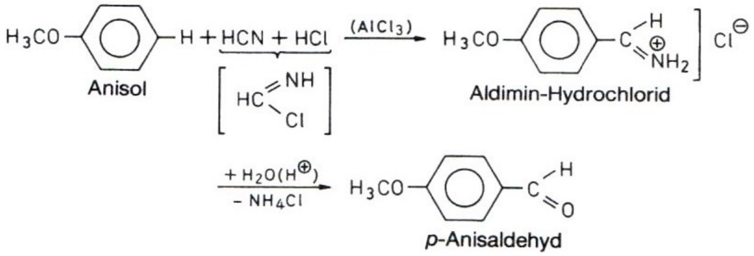
5.6. دبنزالدیهاید مشتقات: **داروماتیکی الدیهاید استحصال د مستقیم فورمیلیشن په واسطه په لاندې ډول ممکن دئ.**

1.5.6. دګټرمن کوخ سنتیز **(Gattermann-koch-synthese): که د هایدروجن کلوراید او کاربن مونو اکسید وچ ګازونه د الومینیم کلوراید $AlCl_3$ او CuCl په موجودیت کې بی اوبو تالوین ته تیرکړو نو پارا- میتایل بنزالدیهاید حاصلیږي. دتعامل په چاپیریال کې لومړی فورمیل کلوراید جوړیږي چې زیاتره داولی معوضي په پارا موقعیت کې فورمیلیشن اجرا کیږي. دغه تعامل د Friedel-Crafts-Acylation یو خاص حالت دئ.**

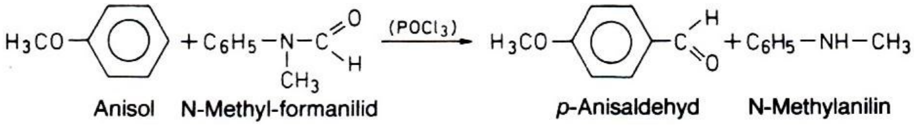


6.6. دفینول او فینول ایتر- الدیهاید: **ددغه الدیهاید د استحصال مختلفی طریقی په لاندې ډول دي.**

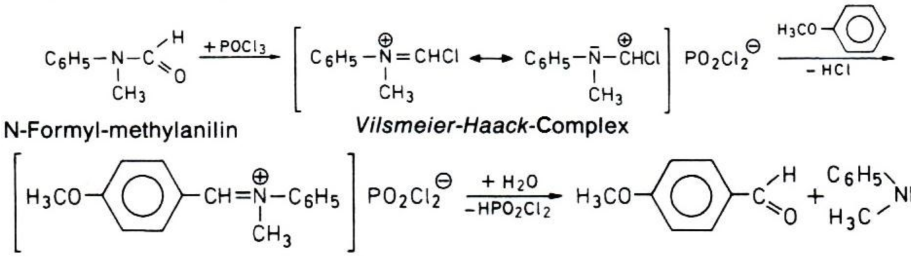
1.6.6. د ګټرمن- الدیهایدسنتیز **(Gattermann-Aldehyds ynthese)**
: دګټرمن کوخ پورتنی سنتیز په فینول او فینول ایتر باندې یواځې پدې توګه استعمالیدلی شي چې د کاربن مونو اکسید پر ځای د بی اوبو سیانیک اسید څخه کار واخیستل شي. د کتلست په توګه $AlCl_3$ اویا $ZnCl_2$. د محلل په توګه ایتر، کلوروفورم، بنزین، کلوربنزین او یا 2,2,1.1- تیترا کلورایتان استعمالیږي. د ځو 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.



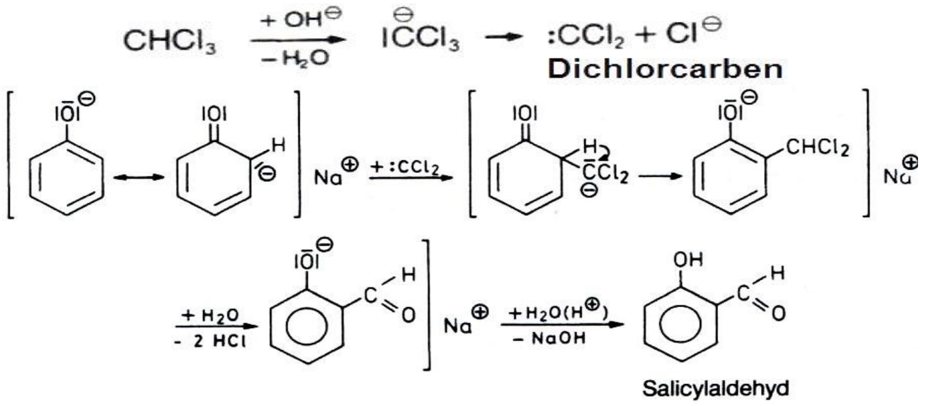
2.6.6. فيلز ماير- هک سنتيز **(Vilsmeier-Haack-Synthese)** : دغه ميتود داروماتيکی مرکباتو اوپه ځانګړي توګه د فينول ايتر او دای الکايل انيلين د فورميليشن لپاره استعماليږي. وروسته ددغه ميتود په واسطه زيات شمير اليفاتيکی الديهايد هم استحصال شول. که چيری د N-Methyl –formanilid او Phosphoroxy chlorid دمعادل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

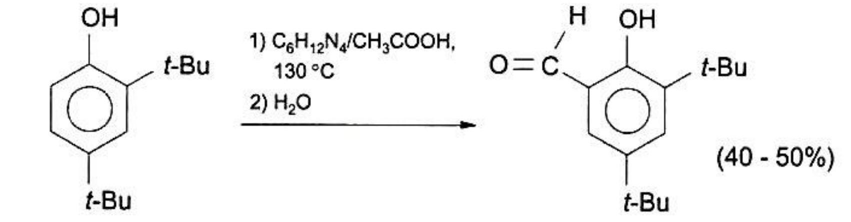


3.6.6. رایمر-تیمان سنتیز (**Reimer-Tiemann-Synthese**) : ددې طریقې له مخې هم اروماتیکي الدیهاید لاس ته راوړل کیږي د مثال په توګه که د فینول سره کلورو فورم د القلي په موجودیت او د تودخې په 65-70°C کې یو ځای شي نو د پارا-هایدروکسی الدیهاید ترڅنګ په زیاته اندازه اورتورهایدروکسی الدیهاید حاصلیږي. د تعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ: د کلوروفورم څخه د القلي په موجودیت کې لومړی دای کلورکربین (دای کلورمیتلین) منځ ته راځي چې د فینولات انیون په میزومیر نصب کیږي. د پروتون د انتقال وروسته په القلي محیط کې ددای کلورمیتایل ګروپ په الدیهاید ګروپ بدلیږي چې دتیزابی کولو په واسطه په سالیسیل الدیهاید بدلیږي. سالیسیل الدیهاید داوبو د بخار په واسطه جدا کیږي او پارا-هایدروکسی بنزالدیهاید د جانبی مرکب په توګه د پاتې شوی مخلوط څخه لاس ته راوړل کیږي.



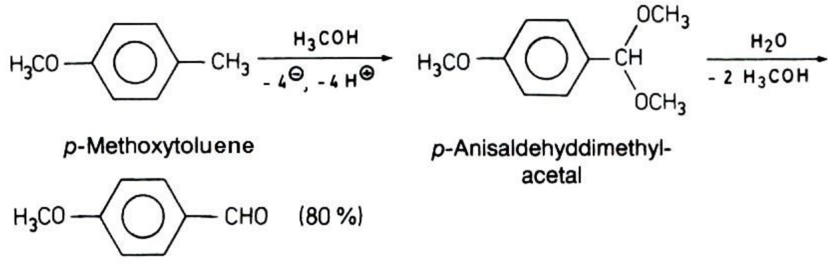
4.6.6. دوف سنتیز (**Duff-synthese**) :

د دوف سنتیز د Sommelet تعامل ته ورته دي. د دوف سنتیز په واسطه فینول د Hexamethylentetramin سره داورتو په موقعیت کې فورمولیشن کیږي د مثال په توګه:



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

5.6.6 الکترو اکسیدیشن **(Electrooxidation) :** په تخنيک کې د تالوين د پارا مشتقاتو څخه د الديهايد د استحصال لپاره ګټه اخيستل کيږي د مثال په توګه:



p-Methoxytoluene   *p*-Anisaldehyddimethyl-acetal

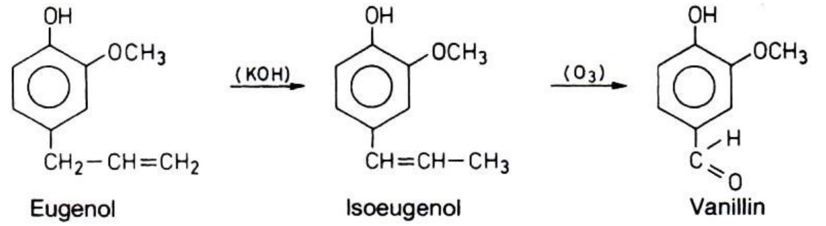
p-Anisaldehyd (B.p. 248°C)

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

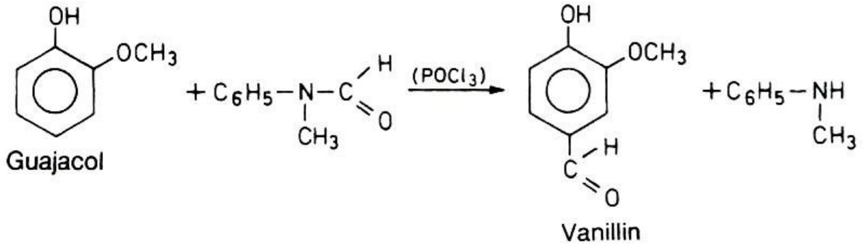
7.6. فانیلین (Vanillin) :

فانيلين (4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd) په زياتو نباتاتو کې د ګليکلوزيد په څير پيدا کيږي. فانيلين بی رنګه دستنی په شان کرستلونه جوړوي چې دويلی کيدوټکه يې 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 اخيستل کيږي. د فانيلين د استحصال طريقې په لاندې ډول دي.

.1.7.6 د **Eugenol** څخه : Eugenol دالقلی په موجوديت کې په Isoeugenol ايزوميريزيشن کيږي چې د هغې د جانبی ځنځير دوه ګوني اړيکه د بنزين حلقې ددوه ګونو اړيکو سره کنجوګيرت ده. د ايزواويګينول (Isoeugenol) د اکسيديشن څخه د اوزون سره فانيلين حاصليږي (محاصله٪84).

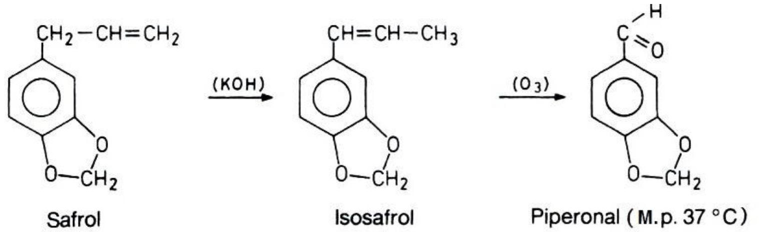


.2.7.6 د **Vilsmeier-Haack-Synthese**: دفیلز مایر- هاک میتود له مخې ګویاکول (Guajacol) د تو دوخې په 10°C کې په فانیلین بد لیږي (محاصله ٪70).



.8.6 پـیـپـیـرونـال **(Piperonal) :**

Piperonal (3,4-Methylendioxy-benzaldehyd) چې د ښه بوی ورکوونکې موادو په توګه د هیلیوتروپین (Heliotropin) په نامه مشهور ده د زافرول (Safrol) طبیعی موادو څخه لاس ته راوړل کیږي.Safrol دالقلی په موجودیت کې په Isosafrol ایزومیریزیشن کیږي چې داوزون په واسطه په Piperonal اکسید یشن کیږي.

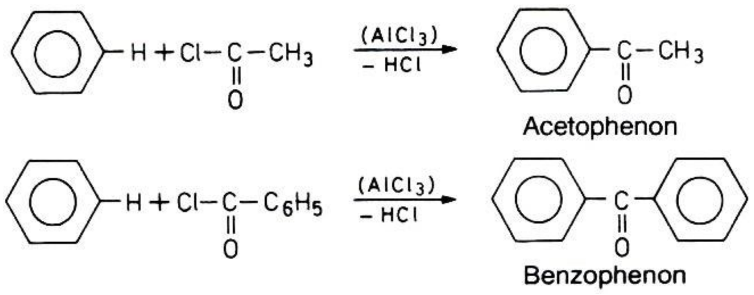


.9.6 ارومـاتـیـکي کـیـتـون :

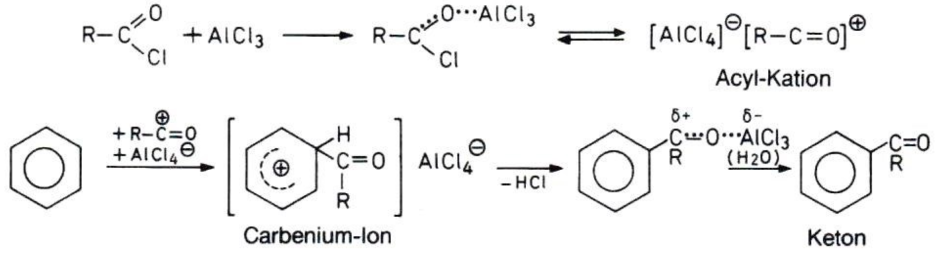
په دغه سلسله مرکباتو کې د مخلوط الیفاتیکی- اروماتیکي کیتونو (Monoarylketon) اوخالصو اروماتیکي کیتونو(Diarylketon) ترمنځ توپیر کیږي چې ددوی ساده مثالونه په لاندې ډول دي(2).

استحصال :

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



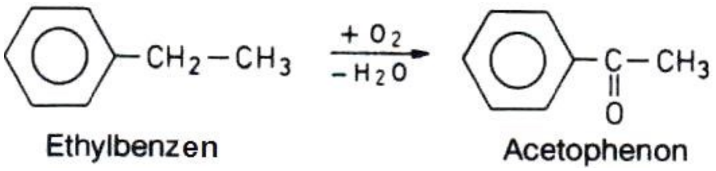
دتعامل ميخانکيت د نورو اروماتيکي الکتروفيلي تعويضي تعاملاتو په څيرده. دليوس تيزابو د مثال په توګه د الومينيم کلورايد په موجوديت کې لومړی داسيل هلوجنيد څخه د اسيل کتيون (Acyl-kation) منځ ته راځي چې داروماتيکی هايدروکاربن د مثال په توګه د بنزين پرحلقه الکتروفيل نصب کيږي او Carbenium-Ion جوړيږي چې اروماتيکي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



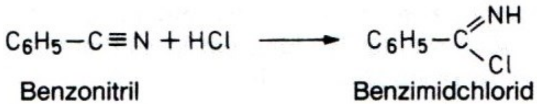
څرنګه چې حاصل شوی کیتون یومول $AlCl_3$ دځان سره تړي چې لومړی د هایدرولایز وروسته جدا کیږي یعنې $AlCl_3$ مصرف کیږي نولدې کبله د فریدل -کرفت- اسیلیشن توپیر دالکایلیشن سره دا دئ چې په اسیلیشن کې د $AlCl_3$ کتلست د یوه مول څخه زیات په کارورل کیږي ترڅو تعامل تر سره شي. په ورته ډول د تیزابو انهایدراید څخه هم د الومینیم کلوراید په موجودیت کې د Acyl-kation جوړیږي چې داروماتیکی هایدروکاربنو سره د اسیلیشن تعامل اجرا کوي او کیتون حاصلیږي.

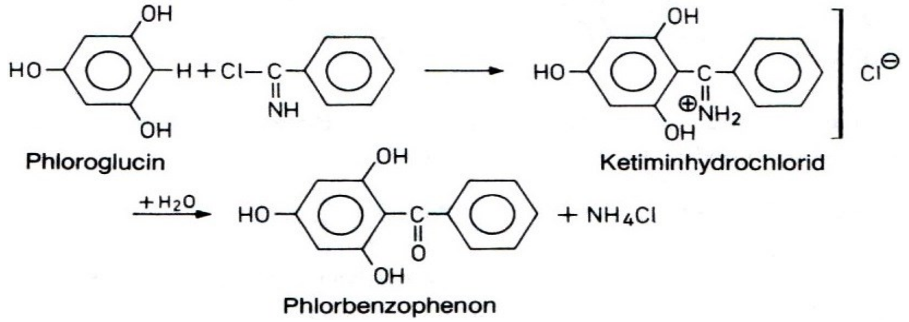
څرنګه چه دلته هم د تیزابو او هم د حاصل شوی کیتون په واسطه $AlCl_3$ تړل کیږي نولدې کبله په دغه حالت کې ضروری ده چې کم ترکمه دری موله $AlCl_3$ استعمال شي.

2.9.6. د ایتایل بنزین د اکسیدیشن څخه : **ایتایل بنزین د هوا داکسیجن په واسطه په اسیتو فینون اکسیدی کیږي.**

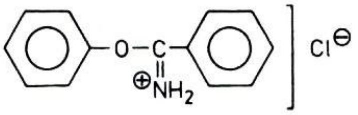


3.9.6 د هویش(**Hoesch**) کیتون سنتیز: **د څو قیمته فینولو اودتیزابو نیتریل څخه د هایدروجن کلوراید په موجودیت او ایتری محلول کې کیتون حاصلیږي.**

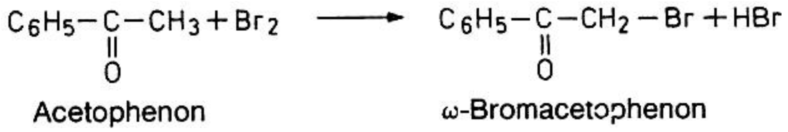


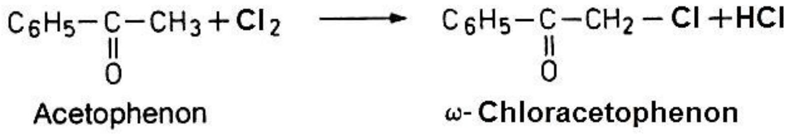


حاصل شوئ Benzimidchlorid د Phloroglucin سره په
Ketiminhydrochlorid بدليږي چې د هغې د ګرمولو څخه داوبو سره امونيا جدا کيږي
او Phlorbenzophenon (2,4,6-Trihyroxyphenyl-phenylketon)
يا (2,4,6-Trihydroxybenzophenon) حاصليږي.
په پورتني تعامل کې يو قيمته فينول Ketiminhydrochlorid نه جوړوي، بلکه Imidoesterhydrochlorid منځ ته راځي د مثال په ټوګه:

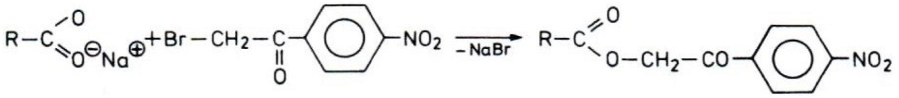


10.6. اسيتوفينون **(Acetophenon)** : اسيتوفينون يوه کرستلي ماده ده چې دويلې کيدو ټکه يې 20°C ده. داسيتون په څير د اسيتوفينون د ميتايل ګروپ هايدروجنونه فعال دي. دهغې دکلورونيشن اويا برومنيشن څخه w-Chloracetophenon (Phenacylchlorid)، M.p.60°C اويا
ω-Bromacetophenon (Phenacylbromid)، M.p.51°C حاصليږي.

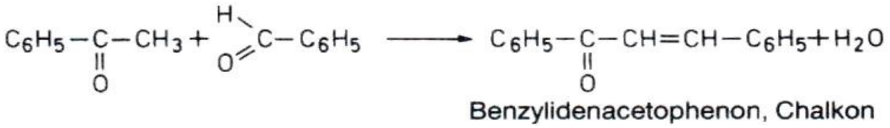




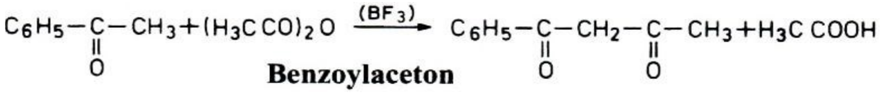
ددوارو هلوجن کیتونو څخه په زیاته اندازه د عضوي مرکباتو د سنتیز لپاره ګټه اخیستل کیږي. او قوي اوخکي بهوونکی اثرلري Phenacylbromid یا p-Brom- اویا P-Nitro-phenacylbromid دکاربن تیزابو دسوډیم مالګې سره کرستلی ایستر جوړوي. دغه تعامل د کاربن تیزابو د تشخیص لپاره استعمالیږي.



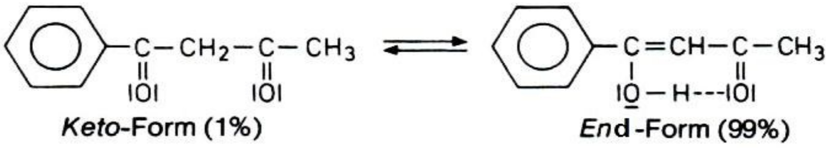
د بنزالدیهاید او اسیتوفینون دکندینزیشن څخه Benzylidenacetophenon (Benzal-acetophenon,1,3-Diphenyl-2-propen-1-on) لاس ته راځي.



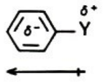
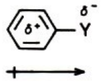
داروماتیکی سلسلې α ، β - غیرمشبوع کیتونونه د Chalkone په نامه هم یادیږي.
د اسیت انهایدراید او اسیتوفینون د تعامل څخه د بورتری فلوراید په موجودیت کې په ډیره ښه محاصله Benzoylaceton ، M.p. 59°C حاصلیږي.



د Acetylaceton په څیر Benzoylaceton هم د Keto-Enol-Tautomerie لري چې ٪99 یې د Enol–form لري او د اینترامالیکلولار هایدروجنی اړیکو په واسطه ثابتیږي.



11.6. ديپول مومنت:
دبنزين ماليکول چې کومې معوضې و نلری د خپل متناظر شپږ ضلعي جوړښت له سببه کوم ديپول مومنت نلري. ليکن دبنزين مشتقات لدې کبله چې معوضې 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 ياديږي.
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)

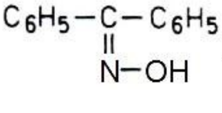
		دیپول مومنت μ [Debye]	د μ جهت
a) الکترون ورکونکی معوضي	Y = OH	1,6	
	$N(CH_3)_2$	1,6	
	NH_2	1,5	
	OCH_3	1,2	
	CH_3	0,4	
Benzene	H	0,0	μ = ± 0
b) الکترون رانیوونکی معوضي	Y = COOH	1,0	
	I	1,3	
	Br	1,5	
	Cl	1,6	
	$COOC_2H_5$	1,9	
	CHO	2,8	
	$COCH_3$	2,9	
	CN	3,9	
	NO_2	4,0	

د دیپول مومنت اندازه او جهت د مثبت او منفي اندوکتیف ایفکت او میزومیری ایفکت نتیجه ده.

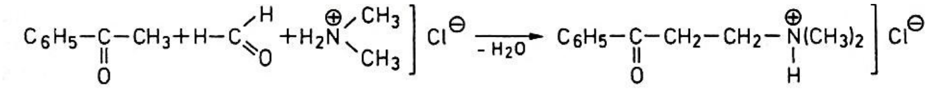
12.6. بـنـزوفـیـنـون: (Benzophenon) بنزوفینون په زیاتره عضوی محللو کې حلیږي لیکن په اوبوکې دحل کیدو قابلیت نلري. دسوډیم امالګم سره بنزوفینون به بنزهیدرول بدلیږي چې د سانتی ګراد په 69° کې ویلی کیږي.

Benzhydrol

دبنزوفینون څخه یواځې یو oxim چې دویلی کیدو ټکه یې 143°C ده جوړیږي، لیکن د مخلوط کیتونو څخه د oxim دوه فضایې ایزومیر وجود لري (دبنزالدیهاید او کزیم مقایسه کړئ، مخ ۱۱۴).

 Benzophenonoxim

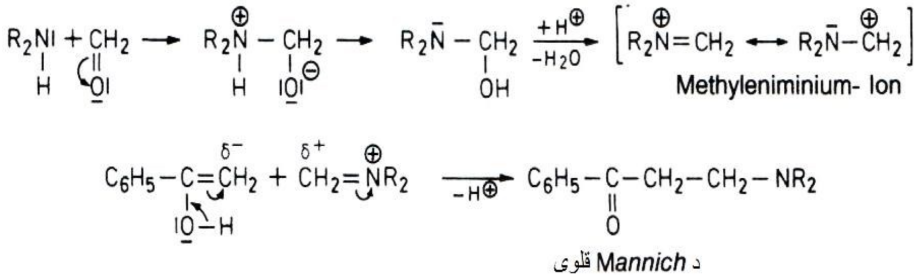
1.12.6. د Mannich تعامل: د یوه CH تیزابي مرکب کندینزیشن دفورم الدیهاید سره د دومي یا اولي امینو په موجودیت کې، چې زیاتره د هایدروکلوراید په شکل موجود وي، دMannich تعامل څخه عبارت دئ. که چیری کیتون د مثال په توګه اسیتوفینون د فورم الدیهاید سره یوځای کړو اود دای میتایل امونیم کلوراید معادل مالیکولار مقدار وراظافه کړو، نود هغوی د کندینزیشن څخه β-Aminoketon حاصلیږي. د فورم الدیهاید سره په تعامل کې دواړه برخه لرونکې مواد د Methylenkomponente او Aminkomponenteپه نامه یادیږي.



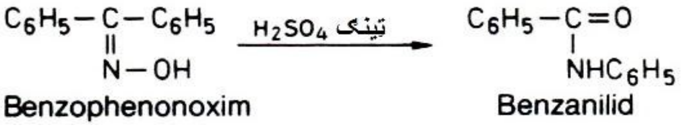
Acetophenon (Methylen komponente) Dimethylammoniumchlorid (Aminkomponente) ω-Dimethylamino-propiophenon-hydrochlorid

د Methylenkomponente په توګه یواځې هغه مرکبات استعمالیږي چې د کندینزیشن شرایطو لاندې د نکلیوفیل په توګه عمل وکړي. د Mannich تعامل هغه وخت تر سره کیدلی شي چې د Amin نکلیوفیلي خواص دCH- تیزابي Methylenkomponenete په پرتله قوی وي.

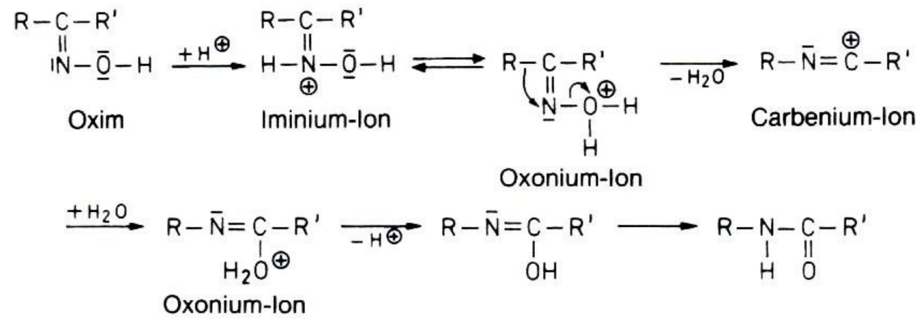
د تعامل میخانکیت د تعامل په شرایطو پوري اړه لري. په حنثی او تیزابي محلول کې لومړی دامین د نایتروجن ناپیلی الکترونونه د فورم الدیهاید دکربونیل ګروپ پرکاربن نصب کیږي. دپروتون د نصب کیدو او د اوبو دجدا کیدو وروسته یو کیتون منځ ته راځي چې دهغې کاربن مثبت چارج لري. Methyleniminium-Ion چې د میزومیری په واسطه ځان ثابتوي د اسیتوفینون د Enol-Form سره په β-Aminoketon (د Mannich قلوی) بدلیږي.



2.12.6 د **Beckmann-Rearrangement :** کیتواوکزیم (Ketoxime) د ټینګو معدنی تیزابو لکه ټینګ H_2SO_4 یا د فاسفور پنتاکلوراید په ایترو اویا د بنزین سلفونیل کلوراید د پیریدین محلول په موجودیت کې د کاربن تیزابو په امید او یا انیلید بدلیږي دمثال په توګه د Benzophenonoxim څخه Benzanilid حاصلیږي.



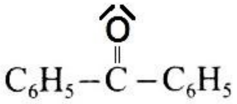
دپورتني تعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ: لومړی د معدنی تیزابو یو پورتون د Ketoxime د نایتروجن اویا اکسیجن اتوم پر جوړه ناپیلی الکترونو نصب کیږي Iminium-Ion اویا Oxonium-Ion جوړیږي. داوبو دجدا کیدوسره د R بقیه دانیون په توګه د کاربن څخه نایتروجن ته انتقال کوي او Carbenium-Ion منځ ته راځي. وروسته یو مالیکول اوبه نکلیوفیل په Carbenium-Ion نصب کیږي چې د پروتون جدا کیدو وروسته د کاربن تیزابو امید او یا انیلید حاصلیږي.



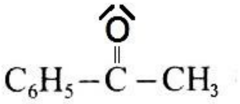
13.6. لنډيز :

اروماتيكي الديهايد هغه الديهايد دي چې د هغې د الديهايد ګروپ مستقيم د بنزين حلقې سره وصل وی. ددغه سلسلې ساده او مهم استازی بنزالديهايد دی چې د ترخه بادامو تيلو په نوم هم ياديږي. اروماتيكي الديهايد او كيتون په خپلو تعاملاتو او خواصو کې د اليفاتيکی الديهايد او كيتون څخه ډير توپير نه لري. خوکله چې اروماتيکي کرکتر د کيمياوي خواصو د تغيريدو سبب ګرځې هغه په خاصه او ځانګړی توګه تر څيړنی لاندې نيول كيږي.

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



Benzophenon
(Diphenylketon)



Acetophenon
(Methyl-phenylketon)

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 د يوه 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 ماليکول 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؟

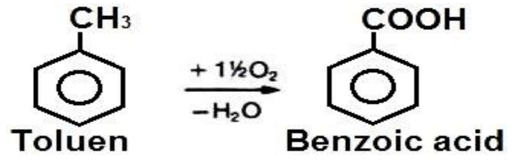
اووم فصل

اروماتیکي کربوکسیلیک اسید (ارین کربوکسیلیک اسید)

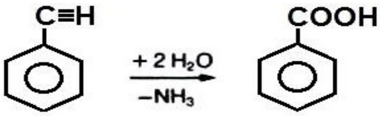
7. سریزه :
په دغه سلسله کې دوه ډوله کربوکسیلیک اسید د یوه او بل څخه توپیر کیږي. یوئې هغه دي چې په هغې کې یو او یا زیات د کربوکسیل ګروپونه داروماتیکی حلقې سره مستقیم وصل وي او بل ډول هغه کربوکسیلیک اسید دي چې دکربوکسیل ګروپ د جانبی ځنځیر په اخیری کاربن پوری تړلی وي. د کربوکسیل ګروپو د شمیر له مخې پراروماتیکی حلقه باندې دوی په -Mono-, Di تر Hexacarboxylic acid پوری ویشل کیږي.

1.7. اروماتیکي مونو کربوکسیلیک اسید: **د دغه سلسلې ساده نماینده** بنزوئیک اسید ده چې په هغې کې دکربوکسیل یوګروپ دبنزین پرحلقه وصل دئ.

2.7. بنزوئیک اسید: بنزوئیک اسید په زیاتو نباتاتو کې پیدا کیږي. د بنزین حلقې د جانبی ځنځیر د اکسیدیشن څخه هم لاس ته راوړل کیږي. د تخمض کوونکو موادو په توګه د HNO_3 ,CrO_3, $KMnO_4$ او یا د هوا د اکسیجن څخه دکوبالت- اویا منګان- نفتینات (Naphthenat) څخه کار اخیستل کیږي. تر ټولو تولوین په اسانۍ اکسیدیشن کیږي او دبنزوئیک اسید محاصله هم ډیره زیاته ده.



بنزوئیک اسید د بنزونیتریل دتیزابی اویا القلی هایدرولایز څخه هم حاصلیږي.



1.2.7. دبنزوئیک اسید خواص: بنزوئیک اسید د ځلانده پاڼو په شان کرستل کیږي او د ویلی کیدو ټکه یې 122°C ده. په ګرمو اوبو او همدارنګه په الکولو او ایترو کې حلیږي. د اوبو بخار سره فرار کوي او د بنزوئیک اسید تاو (بخار) دستوني د خارښت سبب ګرځي. که سوډیم بنزوات (Sudium benzoate) دسوډیم هایدرواکساید او کلسیم هایدرواکساید سره ویلی کړو نو دې کربوکسیلیش (Decarboxylation) تر سره کیږي او بنزین لاس ته راځي.

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

بنزوئیک اسید (pka=4,21) دسایکلوهکزان کربوکسیلیک اسید (pka=4,86) په پرتله قوی تیزابي خاصیت لري یعنې په زیاته اندازه منفک کیږي. ددې علت دادئ چې دلته د فینیل ګروپ د کربوکسیل ګروپ څخه الکترونونه د ځان خواته کش کوي چې دهغې په نتیجه کې پروتون په اسانی جدا کیږي. دبلی خوا بنزوئیک اسید د فورمیک اسید، HCOOH (pka=3,77) په پر تله ضعیف تیزابي خاصیت لري، دا په دې معنی چې د هایدروجن په مقایسه د فینیل ګروپ الکترون ورکوونکی (Electron donator) دئ. پدې توګه دفینیل ګروپ د Electronensextet -π پر همسایه (څنګ) کربوکسیل ګروپ باندې یا د الکترون رانیوونکی (electron acceptor) او یا د الکترون ورکوونکی (Electron donator) په څیر اثر کوي. دفینیل د ګروپ اثر په معوضو او د معوضو د P،o او m موقعیت پوري اړه لري. د مثال په توګه د میتایل ګروپ (electron Donator) یا د هلوجن او د نیتروګروپ (electron acceptor) اثر د مربوط تیزابو پر تیزابیت په لاندې ډول دئ (13).

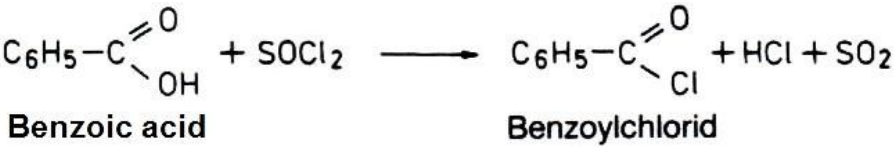
	pK_a		pK_a
p-Methylbenzoic acid	4,35	*m*-Nitrobenzoic acid	3,45
p-Brombenzoic acid	4,18	*p*-Nitrobenzoic acid	3,42
p-Chlorbenzoic acid	4,01	*o*-Nitrobenzoic acid	2,17

بنزوئیک اسید د خوراکي موادو د کانسرو کولو (ساتلو) لپاره استعمالیږي.

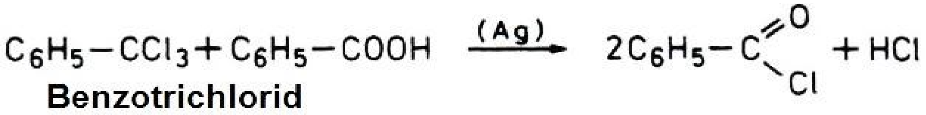
2.2.7. دبنزوئیک اسید مشتقات:

1.2.2.7 بنزوئیل کلوراید:

بنزوئیل کلوراید (Bezoylchlorid) دبنزوئیک اسید د مهمو مشتقاتو څخه شمیرل کیږي. دبنزوئیل کلوراید داستحصال مهمي طریقی په لاندې ډول دي:
a) په لابراتوار کې بنزوئیل کلوراید د بنزوئیک اسید د تقطیر څخه د فاسفور پنتا کلوراید او یا تیونیل کلوراید سره حاصلیږي.



b) په تخنیک کې د بنزو تری کلوراید او بنزوئیک اسید (1:1) څخه د نقری په موجودیت کې:



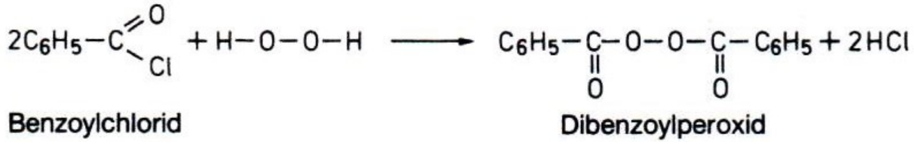
c) په یخنی کې د بنزالدیهاید د کلورینیشن څخه:

بنزوئیل کلوراید بی رنګه مایع ده دسانتي ګراد په 197° کې ایشیږي او په اوبو کې ډیره کمه حلیږي چې له همدې سببه دالیفاتیکی تیزابو د کلوراید په پرتله په ورو هایدرولایز کیږي. بنزوئیل کلوراید اساساً د بنزوئیل ګروپ د نصب کولو لپاره په الکولو، فینولو او امینو باندې استعمالیږي چې په اوبلن القلی محلول اویا پیریدین کې تر سره کیږي.

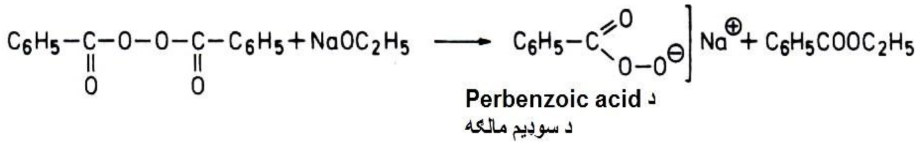
$$RO-H + Cl-CO\,C_6H_5 \rightarrow RO-COC_6H_5 + HCl$$

په پورتنی تعامل کې پیریدین د ضعیفی قلوی په توګه نه یوازې حاصل شوی HCl پرځان نښلوي. بلکه د تیزابو کلوراید سره هم یو کامپلکس جوړوي چې د تعامل د چټکتیا سبب ګرځي. بنزوئیل کلوراید د هایدروجن پر اکسید سره په القلی محلول کې په دای بنزوئیل پر

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

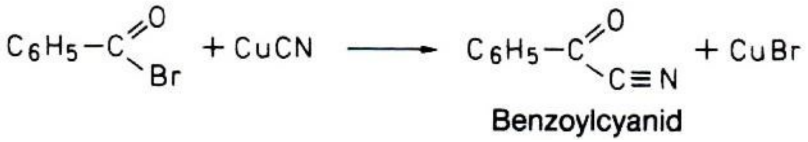


که چيری يو مول دای بنزوئيل پراکسيد په ايتروکې د يومول سوديم ايتيلات سره په الکولو کې يوځای کړو نو دای بنزوئيل پراکسيد په بنزوئيک اسيد ايتايل ايستر او د پربنزوئيک اسيد په مالګه ماتيږي.



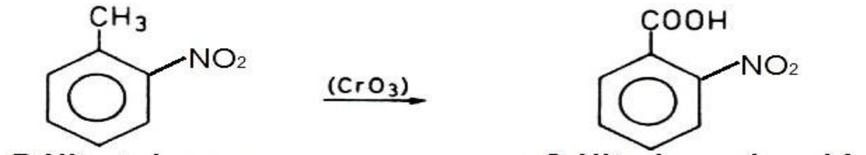
2.2.2.7. بنزوئيل سيانيد:

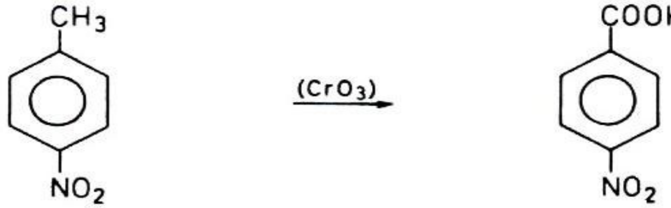
بنزوئيل سيانيد د بنزوئيل کلورايد او يا برومايد د ګرمولو څخه د CuCN سره لاس ته راوړل کيږي.



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.**

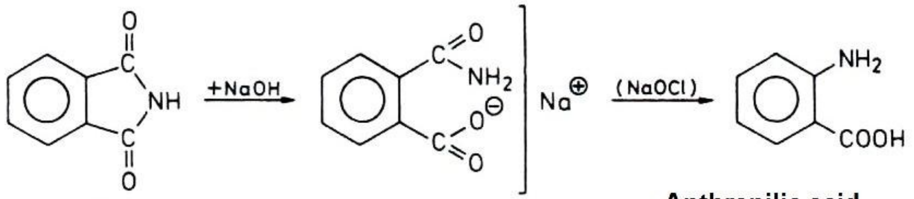
1.3.2.7. **O-** او**P-** نايتروبنزوئيک اسيد: **د اورتو- او پارا- تولوين د اکسيديشن څخه د CrO_3 په واسطه لاس ته راوړل کيږي.**





د امینو بنزوئیک اسید دری ساختمانی ایزومیر د مربوطه نایتروبنزوئیک اسید د ارجاع څخه حاصلیږي.

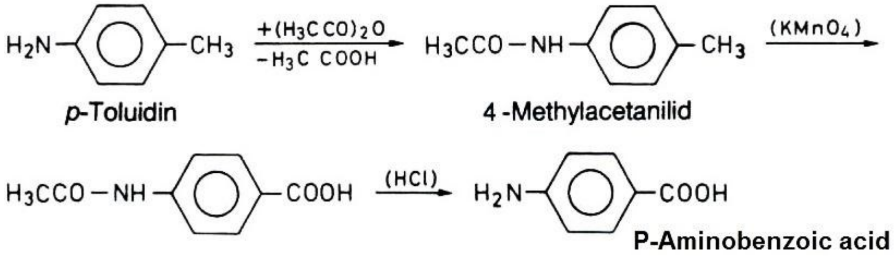
2.3.2.7. انترانیلیک اسید **(Anthranilic acid)** : انترانیلیک اسید (O-امینو بنزوئیک اسید) په تخنیک کې د Phthalimid اودسودیم هیپوکلوریت د القلی محلول څخه حاصلیږي.



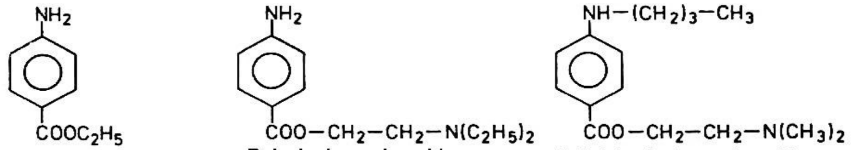
انترانیلیک اسید یوه بی رنګه کرستلی ماده ده چې د ویلی کیدو ټکه یې 146°C ده، په اوبو، الکولو اوایترو کې حلیږي.

3.3.2.7. پارا-امینو بنزوئیک اسید: زیړ رنګی کرستلونه جوړوي چې د سانتی ګراد په 188° کې ویلی کیږي. پارا-امینو بنزوئیک اسید یا د پارا-نیترو بنزوئیک اسید د ارجاع څخه او یا د Methylacetanilid -4 داکسیدیشن څخه لاس ته راوړل کیږي. مخکی له دې چې د میتایل ګروپ اکسیدی کړو باید لومړی د امین ګروپ داسیتایل ګروپ

په واسطه د اکسید یشن څخه وژغورل شی. د تعامل په اخیرکي د استیتایل ګروپ د HCl په واسطه دوباره جدا کیږي. P-Toluidin د 4-Methylacetanilid څخه حاصلیږي.



پارا- امینو بنزوئیک اسید د لمر څخه د ساتونکو موادو په توګه استعمالیږي. د پارا- امینو بنزوئیک اسید ځینی مشتقات د سیمه ییز (ځائي local) بې هوشی لپاره په کار وړل کیږي 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)

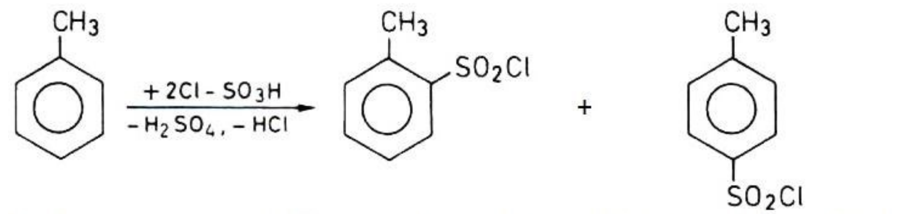
International Non- proprietary Name =INN

4.3.2.7. سلفوبنزوئیک اسید: m-Sulfobenzoic acid د بنزوئیک اسید د مستقیم سلفونیشن څخه حاصلیږي، لیکن د اورتو او پارا- ایزومیر د اورتو او -P Toluenesulfonic acid د اکسید یشن څخه لاس ته راوړل کیږي.

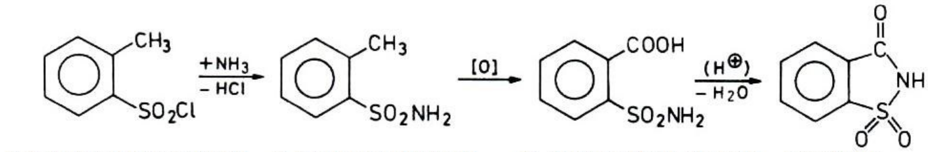
O-Sulfamido-benzoic acid د یوه مهم او منځنی مرکب په توګه د خوږې مادې Saccharin په استحصال کې منځ ته راځي.

Saccharin [1,2-Benzisothiazol -3(2H)-on- 1,1-dioxid] د تالوین څخه په لاندې ډول لاس ته راوړل کیږي: د تودوخې په 0°C کې د تولوین د کلورسلفونیشن څخه د کلورسلفونیک اسید په واسطه داورتو او پارا- تولوین سلفونیل کلوراید مخلوط

حاصلیږي. دواړه د یوه او بل څخه جدا کیږي اورتو- تولوین سلفونیل کلوراید دامونیا سره په O-Toluenesulfonamid بدلیږي چې د هغې داکسیدیشن څخه د CrO_3 په واسطه O-Sulfamoylbenzoic acid حاصلیږي. ددې څخه د تودوخې په واسطه اینترامالیکولار اوبه جدا کیږي او د هغې څخه Saccharin چې په اوبو کې په سختۍ حلیږي رسوب کوي. Saccharin د سودیم هایدرو اکساید سره د سوډیم په مالګه بدلیږي چې په اوبو کې حلیږي.



Toluene O-Toluenesulfonylchlorid P-Toluenesulfonylchlorid

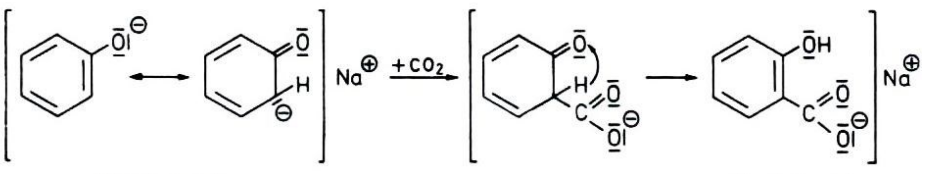


O-Toluenesulfonyl chlorid 0-Teluenesulfonamid O-Sulfamoylbenzoic acid Saccharin

سکرین بی رنګه، کرستلی پوډر دي دویلي کیدو ټکه یې 228°C ده، په اوبو کې په سختۍ لیکن په الکولو کې په اسانۍ حلیږي. سکرین د ګوړې په پرتله نږدې 300 ځلې زیات 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 شي. 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 څرګندیږي چې دفینولات 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.



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

خواص: ساليسيليک اسيد د گرمو اوبو څخه د بی رنگه ستنو په شان کرستل جوړوي چې د سانتي گراد په 159° کې ويلی کيږي د pKa قيمت يې 2,98 ده چې د بنزوئيک اسيد (pKa=4,21) او پارا- هايدروکسی بنزوئيک اسيد (pKa=4,56) په پرتله قوی تيزابي خاصيت لري د پارا- هايدروکسی بنزوئيک اسيد دويلی کيدو ټکی 215°C دئ. څرنگه چې ساليسيليک اسيد اينترامااليکولار Intramolecular هايدروجنی اړيکی جوړوی نو لدې کبله قوی تيزابي خاصيت لري او د $FeCl_3$ سره بنفش آبی، رنگه تعامل اجرا کوي.

استعمال : دساليسيليک اسيد څخه په مختلفو برخو کې کار اخيستل کيږي د مثال په توگه د رنگه او بوی ورکوونکو موادو په جوړولو کې استعماليږی. د ساليسيليک اسيد څخه pimelic acid استحصاليږي او په طب کې د ميکروب وژلو لپاره په کاروړل کيږي.

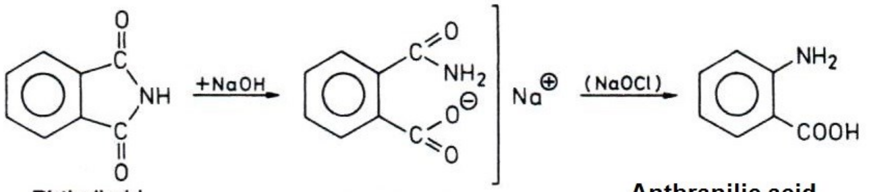
دساليسيليک اسيد د اسيتال مرکب اسپرين Aspirin (Acetylsalicylic acid) ده چې په طب کې د تبی او درد د منځه وړلو لپاره استعماليږي. اسپرين د ساليسيليک اسيد او اسيتک اسيد انهايد رايد څخه د گوگړو تيزابو په موجوديت کې لاس ته راوړل کيږي.

همدارنګه p-Aminosalicylic acid د نری مرض (توبرکلوز) په تداوی کې ډیر اغیزمن اثر لري.

Acetylsalicylic acid
Aspirin

P-Aminosalicylic acid

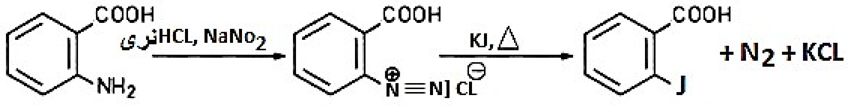
6.3.2.7. انترانیلیک اسید (Anthranilic acid): انترانیلیک اسید د بنزوئیک اسید د اورتو- امینو مشتقات دئ چې په 80°C کې د phthalimid د الکولی محلول څخه د سوډیم هیپوکلوریت سره لاس ته راوړل کیږي. لومړی دالقلی هایدرولایز په واسطه حلقه حلاصیږي او ورپسی د هوفمن(Hofmann) تعامل له مخې انترانیلیک اسید حاصلیږي.



Phthalimid

Anthranilic acid

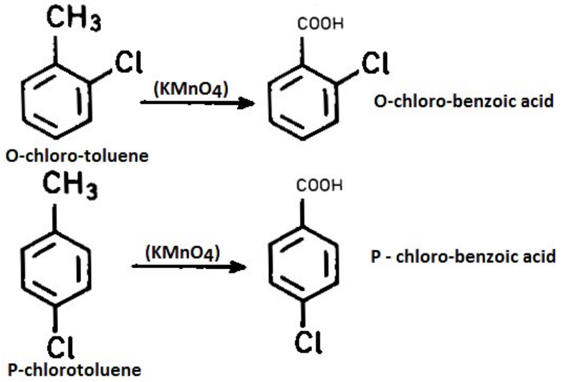
7.3.2.7. هلوجن بنزوئیک اسید: دبنزوئیک اسید د O- کلور، بروم اویا یود مشتقاتو د استحصال لپاره د انترانیلیک اسید څخه چې په اسانی حاصلیږي، کارا خیستل کیږي د مثال په توګه اورتو- یود بنزوئیک اسید د انترانیلیک اسید د دي ازوتیشن او ساندمیر تعامل (Diazotation,Sandmeyer-Reaction) له مخې لاس ته راوړل کیږي.



Anthranilic acid

O - Jodobenzoic acid

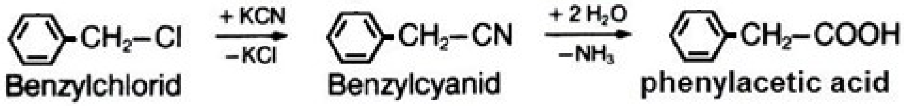
دبنزوئیک اسید د اورتو- اویا پارا- کلور یا بروم مشتقاتو د استحصال یوه بله طریقه داده چې د تولوین د O- اویا p- کلور یا بروم مشتقات د پرمنګنات سره اکسیدیشن کړو د مثال په توګه:



m-chloro-benzoic acid د اساسی مرکب په توګه د بنزوئیک اسید د کلورینیشن څخه د $Fecl_3$ په موجودیت کې لاس ته راځي. د جانبی مرکب په توګه 5.2- او 4.3- دای کلور بنزوئیک اسید حاصلیږي.

3.7. اریل الیفاتیکی مونو کربو کسیلیک اسید: **په دغه سلسله مرکباتو کې د کربوکسیل ګروپ د جانبی ځنځیر سره وصل وي.**

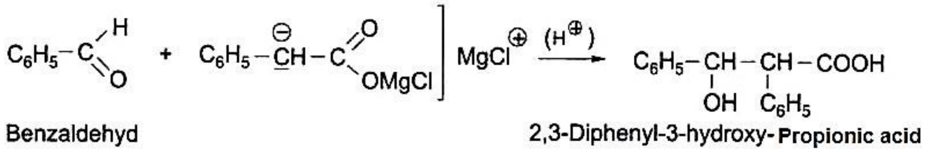
1.3.7. فینیل اسیتک اسید: یوه بی رنګه کرستلی ماده ده چې د ویلی کیدو ټکه یې 78°C دئ، د بنزیل سیانید د هایدرولایز څخه حاصلیږي. بنزیل سیانید د بنزیل کلوراید او پتاشیم سیانید څخه لاس ته راځی.



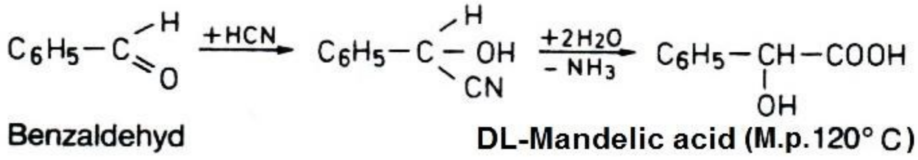
دفینیل اسیتک اسید د الفا هایدروجن تیزابي خاصیت لري او د ګریګنارد مرکب د مثال په توګه د ایزو پروپایل مګنیزیم کلوراید سره په لاندې ډول تعامل کوي.

$$C_6H_5-CH_2-COOH \;+\; 2\,(H_3C)_2CH-MgCl \longrightarrow \left[C_6H_5-CH^{\ominus}-C{\overset{O}{\underset{OMgCl}{}}} \right] MgCl^{\oplus} \;+\; 2\,C_3H_8$$

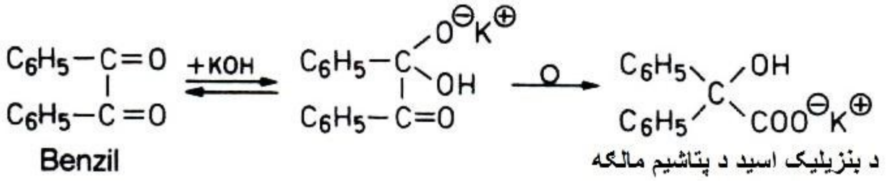
که چيری د پورتني گريگنارد محلول سره الديهايد او يا غير متناظر کيتون يو ځای شي نو تعويضي بيتا- هايدورکسی کربوکسيليک اسيد حاصليږي د مثال په توگه د بنزالديهايد سره 2,3-Diphenyl-3-hydroxy-propionic acid لاس ته راځي چې په دوو Diastereomere فورمو د جدا کيدو وړ دي.(Iwanow-Reaction).



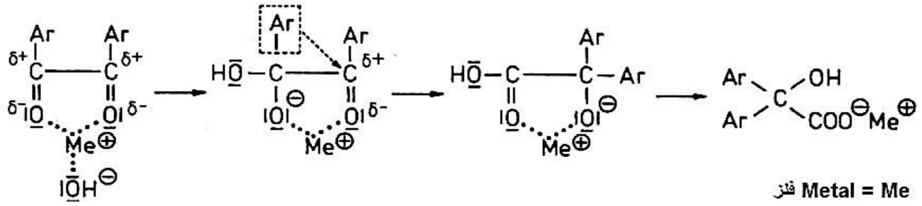
.2.3.7 Mandelic acid (α-Hydroxy-phenylacetic acid): دغه تيزاب د ترخه بادامو د اکسترکشن او د مالگې د تيزابو دنری محلول دايشيدو څخه کشف شول. نوموړی تيزاب يوفعال نوری مرکز لری او په اينانسيومير(Enantiomere) جدا کيدلی شي. په مصنوعي توگه د بنزالديهايد او HCN د تعامل څخه حاصليږي.
لومړی بنزالديهايد د HCN سره په الفا- هايدروکسی نيتريل (سيان هيدرين) بدليږي چې دهغې د تيزابي هايدرولايز څخه DL- Mandelic acid لاس ته راځي.



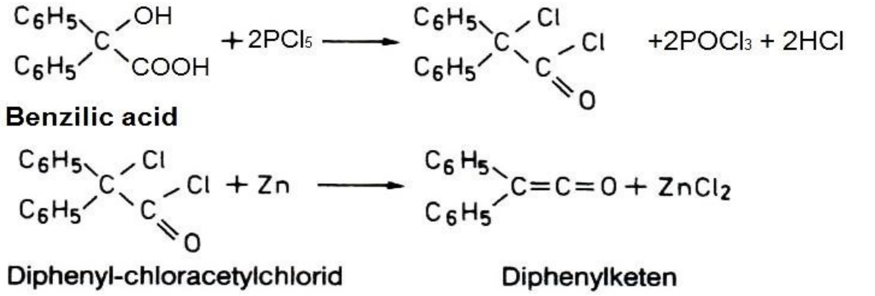
.3.3.7 بنزيليک اسيد **Benzilic acid** :
بنزيليک اسيد (Hydroxy-diphenylacetic acid) په لاندې ډول د Benzilic acid Rearrangement– په واسطه حاصليږي. بنزيل د پتاشيم هايدرواکسايد د اوبلن الکولی محلول سره تودوخه ورکول کيږي چې د هغې په نتيجه کې دبنزيليک اسيد د پتاشيم مالگه حاصليږي چې د تيزابي کولو په واسطه په 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 هايدرواکسايد ايون نکليوفيلي تعامل د هغې سره اسانيږي. په منځنی مرکب کې د اکسيجن اتوم منفي چارج لري چې د I-Effect+ په لرلو سره الکتروني 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).

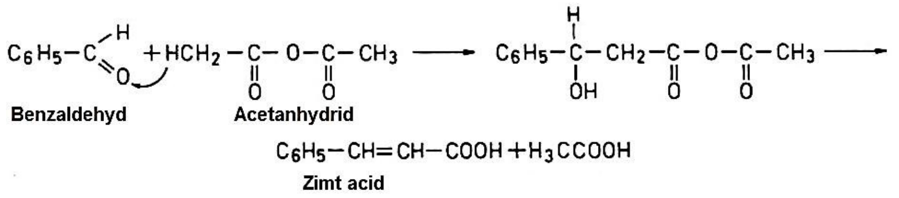


4.7. غير مشبوع اريل اليفاتيکی مونو کربوکسيليک اسيد:

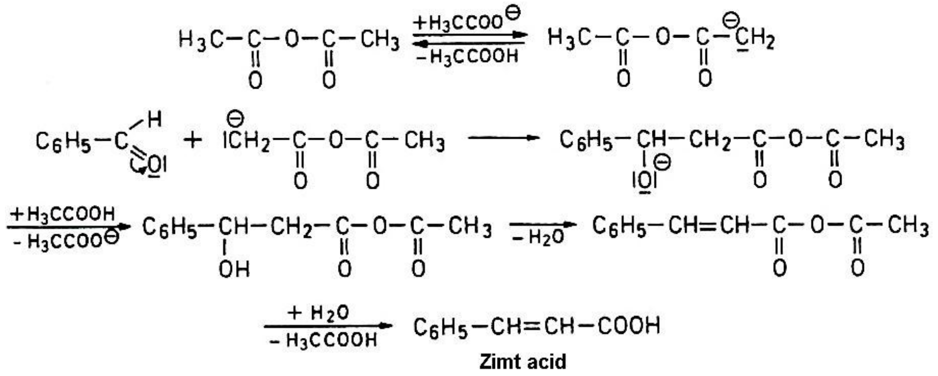
1.4.7 zimt acid (β-Phenylacrylic acid):

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

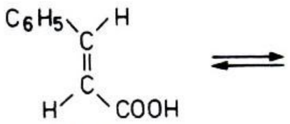
د پرکين سنتيز(Perkin-Synthes): د بنزالديهايد او اسيت انهايدرايد د تعامل څخه ديوی القلی د مثال په توګه د سوديم اسيتات او يا پيريدين په موجوديت کې لومړی د الدول په څير يو منځنی مرکب منځ ته راځي چې د اوبو د جدا کيدو اوهايدرو لايز وروسته په Zimt acid او اسيتک اسيد بدليږي.



دتعامل ميخانکيت دا يسترکند ينزيشن په شان ده. لومړی د اسيت انهايدرايد او سوديم اسيتات څخه دا سيت انهايدرايد 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 ماليکول اوبه جدا کيږي او کنجوګيرت رابطوی سيستم جوړيږي چې دهغې دهايدرولايز څخه ځمټ اسيد او اسيتک اسيد لاس ته راځي.



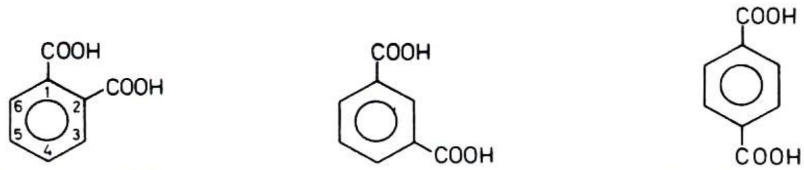
حاصل شوئ څمټ اسید د E) –configuration) لري چې د UV وړانګې ورکولو سره د هغې یوه برخه په Z)-configuration) اوړي. د دواړو تیزابو ترمنځ کیمیاوي تعادل منځ ته راځي.



Zimt acid (E) (trans) (M.p.135 °C) — Allozimt acid (Z) (Cis) (M.p.68 °C)

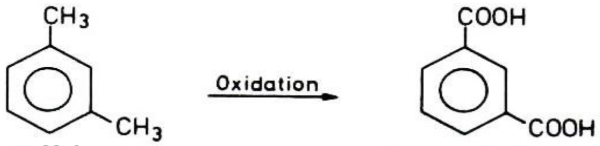
5.7. اروماتیکي دای کربوکسیلیک اسید:

دبنزین څخه د دای کربوکسیلیک اسید درې موقعیتی ایزومیری مشتق کیږي:



Phthalic acid — Isophthalic — Terephthalic acid

په تخنیک کې فتالیک اسید او تیری فتالیک اسید د اهمیت وړ دي. په عمومي توګه بنزین داي کربوکسیلیک اسید د اړوند دای الکایل بنزین د اکسید یشن څخه حاصلیږي د مثال په ډول:

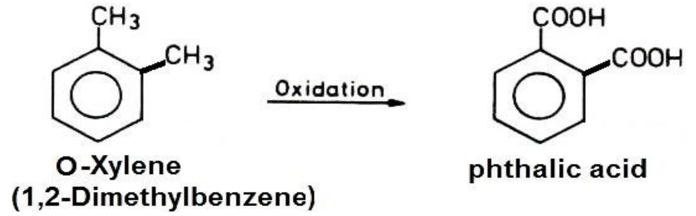


m-Xylene (1,3-Dimethylbenzene) — Isophthalic acid

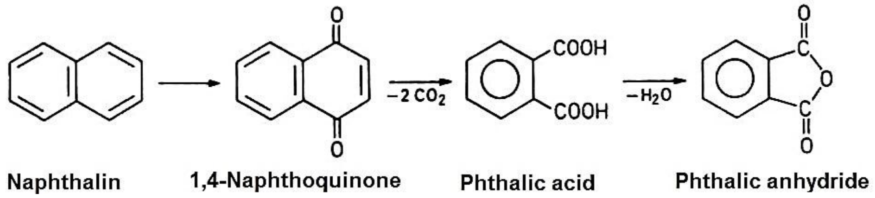
1.5.7. فتالیک اسید **(Phthalic acid) :**

فتالیک اسید(Benzene-o-dicarboxylic acid) په لاندې توګه استحصالیږي.

a) د O-xylene د اکسید یشن څخه:

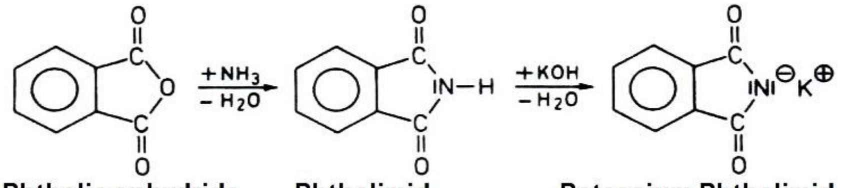


b) دنفتالين د اکسيديشن څخه د هوا د اکسيجن په واسطه د تودخې په 380-450°C او د Vanadin (v) oxid کتلست په موجوديت کې:



دنفتالين څخه لومړی 1,4-Naphthoquinone او فتاليک اسيد منځ ته راځي چې د هغې څخه فتاليک اسيد انهايدرايد حاصليږي. که فتاليک اسيد انهايدرايد 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 انهايدرايد حاصليږي چې دستنو په شان کرستل لري او د ويلی کيدو ټکه يې 131°C ده. فتاليک اسيد انهايدرايد 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 انهايدرايد 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 هايدرواکسايد د الکولی محلول سره پتاشيم فتال ايميد حاصليږي.

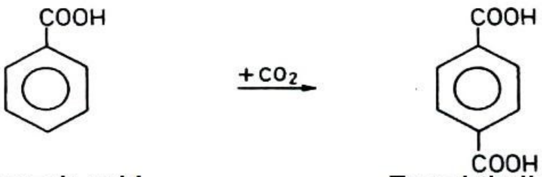


2.5.7. تيری فتاليک اسيد **(Terephthalic acid) :**

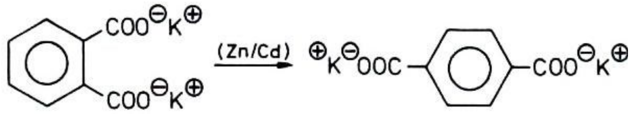
تيری فتاليک اسيد (Benzene-p-dicarboxylic acid) په لاندې ډول حاصليږي:

a) د p-xylene داکسيديشن څخه.

b) د بنزوئيک اسيد د کربوکسيليشن څخه: د Kolbe-schmitt د پرنسيپ له مخې د بنزوئيک اسيد د کربوکسيليشن څخه د تودوخې په 340°C او 300 bar فشار کې د پتاشيم هايدروجن کربونات په موجوديت کې تيری فتاليک اسيد حاصليږي (محاصله ٪60).



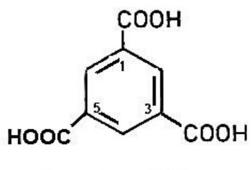
c) ددای پتاشيم فتالات (Dipotassium phthalate) د تودوخې ايزوميريزيشن څخه په 20 bar فشار او 400°C کې، دساتونکې ګاز کاربن دای اکسايد او Zn/cd په موجوديت کې (محاصله ٪95).



تیری فتالیک اسید د بی رنګه ستنو په څیر کرستل جوړوی، نږدې 300°C کې سوبلیمیشن کیږي. په اوبو او عضوی محللو کې په سختۍ حلیږي او کوم انهایدراید نه جوړوي.

6.7. بنزین تری کربوکسیلیک اسید:

دبنزین تري کربوکسیلیک اسید دری ایزومیر په لاندې ډول دي:

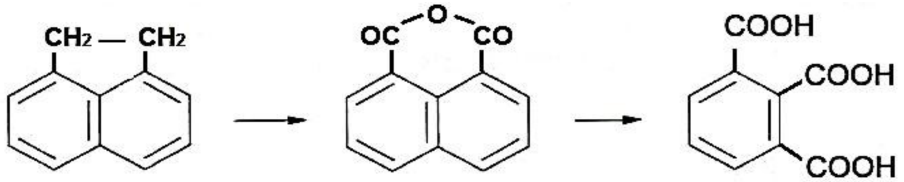


Benzene-1,2,3 - tricarboxylic acid
M.p. 190-197 °C تجزیه
Anhydrid, M.p. 196 °C
Trimethylester, M.p.102 °C

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

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

د 3.2.1- او 4.2.1.- تیزابونه چې غیر متناظر ساختمان لري په اوبو کې په اسانۍ حلیږي او د تودوخې په واسطه انهایدراید جوړوی، د تودوخې په یوه ټاکلی نقطه کې نه ویلی کیږي بلکه دسانتی ګراد د څو درجو ترمنځ دویلی کیدو سره سم تجزیه کیږي. 3-.2.1- ایزومیر (Benzene-1,2,3-tricarboxylic acid). د Acenaphthen دتدریجی اکسیدیشن څخه حاصلیږي. Benzene-1,2,4-tricarboxylic acid او Benzene-1,3,5-tricarbocylic acid د پرمنګنات اکسیدیشن په واسطه د مربوط تری میتایل بنزین Pseudocumene او Mesitylene څخه لاس ته راوړل کیږي.



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 او بل 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 تړلی 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 يوګروپ 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، د استحصال يوه طريقه يې وليکئ؟
3. د دي 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 د استحصال 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 ساليسليک اسيد(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) پراساس Zimt acid څنګه لاس ته راځي د هغې د E- او Z-configuration وليکئ.
14. د بنزين دای کربوکسيليک دری موقعيتی ايزوميروليکی؟
15. د فتاليک اسيد او ايزو فتاليک اسيد د استحصال يوه طريقه وليکئ؟
16. د بنزين تری کربوکسيليک ايزومير رسم کړئ؟

اتم فصل

د اروماتیکي نیترو مرکباتو ارجاعی محصول

8. سریزه :

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.

Nitrobenzene   Nitrosobenzene   N-Phenyl-hydroxylamine   Aniline

که چیرې ارجاع په حنثی او یا ضعیف تیزابي محلول کې ترسره شی نو N-phenyl-hydroxylamine حاصلیږي. په القلی محلول کې هیدرازو بنزین (C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 , Hydrazobenzene) 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.

$$4\,C_6H_5{-}NO_2 + 9\,Fe + 4\,H_2O \xrightarrow{(HCl)} 4\,C_6H_5{-}NH_2 + 3\,Fe_3O_4$$

Aniline

د ارجاع څخه وروسته محلول دکلسیم اکساید په واسطه حنثی کیږی او انیلین د اوبو د بخار په واسطه جداکیږي. په اخیرو وختو کې انیلین د نیترو بنزین د کتلستی هایدروجنیشن څخه هم حاصلیږي.

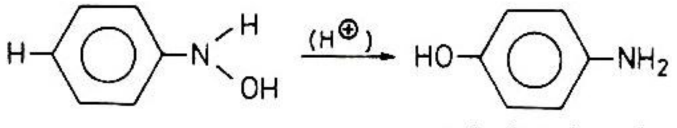
$$C_6H_5-NO_2 \xrightarrow[-2\,H_2O]{+6\,H(Cu)} C_6H_5-NH_2 \qquad \Delta H = -493\ kJ/Mol$$

2.8. ارجاع کول په حنثی او یا ضعیف تیزابي محلول کې:

N- فینیل هایدروکسیل امین د نیترو بنزین د ارجاع منځنی محصول دئ چې د جست د وړو زراتو په واسطه د امونیم کلوراید په اوبلن محلول کې د نیترو بنزین دارجاع څخه لاس ته راوړل کیږي.

$$\underset{\text{Nitrobenzene}}{C_6H_5-NO_2} + 4\,H \rightarrow \underset{\text{N-Phenyl-hydroxylamin}}{C_6H_5-NHOH} + H_2O$$

N- فینیل هایدروکسیل امین بی رنګه، دستنی په شان کرستلونه جوړوی، دویلی کیدو ټکه یې 83°C دئ، په اوبو، ایتانولو او ایترو کې حلیږي او حنثی اثر لري. په قوی منرالی تیزابي محلول کې N- فینیل هایدروکسیل امین په پارا- امینو فینول بدلیږي.

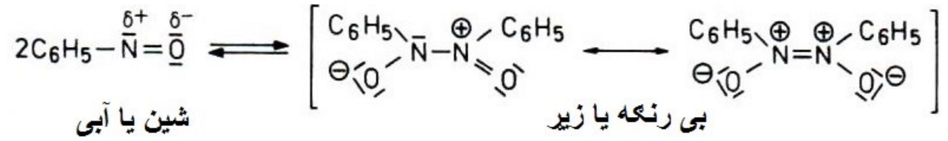


p-Aminophenol

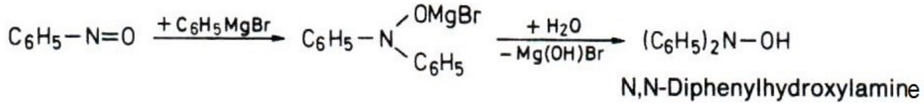
3.8. نیتروزو بنزین **(Nitrosobenzene)**: نیتروزو بنزین د نیترو بنزین د ارجاع څخه نشی جدا کیدلی، دا ځکه چې دهغې ارجاع کول نوره هم مخ په وړاندې ځي. له همدی کبله نیتروزو بنزین په ښه توګه د N-phenyl-hydroxylamine د اکسیدیشن څخه د پتاشیم دای کرومات او ګوګړو تیزابو سره د تودوخې په 0°C کې لاس ته راوړل کیږي.

$$\underset{\text{N-Phenyl-hydroxylamine}}{C_6H_5-NHOH} \xrightarrow[-H_2O]{[O]} \underset{\text{Nitrosobenzene}}{C_6H_5-N=O}$$

نیتروزو بنزین بی رنګه کرستلونه جوړوي چې دویلی کیدو ټکه یې 68°C ده. نیتروزو بنزین د حلیدو، ویلی کیدو او بخار کیدو په واسطه شین رنګ نیسي. په بی رنګه جامد حالت کې دبی مالیکولار (bimolecular)، $(C_6H_5NO)_2$ په شکل وجود لري. دنیتروزو بنزین په دي میر (dimer) فورم کې د اکس وړانګې د ساختماني انالیز (رادیوګرافی) په کمک سره د N-N اړیکه ثبوت شوی ده چې لاندې میزومیری ساختمانونه نیولی شي.

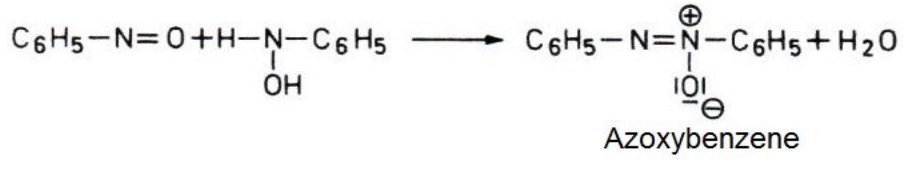


د نیتروزو بنزین او فینیل مګنیزیم برومايد د تعامل څخه N,N- دای فینیل هایدروکسیل امین حاصلیږي چې د سانتی ګراد په 60^0 کې ویلی کیږي.

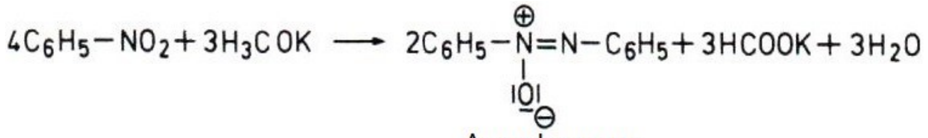


1.3.8. ارجاع کول په القلی محلول کې:

د اروماتیکي نیترو مرکباتو دارجاع څخه په القلی محلول کې زیاتره د هغې مربوط هیدرازو مرکبات لاس ته راځي. لیکن د نیترو بنزین د ارجاعی محصولاتو نیتروزو بنزین او فینیل هایدروکسیل امین د تعامل څخه ازوکسي بنزین(Azoxybenzene) حاصلیږي.

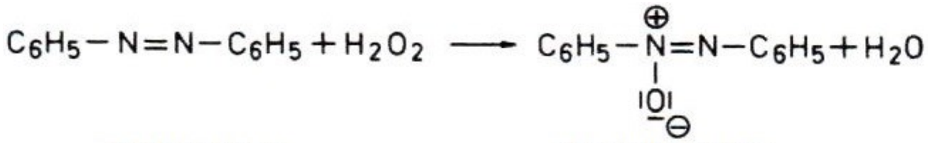


4.8. د ازوکسی **(Azoxy-)** مرکبات: که نیترو بنزین ته د پتاشیم هایدرو اکساید د میتانول محلول سره تودوخه ورکړل شی نو Azoxybenzene حاصلیږي او میتانول په فورمیک اسید (دمیږی تیزاب) باندې اکسیدی کیږي.



Azoxybenzene

همدارنګه ازوکسی بنزين د ازوبنزين داکسيديشن څخه دهايدروجن پر اکسيد په واسطه د سرکی تيزابو په محلول کې لاس ته راوړل کيږي.



Azobenzene Azoxybenzene

کله چې انګيلی (Angele) په 1906 کې پورتنۍ تعامل په p-Bromazobenzene باندې اجرا کړ، نو هغه د ازوکسي مرکباتو دوه ايزوميرجدا کړل چې په هغې کې د اکسيجن اتوم د سيمی پولار (Semipolar) اړيکې په واسطه د يوه او يا د بل نايتروجن سره تړلی ده.

پدې توګه د غير متناظر ازو مرکباتو د اکسيديشن څخه د H_2O_2 په واسطه هميشه دازوکسی مرکباتو دوه ساختمانی ايزوميرحاصليږي.

ازوکسی بنزين پيکه زيړ (زيړبحون) کرستلونه جوړوی، د ويلی کيدو ټکه يې 36°C ده.

د C=C دوه ګونې اړيکی د cis-trans ايزوميری او يا د C=N دوه ګونې اړيکې د Z-E ايزوميری ته ورته د N=N دوه ګونې اړيکی فضايې ايزوميری پيدا کيږي. په 1909 کال کې رايزرت (Reissert) د Azoxybenzene دوه ايزوميرجدا کړل، د ويلی کيدو ټکی يې 36°C او 84°C دي چې وروسته د UV شپکتروسکوپی او ديپول مومنت د اندازه کولو په

واسطه ثبوت شول. دواړه فضايي ایزومیر د یوه او بل سره په کیمیاوی تعادل کې دی، لیکن د(Z) فورم یې زیات ثابت دئ.

(z) یا trans-Form(M.P.36 °C) — دیپول مومنت $\mu = 5{,}67 \cdot 10^{-30}$ Cm

(E) یا cis-Form(M.P.84°C) — $\mu = 15{,}58 \cdot 10^{-30}$ Cm

Azoxybenzene

5.8. دازو **(Azo)** مرکبات:

د ازو په مرکباتو کې د Azo ګروپ -N=N- دواړه طرفه د الکایل او یا اریل ګروپو سره تړلی وي. د اروماتیکي ازومرکباتو ساده نماینده ازوبنزین ده چې د Azo رنګه موادو اساسی ماده شمیرل کیږي.

ازوبنزین کیدای شی چې د نیتروبنزین د ارجاع کیدو په جریان کې د منځني مرکب په توګه منځ ته راشی، د مثال په توګه د هیدرازو بنزین د اکسیدیشن څخه د پاتی شوی (اضافی) مقدار نیترو بنزین په واسطه.

$$\underset{\text{Hydrazobenzene}}{C_6H_5-NH-NH-C_6H_5} + C_6H_5NO_2 \rightarrow \underset{\text{Azobenzene}}{C_6H_5-N=N-C_6H_5} + C_6H_5NO + H_2O$$

1.5.8. دازو بنزین داستحصال طریقی:

a) دنیترو بنزین د ریدکشن (ارجاع) څخه د سوډیم امالګم اویا د لیتیم الومینیم هایدرید په واسطه:

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

b) دهیدرازو بنزین د اکسیدیشن څخه د سوډیم هیپو برومیت په واسطه.

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

c) داسیتک اسید په تیزابي محلول کې دنیتروزو بنزین او انیلین د کندینزیشن 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 پاڼو په شان کرستل کیږي، د ویلی کیدو ټکه یې 68°C ده او د سانتي ګراد په 293^0 کې ایشیږي. په اوبو کې ډیر لږ، لیکن په عضوی محللو کې په اسانی حلیږي. د ازوکسی بنزین په شان ازو بنزین هم د Z-E– ایزومیری لري. د UV– وړانګې په واسطه د (E) ثابت فورم د (Z) په فورم اوړي.

Azobenzene

2.5.8. دازو 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 >C=O, -N=C<, >C=C<, -N=O او دغسې نورو په داخلیدو سره او په 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. د دې 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.

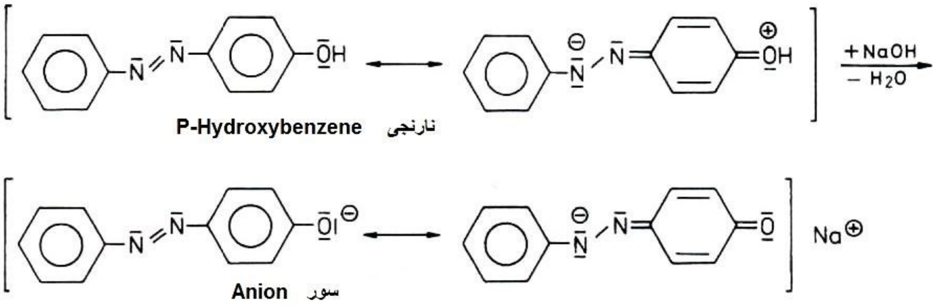
هغه اتوم ګروپونه چې د نور دیوی مشخصی برخی په جذب باندې قاطع اثر لري د کروموفور Chromophore (یونانی-Chroma رنګ) په نامه یادیږی. یو خاص او ځانګړې د

کرومو فور ګروپ د ازوګروپ Azogruppe ، -N=N- دئ چې د ازورنګه موادو د رنګ سبب ګرځي، د کروموفور ګروپونه ديوی مادي د رنګ سبب ګرځي ليکن دغه ګروپونه د رنګه موادو په کرکتر اثر نلري، د مثال په توګه ازوبنزين چې دازورنګه موادو اساسی مرکب دئ، رنګه دئ مګر کومه رنګه ماده نده.
يوه رنګه ماده ددې قابليت لری چې نوره مواد د مثال په ډول طبيعی تارونه لکه پنبه، وړی (پشم)، وريښمن اويا دسلولوز يا مصنوعی کيمياوی 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 داخليدو سره د رنګه ماليکولو د اروماتيکي برخی ته ترسره کيږی. د مهمو اوکزوکرومو ګروپو له جملی څخه لاندې الکترون ورکوونکی ګروپونه شيمرل کيږی.

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

پدې ترتيب درنګه ازوبنزين څخه ډيرساده د ازو رنګه مواد د مثال په ډول P-Aminobenzene (زيړانيلين)، P-Hydroxybenene جوړيږي. داچې د اروماتيکي هستی هايدروجن د NH_2– اويا OH– ګروپ په واسطه عوض شوی ده، په عمومې ډول د قلوی او تيزابي ازورنګه موادو ترمنځ توپير کيږي. زياتره د ازورنګه موادو د تيزابي کرکتر اساس دسلفونيل Sulfonyl او يا کاربوکسيل Corboxyl ګروپونه دي چې اروماتيکي هستی ته داخل شي. دغه ګروپونه الکترونونه دځان خواته کش کوي يعنې الکترونونه رانيسي او د اکسيپتور Aczeptorgruppen په نامه يادېږی. داوکزوکروم auxochrom ګروپونه د دې ترڅنګ چې رنګه ماده او تارونه سره تړی يعنې وصل کوی، د رنګ د تيزوالی سبب هم ګرځی. دغه ايفکت د باتو کرومين ايفکت Bathochromen-Effects په نامه ياديږي او د هغې قوت د اوکزوکرومو ګروپو په الکترون ورکوونکی اثر پوری اړه لري. که چېری د NH_2– د ګروپ هايدروجن د مثال په توګه دالکايل Alkyl اويا اريل Aryl ګروپو په واسطه عوض شی نو د رنګ تيزوالی منځ ته راځي.
ددې پر خلاف ځينی نوری معوضی د بنزين په هسته کې د مثال په ډول د الکايل معوضه د ازو په رنګه موادو کې د هيپسو کرومين ايفکت hypsochromen effect سبب ګرځی، دا پدې معنی چې د جذب maxima د لنډ طول موج خواته ښويول کيږی.

د رنګه موادو په یوه مهم ګروپ کې د الکترونو انتقال د دوناتور Donator ګروپ څخه د اکسیپټور Aczeptor ګروپ خواته ترسره کیږی (Donator-Aczeptor-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 دد ې پر خلاف د هغې د القلی مالګه سور رنګ لري. د انیون د تیز رنګ علت دا دئ 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 دالقلی 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 دسوډیم امالګم په واسطه په ازوبنزین او وروسته د جست د زراتو سره په هیدرازو بنزین ارجاع کیږي.

b) د ازوکسی بنزین (Azoxybenzene) د ارجاع کولو څخه:

$$C_6H_5-\overset{\oplus}{N}(\underset{\ominus}{\bar{O}})=N-C_6H_5+4H \longrightarrow C_6H_5-NH-NH-C_6H_5+H_2O$$

Hydrazobenzene

هيدرازو بنزين دبى رنګه تختو په شان کرستل کيږي چې د ويلى کيدو ټکه يې 131°C ده. په هوا کې يې خارجى 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.

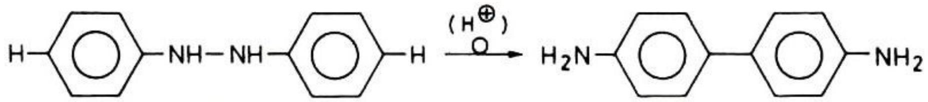
$$2\,C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5+2\,C_6H_5-NH_2$$

Azobenzene Aniline

دهيدرازو ګروپ ددې هايدروجنيشن څخه ازاد شوى هايدروجنونه سمدستي د هيدرازو بنزين دوهمى ماليکول د انيلين په دوو ماليکولو باندې جدا کوي.

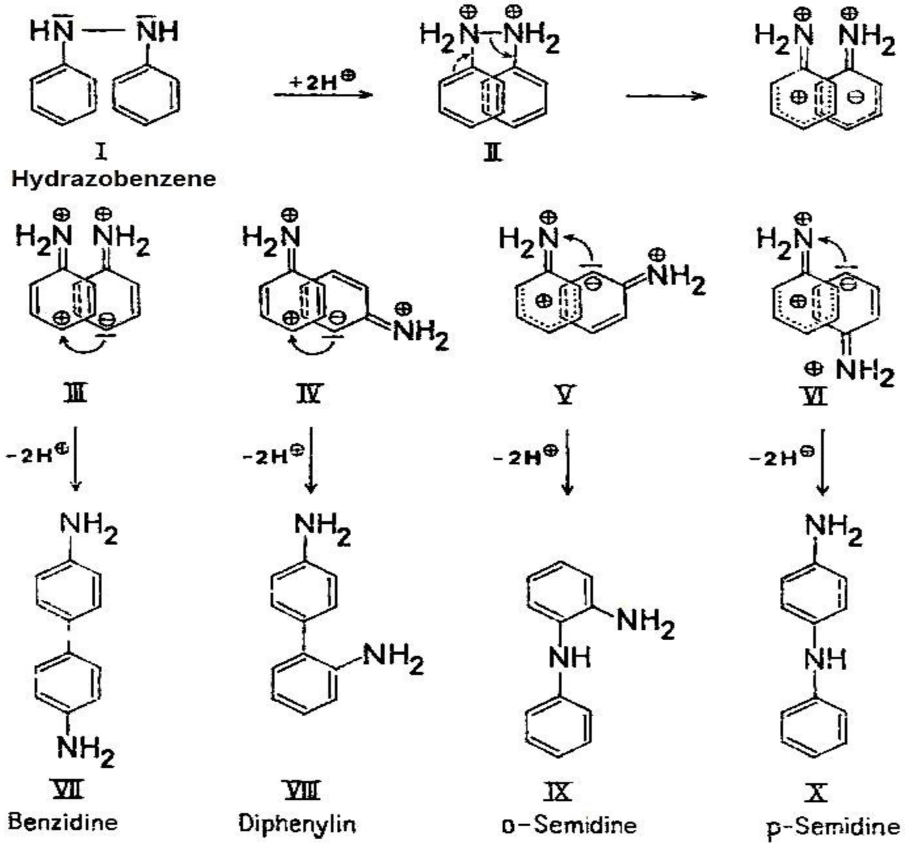
2.6.8. د بنزيدين ريارينجمينت **(Benzidin-Rearrangement) :**

دهيدرازو بنزين ډير مهم تعامل د بنزيدين ريارينجمنت ده چې په تيزابي محلول کې په Benzidine (4,4′-Biphenyldiamin يا 4,4′- Diamino-biphenyl) اوړي (20).



Hydrazobenzene Benzidine

دهيدرازو بنزين څخه د قوى منرالى تيزابو په موجوديت کې اساسى مرکب بنزيدين او دجانبى مرکب په توګه لږ مقدار Diphenylin حاصليږي. که چيرى د هيدازو بنزين د پارا(p) يو موقعيت د يوى بقيى په واسطه ډک (نيولى) 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 شوى وي نو يوائې O-semidine حاصليږي.



7.8. لـنـډيـز:

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 خنثی او يا ضعيف

تيزابي محلول کې تر سره شی نو N- phenyl-hydroxylamine حاصلیږي. په القلی محلول کې هيدرازو بنزين (C_6H_5-NH-NH-C_6H_5,Hydrazobenzene) 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 د نايتروبنزين 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 د استحصال 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

اروماتـيكي امـين

9. سريـزه :

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

اولی امين

$C_6H_5-NH_2$

Aniline

دوهمی امين

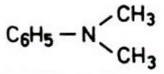
$C_6H_5-NH-CH_3$

N-Methylaniline
Monomethylaniline

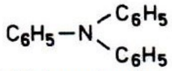
$C_6H_5-NH-C_6H_5$

Diphenylamine

دريمی امين

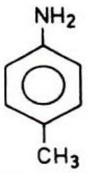


N,N-Dimethylaniline
Dimethylaniline

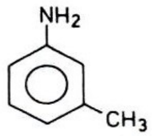


Triphenylamine

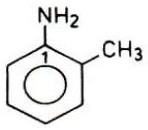
دتولويدين (Toluidin) دری ساختمانی ايزوميری په لاندې ډول دي:



P-Toluidine
(M.P. 44 °C)

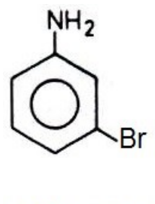


m-Toluidine
(B.P. 203 °C)



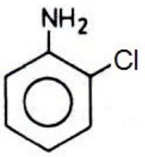
O-Toluidine
(B.P. 200 °C)

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



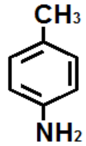
m-Bromoaniline

P-Nitroaniline

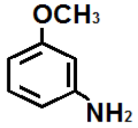


2.Chloroaniline

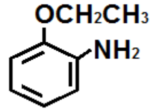
یو شمیر اروماتیکي امین معمولی نومونه لري چې د IUPAC له خوا هم قبول شوی دي ځینی غوره مثالونه یې دا دي:



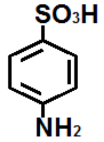
P-Toluidine
P-Aminotoluene



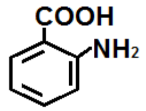
m-Anisidine
m-Methoxyaniline



O-Phenetidine
O-Ethoxyaniline



Sulfanilic acid
P-Aminobenzenesulfonic acid



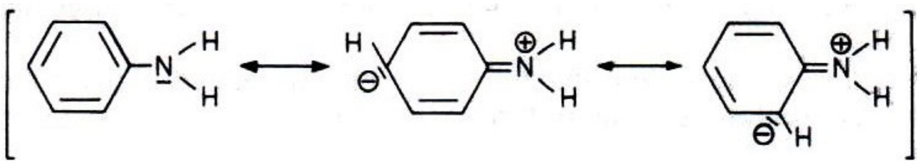
Anthranilic acid
O-Aminobenzoic acid

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 د Indigos (anil: پرتګالی) د جدا شوی محصول په توګه دوباره کشف کړ او د هغې نوم یې Anilin کیښود.
انیلین په تیزابي چاپریال کې د نایترو بنزین دارجاع څخه حاصلیږي او په اوسنی وخت کې په تخنیک کې د فینول د Ammonolyse څخه لاس ته راوړل کیږي.

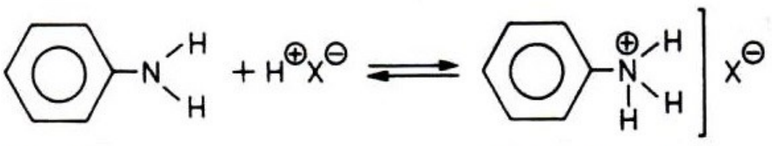
2.1.9. د انیلین خواص: تازه تقطیر شوی انیلین بی رنګه، بدبوی تیل دي، د ایشیدو ټکه یې (B.p 184°C) دئ. انیلین په هوا کې د Autoxidation په نتیجه کې په ډیره چټکۍ نصواری رنګ نیسي. په اوبو کې نږدې غیر منحل دي، لیکن د اوبو د بخار په واسطه الوزی (فرارکوي). د انیلین بخار ذهري اثر لري او دسرخرخي (ګنګستوب) سبب ګرځي.
د فینول د OH– ګروپ په شان د انیلین د امینو ګروپ هم مثبت میزومیری ایفکت (+M-Effect) لری، دا ځکه چې د نایتروجن اتوم ناپیلی جوړه الکترونونه د اروماتیکي رابطوی سیستم په میزومیری کې شریک کیږي:



د انیلین د سرحدی فورمولو څخه څرګندیږي چې د نایتروجن ناپیلی جوړه الکترونونه چې دمالګې د جوړیدو لپاره ضروري دي، د الیفاتیکی امینو پرخلاف د پروتون د رانیولو (نصب) لپاره په بشپړ توګه وجود نلری، ځکه چې دبنزین حلقې په میزومیری کې برخه لري. دا ددې سبب ګرځي چې اولي اروماتیکي امین کم قلویت لري د مثال په توګه دلتمس سور کاغذ د انیلین د اوبلن محلول په واسطه آبی رنګ نه نیسي. د انیلین او د هغې د N-methyl مشتقاتو د pka قیمتونه په لاندې ډول دي:

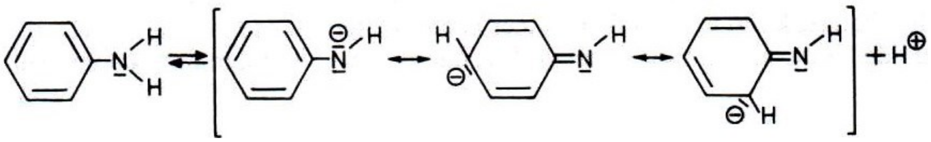
	Anilin	N-Methylanilin	N,N-Dimethylanilin
	$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5-NH-CH_3$	$C_6H_5-N(CH_3)_2$
pK_a	4,63	4,85	5,15

انیلین د قوی معدنې تیزابو سره مالګې جوړوي چې په اوبلن محلول کې په زیاته پیمانه جدا کیږي.



Anilin		Anilinium-Salt

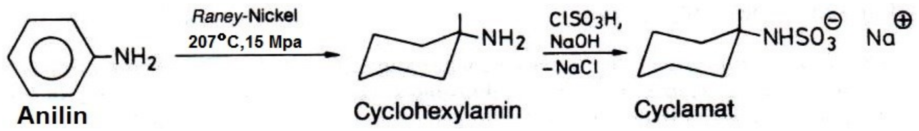
له بلې خوا فینول ته ورته په انیلین کې هم د phenyl ګروپ تیزابي اثر د امینو پر ګروپ لري.



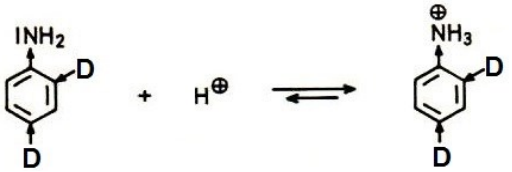
دپورتنیو میزومیری فورمولو څخه څرګندیږی چې القلی فلزات د انیلین سره ثابت مرکبات جوړوي

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

د انیلین د کتلستي هایدروجنیشن څخه Cyclohexylamin حاصلیږي چې د هغې دسلفونیشن څخه د Chlorsulfonic acid په واسطه د سوډیم هایدرو اکساید په موجودیت کې د cyclohexylsulfamidic acid (cyclamate) دسوډیم مالګه جوړیږي. دغه مالګه د ګوړې (ګر ، قند سیاه) څخه نږدې 35 چنده زیات خوږوالی لری او د خوږ لتګی (شیرنی) په توګه استعمالیږی په خیوانی تجاربو کې په ثبوت رسیدلي چې د Cyclamat زیات مقدار د سرطان دناروغي سبب ګرځي، له همدې امله په USA کې د دې مالګې خوړل منع دي.

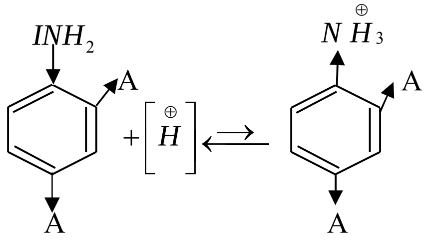


3.1.9. د معوضو اثر د اروماتیکي امین پر قلویت: **د یوه** اروماتیکي امین قلویت په همغه اندازه زیات دئ، هر څومره چې د الکترونو جوړي د امین پر نایتروجن زیاتي وي (لوکالیزیرت وي). الکترون ورکوونکې (Donor) معوضي D د اورتو -O او پارا -P په موقعیتو کې د M- Effect+ په واسطه الکتروني کثافت د بنزین حلقه کې زیاتوي او د اروماتیکي امین د زیات قلویت سبب ګرځي. - ,Alkyl), $-OCH_3$, OH یا (R-H $-NR_2$ الکترون ورکوونکی (Donor) معوضي دي. د CH_3 الکترون ورکوونکې اثر کم دئ.



$D = -OH, -OCH_3, -NR_2, -CH_3$

له بلی خوا الکترون رانیوونکي (Aczeptor) معوضی (A) چې د منفي میزومیری ایفکت (-M-Effect) په واسطه الکتروني کثافت په بنزین حلقه او د نایتروجن پر اتوم باندې کموی، د انیلین د قلویت د ضعیفیدو سبب ګرځي. -COR,-COOR,-COOH,-NO_2 او CN– الکترون رانیوونکې معوضي دي. له همدې سببه 4-Nitroanilin د Anilin په پرتله ضعیف قلوی خاصیت لري.



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

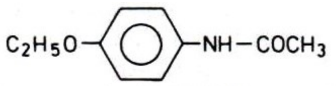
4.1.9. د انیلین مشتقات: **د لاندې تعاملاتو په واسطه د انیلین مختلف مشتقات حاصلیږي.**

5.1.9. اسیت انیلید **(Acetanilid): اسیت انیلید دانیلن د ګرمولو څخه د اسیت انهایدراید ، استیل کلوراید او یا خالصو اسیتک اسید سره لاس ته راوړل کیږي. د اسیت انیلید د ویلی کیدو ټکه 115°C دئ.**

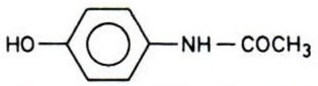
$$C_6H_5-NH_2 + (H_3CCO)_2O \rightarrow C_6H_5-NH-COCH_3 + H_3CCOOH$$

Acetanilid

p-Ethoxyacetanilid (INN:phenacetin) د درد ورکوونکې درمل په توګه استعمالیږي. په زیاته پیمانه دغه درمل د p-Hydroxyacetanilid (paracetamol) په واسطه عوض شو چې له هغې څخه د درد د منځه وړلو لپاره ګټه اخیستل کیږي.



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



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

6.1.9. فینیل ایزو نیتریل (phenylisonitril): اولي اروماتیکي امین د الیفاتیکی امینو په شان د کلورو فورم او الکولی پتاشیم هایدرو اکساید سره د ایزو نیتریل مرکبات جوړوي چې ډیر ناوړه بوی لري د مثال په توګه:

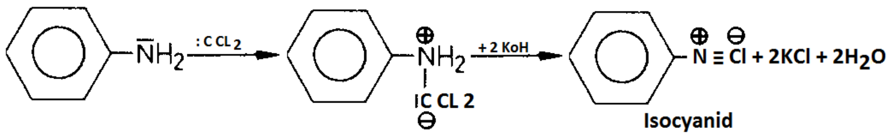
$$C_6H_5-\bar{N}H_2 + CHCl_3 + 3\,KOH \rightarrow C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}| + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

Phenylisocyanat (B.p.166 °C)

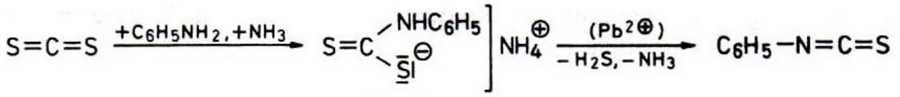
د تعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ: لومړی د کلوروفورم او پتاشیم هایدرواکساید څخه ډیر فعال Dichlormethylen (Dichlorcarben) منځ ته راځي، چې د اروماتیکي امین د نایتروجن پر ناپیلی جوړه الکترونو نصب کیږی او د Betain ساختمان جوړیږي. حاصل شوئ Betain د پتاشیم هایدرو اکساید سره د دوو مالیکولو HCL جدا کیدو وروسته په ایزوسیانید (Isocyanid) اوړي.

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

Dichlorcarben



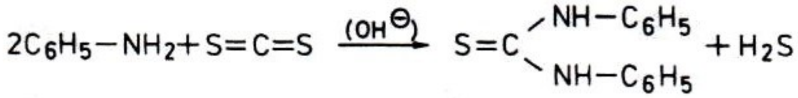
7.1.9. فينيل ايزوتيو سيانات (phenylisothiocyanat): د اليفاتيکي امينو په څير انيلين هم د کاربن دای سلفيد سره په يخنۍ او د امونيا په موجوديت کې تعامل کوي او Ammonium-N-phenyl-dithiocarbamat جوړيږي. د دغه مرکب څخه د سرپ pb (II) مالګو په واسطه د H_2S جدا کيدو وروسته phenylisothiocyanat حاصليږي.



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.

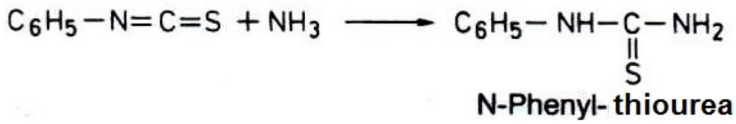


N,N′-Diphenyl-thiourea

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

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

د فینیل ایزو تیوسیانات او امونیا د تعامل څخه N-phenyl-thiourea چې د ویلی کیدو ټکه یې 154°C دئ جوړیږي.

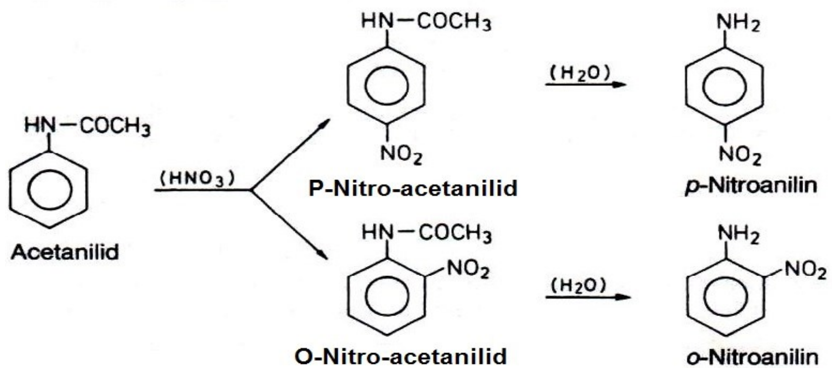


2.9. د انیلین تعویضي مرکبات:

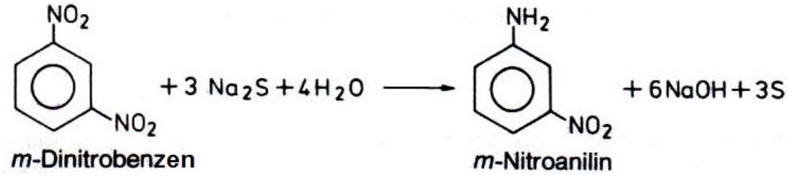
په انیلین کې د امینو ګروپ ته د پارا (P-) او اورتو (O-) په موقعیت کې واقع هایدروجنونه په اسانۍ عوض کیدلی شي. د انیلین هلوجنیشن کې دانیلین د 4،2 او 6 موقعیتو هایدروجنونه د هلوجن په واسطه عوض کیږي او د انیلین تعویضي مرکبات لاس ته راځي.

1.2.9. نیترو انیلین **(Nitroanilin)**: نیتروانیلین دري ساختماني ایزومیری لري او په تخنیک کې د ازو (Azo) رنګه موادو د استحصال لپاره ورڅخه ګټه اخیستل کیږي.

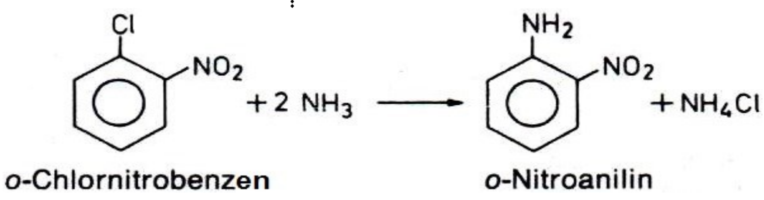
استحصال: داروماتیکی امین د نایتریشن ترڅنګ د ټینګو ښوری تیزابو په واسطه زیاتره د امین ګروپ هم اکسیدیشن کیږي. له همدې سببه ضروري ده مخکې لدې چې نایتریشن اجرا شی دامینو ګروپ دیوه ساتونکې ګروپ(protecting-group) په واسطه وساتل شي، ترڅو د نایتریشن په وخت کې اکسیدی نشی. دا کار په اسانۍ د اسایلیشن په واسطه ترسره کیږي چې دهغې څخه اسیت انیلید حاصلیږي.
داسیت انیلید د نایتریشن څخه داساسی مرکب په توګه(P-Nitroacetanilid(90% او لږ مقدار O-Nitroacetanilid لاس ته راځي. وروسته له دې چې دواړه مرکبات جدا شول، د اسیتایل ګروپ د القلی هایدرولایز په واسطه جدا کیږي.



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 شي نو اورتو -O او p-Nitroanilin لاس ته راځي، دمثال په توګه:

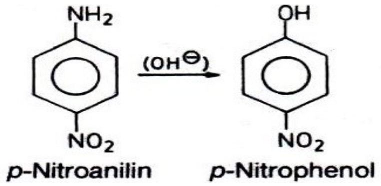


خـو اص: دنیترو انیلین قلوی خاصیت دانیلین په پرتله ضعیف دئ او په زیات مقدار تیزابو کې د مالګې په جوړولو سره حلیږي. د دری واړو نیترو انیلین ضعیف قلوی خاصیت د دوی دلاندې pka قیمتو څخه په ښه توګه څرګندیږي.

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

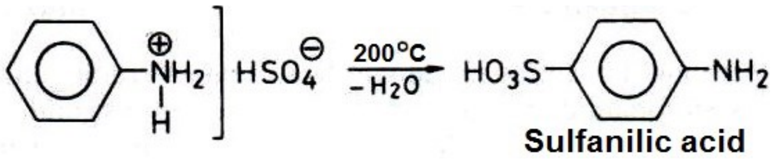
O- نیترو انیلین زیړ رنګې پاڼې ډوله کرستلونه جوړوي، دویلی کیدو ټکه یې 71°C دئ، د m– نیتروانیلین زیړ ستنې ډوله کرستلونه دسانتی ګراد په 114° درجو کې ویلی کیږی او P- نیترو انیلین روښان زیړرنګې ستنې ډوله کرستل کیږي او د ویلی کیدو ټکه ئې148°C دئ. د نیترو انیلین مالګې بی رنګه دي.

دانیلین پرخلاف د O-Nitroanilin او P-Nitroanilin د امین ګروپ دالقلی سره د تودوخې په واسطه دهایدروکسی (OH) په ګروپ عوض کیدلی شي. لاکن دغه تعامل د-m Nitroanilin سره نشی اجرا کیدلی. دمثال په توګه.



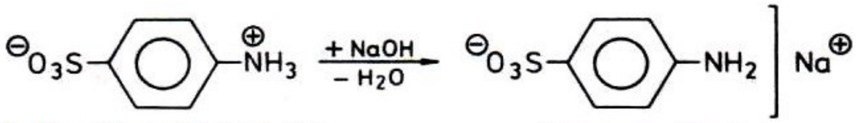
2.2.9. انیلین سلفونیک اسید **(Anilinsulfonic acid) :**

Sulfanilic acid (p-Aminobenzensulfonic acid) د انیلین سلفونیک اسید د دریو ایزومیري څخه یو غوره ایزومیر دئ چې په تخنیک کې د Aniliniumhydrogensulfat څخه د تودوخې په 200°C کې حاصلیږي.



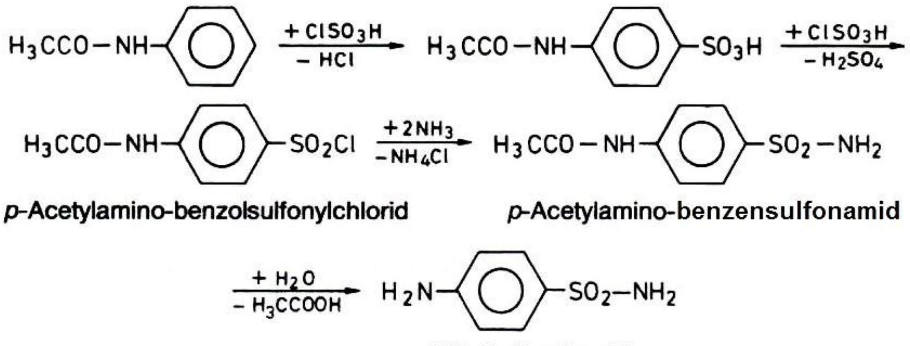
سلفانیلیک اسید کرستلی پوډر دي چې د تودوخې په 280-300°C کې تجزیه کیږي. په زړه پوری دا ده چې سلفانیک اسید په عضوی محللو او اوبوکې نه حلیږي. د دې پرخلاف په او بلن قلوی محلول کې حلیږي. په اوبلن تیزابي محلول کې هم نه حلیږي. د دې علت دا

دئ چي په سلفانيليک اسيد کي د مالگي يوخاص ډول جوړښت (ساختمان) يعني (Betain) dipolar Ion ساختمان وجود لري.



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

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



3.9. دوهمي او دريمي امين:

1.3.9. اليفاتيکی- اروماتيکي امين **(Aliphatic –aromatic Amine)** :

استحصال: د اليفاتيکی امينو په شان دانيلين د امين گروپ هايدروجنونه هم د الکايل په گروپو عوض کيدلی شي (الکايليشن) دمثال په توگه:

$$C_6H_5-NH_2 + ClCH_3 \rightarrow C_6H_5-NH-CH_3 + HCl$$

N-Methylanilin

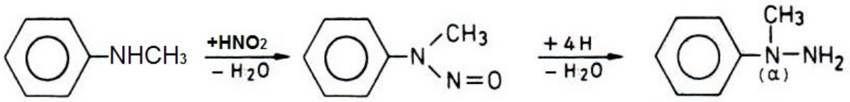
د دې ترڅنګ N,N-Dimethylanilin او Trimethylaniliniumchlorid هم جوړيږي.
په تخنيک کې انيلين او ميتانول ته د مالګې او يا ګوګړو تيزابو په موجوديت او د فشار لاندې تر 180°C پورې تودخه ورکول کيږي چې دهغې څخه N-Methylanilin او N,N-Diethylanilin حاصليږي.

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

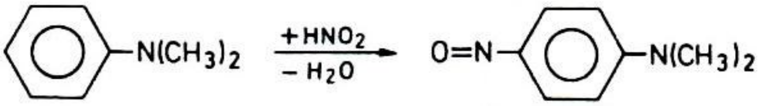
په ورته توګه د انيلين او ايتانولو څخه هم N-Ethylanilin او N,N-Diethylanilin لاس ته راځي. که د الکولو مقدار ډير زيات وي نو د اساس مرکب په توګه N,N-Dialkylanilin حاصليږي. N-Methylanilin او N,N-Dimthylanilin اليفاتيکی- اروماتيکي امين دي، دا ځکه چې د نايتروجن هايدروجنونه هم په اليفاتيکی (ميتايل) او هم په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

خـو اص: 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.

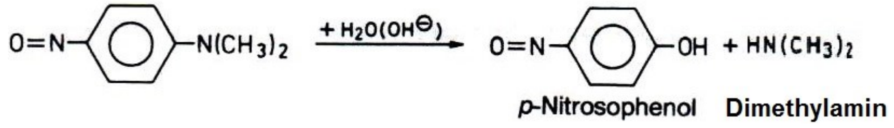
د N– میتایل انیلین او HNO_2 تعامل څخه زیړ رنګي Nitrosamin حاصلیږي چې د سوډیم املګم په واسطه په (N-Methyl-N-phenylhydrazin)1(α)-Methyl-phenylhydrazin ارجاع کیدلی شي.



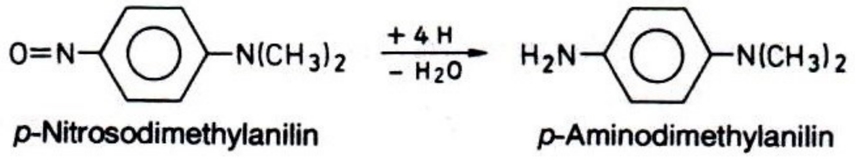
که N,N– دای میتایل انیلین د HNO_2 سره یوځای شی نو د پارا- موقعیت کې الکتروفیلي تعویضي تعامل اجرا کیږي او P- Nitrosodimethylanilin لاس ته راځي.



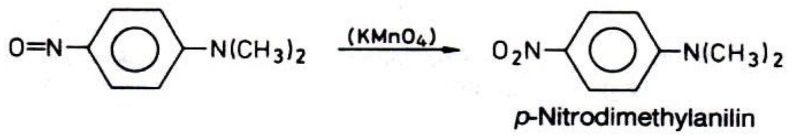
که د پارا موقعیت د کومې معوضی په واسطه نیول شوئ وي نو پدې حالت کې د O-Nitroso مشتقات حاصلیږي.
د Nitroso ګروپ په واسطه د Dimethlamino ګروپ فعال کیږي چې له همدې سببه P-Nitrosodimethylanilin د ګرمولو په واسطه د سوډیم هایدرو اکساید دنري محلول سره په Dimethylamin او P-Nitrosophenol هایدرولایز کیږي.



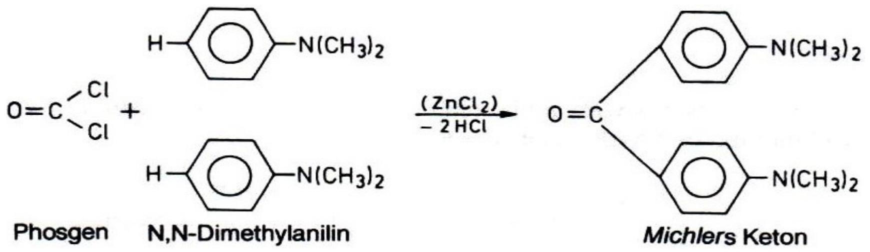
د P– نیتروزو داي میتایل انیلین د ارجاع څخه P-Aminodimethylanilin جوړیږي چې د ویلی کیدو ټکه یې 41°C دئ.



که P– نیتروزو دای میتایل انیلین د پتاشیم پر منګنات په واسطه اکسیدیشن شي نو p-Nitrodimethylanilin حاصلیږي چې د ویلی کیدو ټکه یې 164°C دئ.



N,N- دای میتایل انیلین د $ZnCl_2$ په موجودیت کې د فوسجین سره په اسانۍ تعامل کوی او Michlers keton (4,4 -Bis-dimethylamino-benzophenon) چې د ویلی کیدو ټکه یې 179°C دئ، لاس ته راځي.



2.3.9. خالص اروماتیکي امین **(Pure Aromatic Amine):**

سوچه (خالص) اروماتیکي امین هغه امین دي چې دامونیا د نایتروجن هایدروجن یوائې په اروماتیکي بقیو عوض شوی وي د مثال په توګه Diphenylamin چې د Anilin او Anilinhydrochlorid د مولار مقدارو څخه د تودوخې نږدې 200°C کې حاصلیږي.

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

Diphenylamin

کله چې دامونیا د مالیکول دوهم هایدروجن هم دفینیل هستی په واسطه عوض شي نو قلویت یې نوره هم کمیږي. د دای فینیل امین pka-0,8 ده. دای فینیل امین یوائې د قوي تیزابو سره مالګې جوړوی چې د اوبو په واسطه په بشپړ توګه هایدرولایز کیږي. دای فینیل امین بی رنګه، ښه بوی لرونکې پاڼې ډوله کرستلونه جوړوي، د ویلی کیدو ټکه یې 53°C دئ.

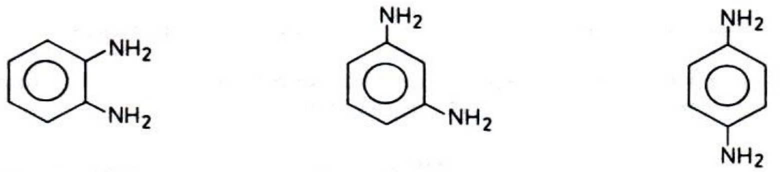
Triphenylamin د دای فینیل امین او ایود بنزین د ګرمولو څخه دپتاشیم کربونات سره د لږ مقدار مس په موجودیت او د نایتروبنزین په محلل کې لاس ته راوړل کیږي (د Ullmann تعامل)

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

Triphenylamin

ترای فینیل امین بی رنګه کرستلی ماده ده چې د ویلی کیدو ټکه یې 127°C دئ او ډیر ضعیف قلوی خواص لري.

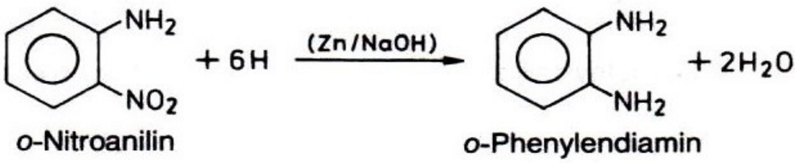
4.9. Phenylendiamine: د بنزین څخه د دای امین (Diamine) درې موقعیتی ایزومیری مشتق کیږي.



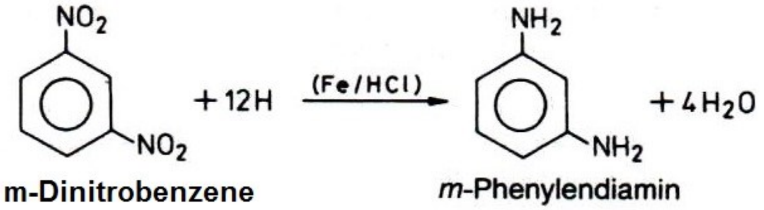
o-Phenylendiamin M.p.104 °C — *m*-Phenylendiamin M.p. 63 °C — *p*-Phenylendiamin M.p. 142 °C

دphenylendiamine د استحصال میتودونه ډیر زیات د ساده اروماتیکي امینو څخه توپیر نلری. دوي زیاتره د اړوند Dinitro مرکباتو او یا Nitroaniline د ارجاع څخه حاصلیږي.

استحصال: O-phenylendiamin په ښه توګه د O-Nitroanilin د ارجاع څخه د جست پوډرو او دسوډیم هایدرواکساید د الکولی محلول په واسطه لاس ته راوړل کیږي.



په ورته توګه p-phenylendiamin هم د P- Nitroanilin څخه حاصلیږي.-m phenylendiamin په صنعت کې د m-Dinitrobenzen د ارجاع کولو څخه د اوسپنې او مالګې تیزابو سره استحصالیږي.



د phenylendiamin درې واړه ایزومیری بی رنګه کرستلی مواد دي چې په الکولو او ایتروکې په اسانۍ حلیږي. د څو قیمته فینولو په شان په هوا کې په ورو اکسیدی کیږی چې د هغې په نتیجه کې یې رنګ بدلیږي اویا تجزیه کیږی.

5.9 اروماتیکي داي ازو **(Diazo)** مرکبات:

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

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

اولي اروماتیکی امین — د Diazonium مالگه

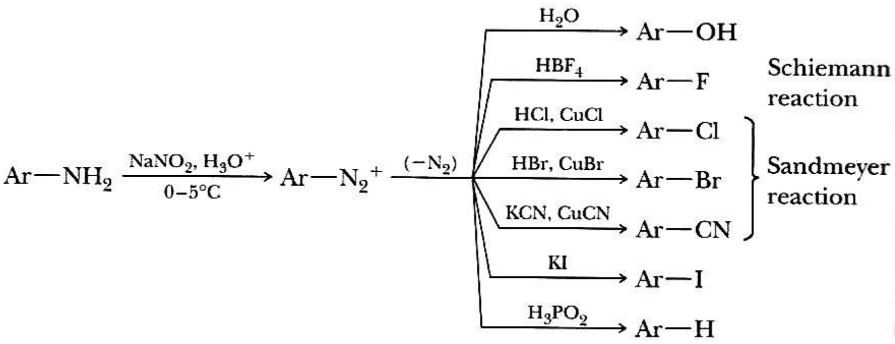
ځرنگه چې د دای ازونیم مالگې په یخنۍ کې هم په ورو تجزیه کیږي نو له همدې سببه دجوړیدو وروسته باید سمدستي استعمال شي. د دای ازونیم مالگو تعاملات په دوو گروپو ویشل کیږي:

1- د نایتروجن جدا کیدل (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 گروپ نیسي، یعنې یو تعویضي تعامل تر سره کیږي.

د دې لپاره چې OH,-CN,-I,-Br,-Cl,-F– او H- په اروماتیکي حلقه کې داخل (نصب) کړو، د دې ښه عمومی میتود Diazonium گروپ تعویض دئ. د دای ازونیم مالگې 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 اسانۍ د اړوند نایترو مرکباتو څخه حاصلیږي. اروماتیکي نایترومرکبات دارو ماتیکی مرکباتو د مستقیم نایتریشن څخه جوړیږي. د دای ازونیم مالگو څخه لاندې مهم اروماتیکي مرکبات حاصلیدلی شي.



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

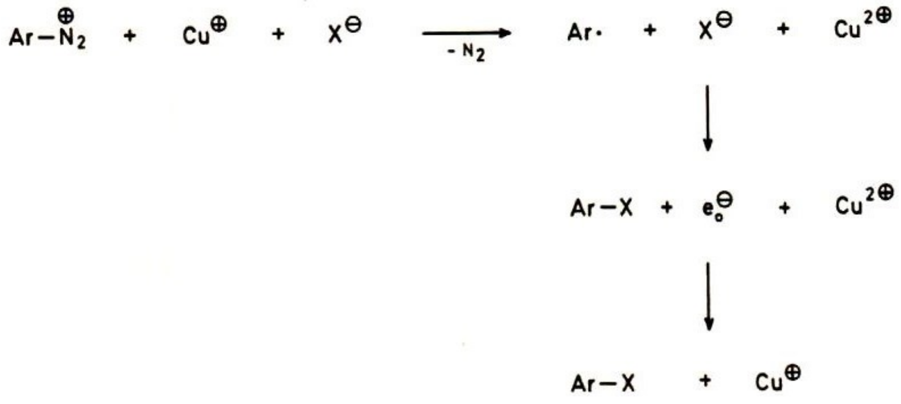
$-Ar, -No_2, -OR, SH, -SR, -NCS, -NCO, -PO_3H_2, -Aso_3H_2, -Sbo_3H_2$

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

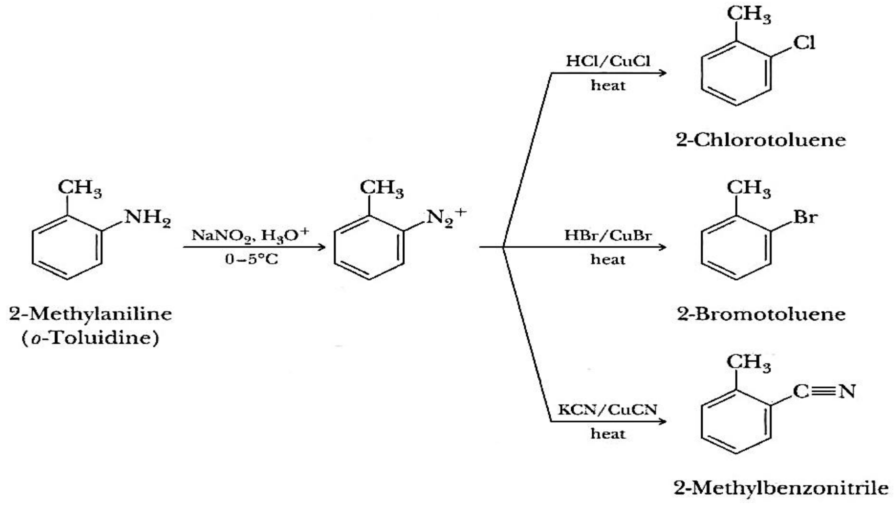
ددي لپاره چې د دای ا زونيم ګروپ د Cl– اويا Br– په واسطه عوض کړو نو د تازه حاصل شوی دای ازونيم مالګي محلول د Cu cl او يا د Cu Br سره ګډيږي. د کوټې په تودوخه او کله هم په لږ څه زياته تودوخه کې نايتروجن ازاديږي او اريل کلورايد او يا برومايد حاصليږي. دغه ميتود چې په هغې کې د Cu(I)halogenid څخه کار اخيستل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

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+ چارج نيسي. حاصل شوئ اريل راديکال د CuX_2 تعامل اجرا کوي چې د هغې په نتيجه کې دوباره CuX او اريل هلوجنيد لاس ته راځي.



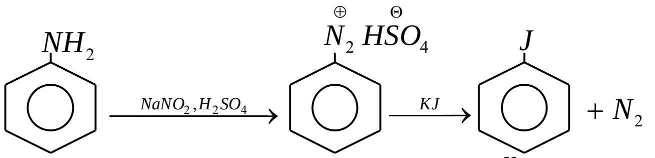
د جانبی مرکب په توګه همیشه د AZO مرکبات او د Biphenyl مشتقات حاصلیږي.
دپورتنی تعامل ځینی مثالونه په لاندي ډول دي:



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 اویا Cu ته ضرورت نشته. پدی حالت کې د داي ازونیم مالګې محلول په ساده توګه پتاشیم ایودايد (KJ) سره یوځای کیږي او تعامل سرته رسیږی.

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

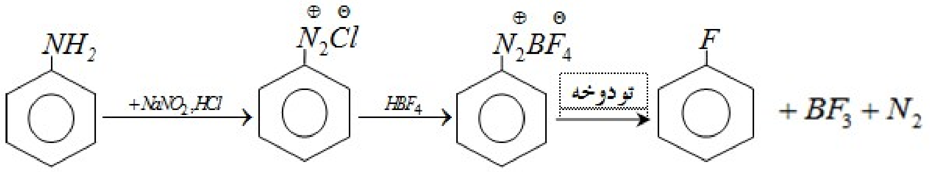


Jodbenzene

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)

$$Ar\overset{\oplus}{N}_2\overset{\ominus}{X}\xrightarrow{HBF_4}Ar\overset{\oplus}{N}_2B\overset{\ominus}{F}_4\xrightarrow{\text{تودوخه}}ArF+BF_3+N_2$$

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 ایودايد چې د مستقیم هلوجنیشن په واسطه په ډیره کمه اندازه لاس ته راوړل کیږي، د دای ازونیم مالګو څخه په ښه توګه حاصلیدلی شي. دوهمه دا چې د مستقیم هلوجنیشن په واسطه زیاتره ortho اوpara ایزومیرو یو مخلوط حاصلیږي چې دایشیدو ټکې یې سره ورته دي او د تقطیر په واسطه په مشکل جداکیږي. د دې پرخلاف اړوند نایترومرکبات چې دهغې څخه د دای ازونیم مالګې

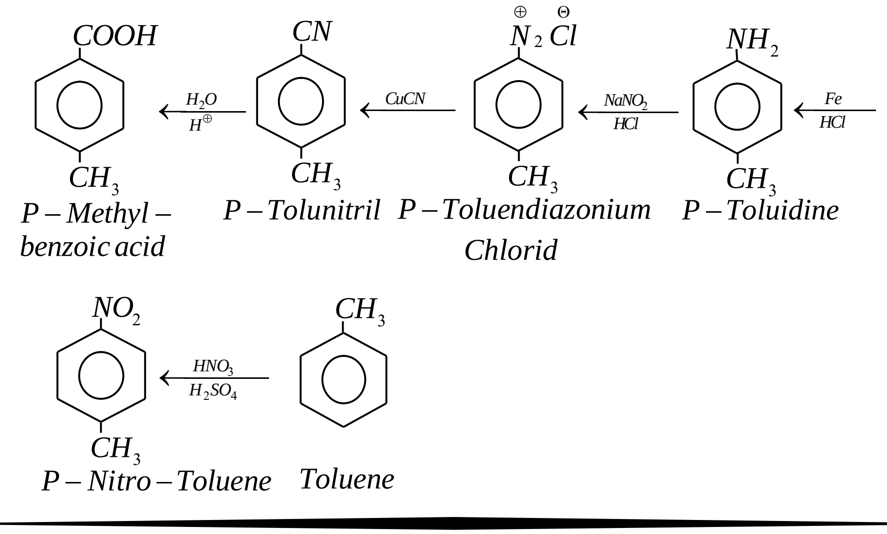
جوړيږي د دوراني تقطير په واسطه جدا كيدلی شي، د مثال په توګه د -O Bromotoluene او p-Bromotoluene د ايشيدو ټكي 182°C او 185°C دي چې د يوه او بل څخه د سانتي ګراد درې درجې توپير لرى، حال دا چې د اړوند O-Nitrotoluene او -P Nitrotoluene د ايشيدو ټكي 222°C او 238°C دي چې د دوی ترمنځ توپير د سانتي ګراد 16 درجې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

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

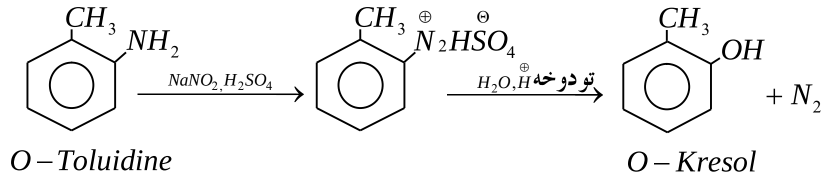
د دای ازونيم مالګو او د CuCN د تعامل په واسطه د Diazonium ګروپ د سيان (CN-) په ګروپ عوض كيږى او اريل سيانيد حاصليږي. د دي لپاره چې دسيانيد(CN-) د ضايع كيدو څخه د HCN په توګه مخنيوی وشي نو د دای ازونيم مالګې محلول مخكې لدې چې د CuCN سره يوځای شي، د سوډيم كاربونات په واسطه خنثی كيږي.

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

نيتريل په كربوكسيليک اسيد هايدرولايز كيږي، د نيتريل سنتيز د دای ازونيم مالګو څخه مونږ ته دغه غوره امكان برابروی چې د Nitro مركباتو څخه اروماتيكي كربوكسيليک اسيد لاس ته راوړو د مثال په توګه.



3.6.9. د داي ازونيم ګروپ عوض کيدل په **OH-:**
د دای ازونیم مالګې د اوبو سره په فینولو اوړي.

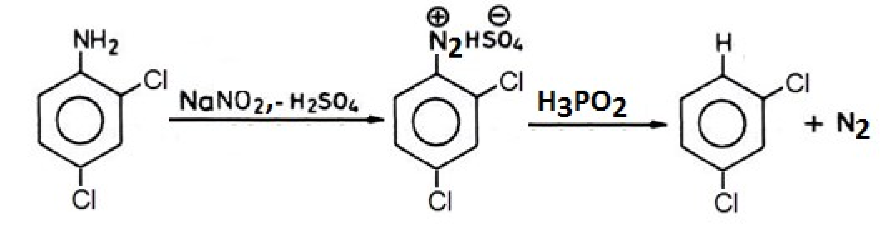


فینول د Diazonium مالګو سره تعامل کوي (پیوست، پیوند Coupling کیږي) او د Azo مرکبات حاصلیږي. د Coupling تعامل په همغه اندازه په چټکۍ اجرا کیږي هر څومره چې محلول تیزابي وي. د دې لپاره چې د فینول د سنتیز په وخت کې د Coupling تعامل څخه چې د حاصل شوی فینول او دپاتی دای ازونیم مالګې ترمنځ اجرا کیږي، مخنیوی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

4.6.9. د دای ازونيم ګروپ عوض کيدل 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 کیږي. 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.

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

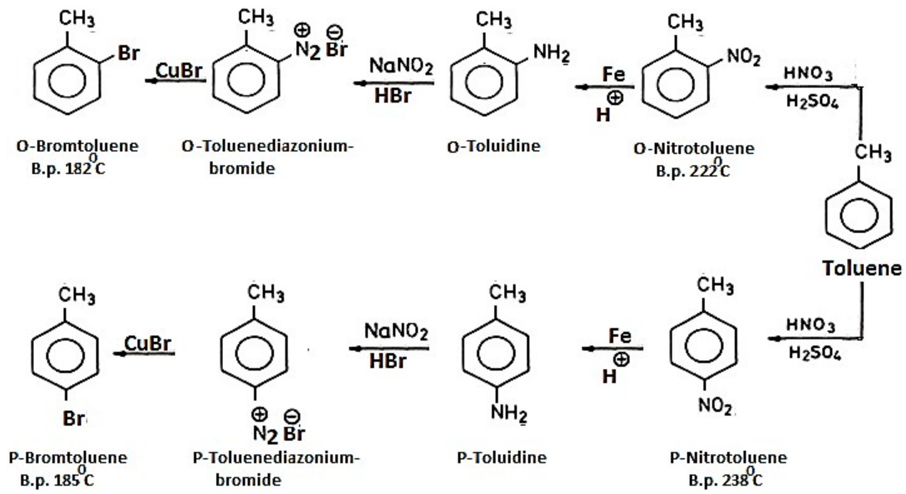
د مثال په توګه:



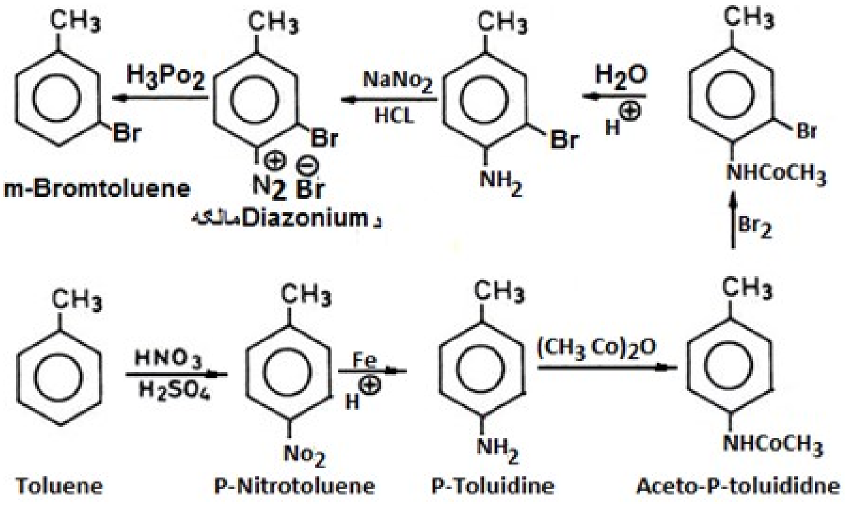
د پورتنی تعویضي میتود ښکلا نوره هم زیاتیږي که دهیپو فوسفوریک اسید څخه د Diazotation تیزابو په توګه هم ګټه واخیستل شی. امین په هیپو فوسفوریک اسید کې حلیږي او د سوډیم نایتریت $NaNo_2$ سره یوځای کیږی. حاصل شوي دای ازونیم مالګه سمدستي د هیپو فوسفوریک اسید په واسطه ارجاع کیږي. د دې میتود په واسطه کیدای شي 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 دې مقصد لپاره د Bromtoluene درې ایزومیر په پام کې نیسو. د درې 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 ټکې 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 ټکې 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):

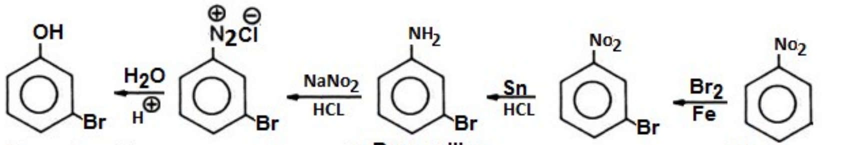


د m-Bromtoluene استحصال پيچلئ (مغلق) ده. دا ځکه چې دوې الکترون ورکوونکی (الکترون دوناتور) معوضي يو بل ته د ميتا (m) په موقعيت کې واقع دي. له همدې سببه نه د تولوين (برومينيشن) او نه هم د بروم بنزين د ميتايليشن څخه m- Bromtoluene حاصليدلی شي. د m-Bromtoluene د سنتيز شيما په لاندې ډول ده:



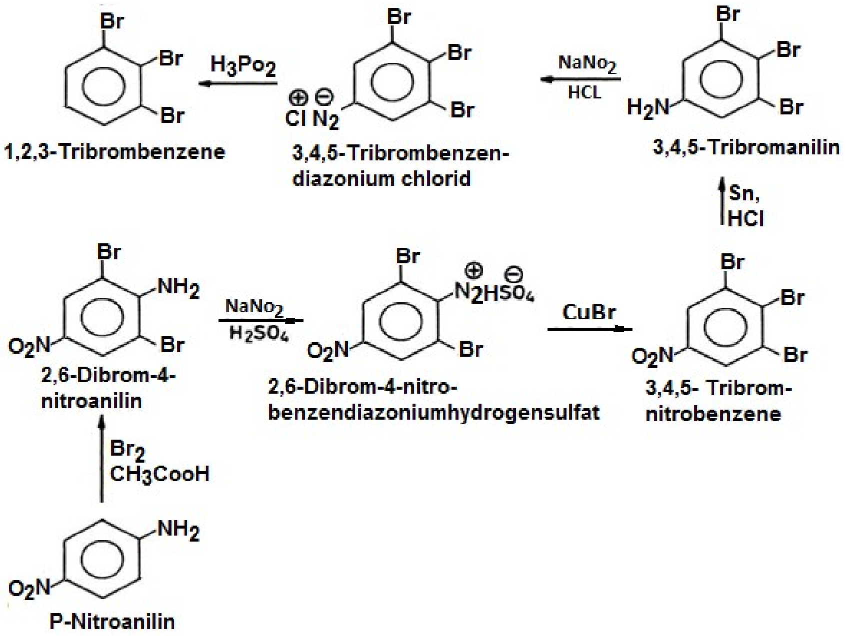
په پورتني سنتیز کې ډېره قاطع او مهمه مرحله د یوی دغسې معوضي داخلیدل دي اروماتیکي حلقې ته، چي د هغې الکترون ورکوونکی خاصیت د CH_3– ګروپ په پرتله قوي وی او دوباره په اسانۍ جدا کړل شي. دغه معوضه یا ګروپ د $NHCOCH_3$ ګروپ دئ چې د تولوین د پارا په موقعیت کې د نایتریشن، ارجاع او اسیتلیشن په واسطه نصب کیږی او دوباره دهایدرولایز، دای ازوتیشن او ارجاع په واسطه جدا کیږی.

د Diazonium ګروپ اساساً د نایترو NO_2- ګروپ څخه چې دوهمه معوضه د میتا (m) موقعیت کې نصب کوی، ریشه اخلي. د دې واقعیت څخه د m-Bromphenol په استحصال کې هم ګټه اخیستل کیږي. په m-Bromphenol کې هم د m-Bromtoluene په شان مشکل داده چې دوې الکترون ورکوونکې معوضی Br– او OH- یو بل ته د میتا (m) موقعیت لري. میتا- بروم فینول د نایترو بنزین د برومینیشن، ارجاع، دای ازوتیشن او هایدرولایز څخه لاس ته راوړل کیږي.



m-Bromphenol m-Brombenzendiazonium Chlorid m-Bromaniline m.Bromnitrobenzene Nitrobenzene

په اخیری مثال کې د 1,2,3-Tribrombenzene سنتیز تر څیړنې لاندې نیسو: د دی مرکب د استحصال لپاره د دې حقیقت څخه استفاده کیږي چې د NO_2- ګروپ دوهمه معوضه د میتا(m) او د NH_2– ګروپ دوهمه معوضه دپارا (p) په موقعیت کې نصب کوی او دواړه ګروپونه د Diazonium په ګروپ بدلیدلی شی. د Diazonium یو ګروپ په Br– او بل ګروپ یې په H– عوض کیږي. له همدې کبله د 1,2,3-Tribrombenzen د سنتیز لپاره د-P Nitroanilin څخه کار اخیستل کیږي.



8.9. د **Diazonium** مالګو نښلونه، وصل کیدل **(Diazo coupling)**:

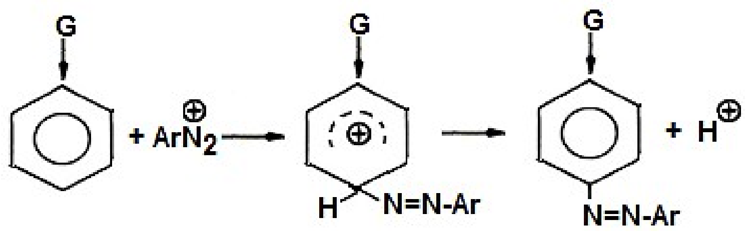
دDiazonium مالګې د ټاکلی (مشخصو) شرایطو لاندې دیوي سلسلې اروماتیکي مرکباتو سره تعامل کوي او د هغې څخه د ازو (Azo) مرکبات چې عمومی فورمول یې -Ar N-N-Ar̄ دئ حاصلیږي. دغه تعامل د Coupling په نوم یادیږي. پدې تعامل کې نایتروجن نه جدا کیږي او په حاصل شوی محاصله کې نایتروجن هم وجود لري.

$$Ar\overset{\oplus}{N}_2 + Ar'H \longrightarrow Ar - N = N - Ar' + \overset{\oplus}{H}$$

د Azo مرکب

د Diazonium-Ion یوائې د هغو اروماتیکي حلقو سره تعامل کوي چې یوه قوی الکترون ورکوونکې معوضه ولري. دغه معوضې 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 دارومات د فعالیدو سبب ګرځي او تعامل په ښه توګه اجرا کیږي، د دې څخه دا

ځرګندیږي چې Couplingیو الکتروفیلي تعویضي تعامل دئ چې Diazonium ایون د الکتروفیلي معیار په توګه په اروماتیکي حلقه نصب کیږي.

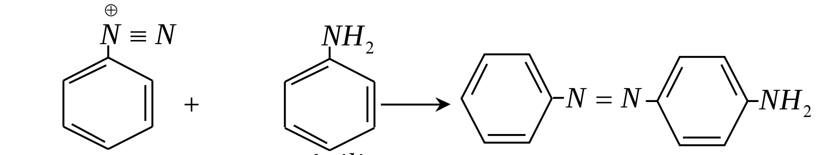


G= الکترون ورکوونکی (دوناتور) ګروپ

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.

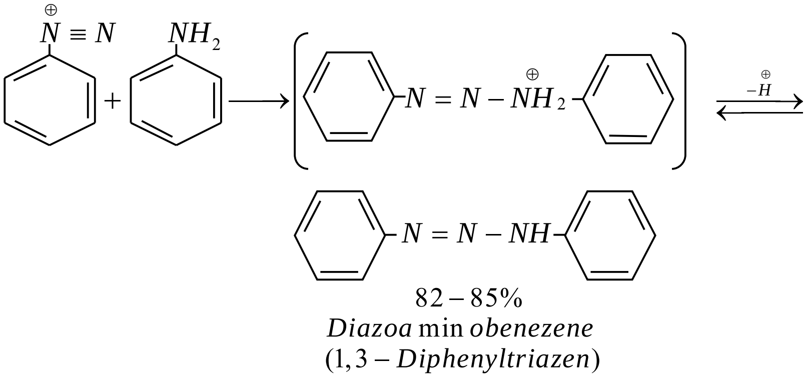
1.8.9. د دای ازونیم ایون **coupling** د اولی اروماتیکي امین انیلین سره :

دای ازونیم ایون په تیزابي محلول کې د زیات مقدار انیلین سره تعامل کوی او p-Aminobenzene حاصلیږي(20).

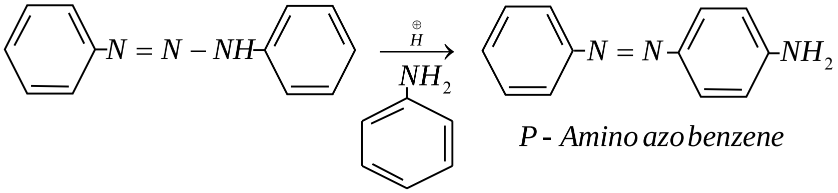


Benzen di azonium Ion *Aniline* *P - Amino azo benzene*

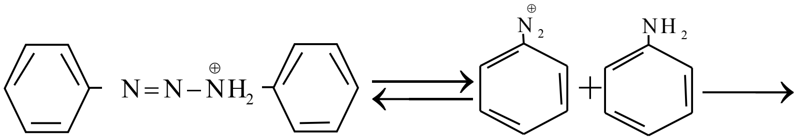
دتعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ: لومړی بنزین دای ازونیم ایون د انیلین پر نایتروجن نصب کیږي (N-Coupling) او د هغې څخه Diazoaminobenzene لاس ته راځي.

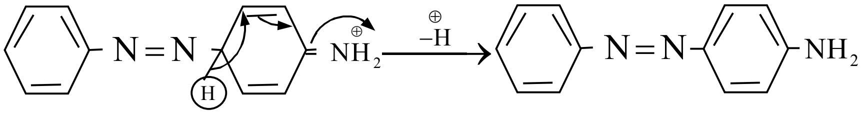


دای ازو امینو بنزین دپاتی زیات مقدار انیلین اوتیزابو سره په p-Aminoazobenzene اوړي.



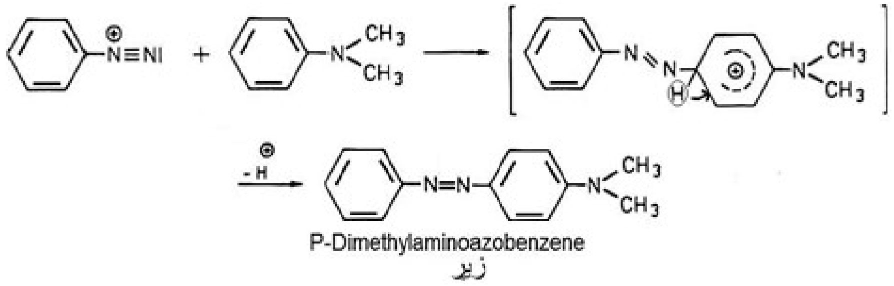
ګمان کیږي چې پورتنی تعامل د Diazoaminobenzene د جوړیدو معکوس تعامل دئ او وروسته د Benzendizonium kation په ورو د انیلین د پارا په موقعیت کې نصب کیږي (C-Coupling).



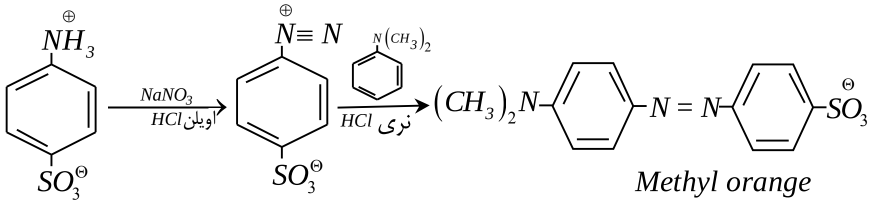


دانیلین مشتقاتو الکتروفیلي تعویض د Diazonium Ion په واسطه د رنګه موادو د استحصال لپاره یو غوره میتود دئ. د N,N-Dimethylanilin او Benzendiazonium Ion

د Coupling څخه زیړ رنګی p-Dimethylamino Azobenzene حاصلیږي چې پخوا د خوراکي موادو د زیړولو لپاره استعمالیده. لاکن کله چې شک پیدا شو، دغه ماده د سرطان ناروغۍ د پیدا کیدو سبب ګرځي، نوره د دغه مقصد لپاره ورڅخه ګټه نه اخیستل کیږي.



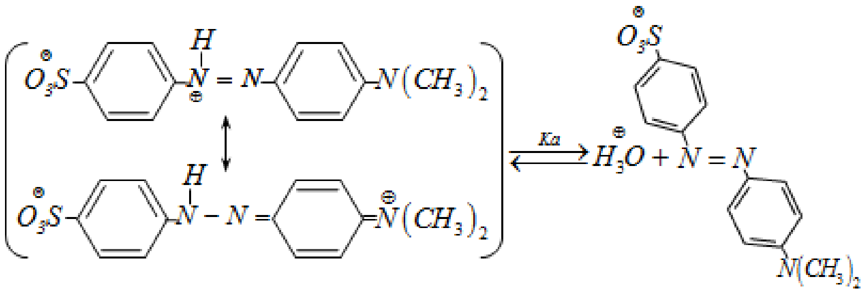
تعویضي اروماتیکي ازو مرکبات مهم رنګه مواد دي چې ځینی یې په لابراتوار کې د اندیکاتور په توګه استعمالیږي. میتایل اورانج Methylorange (p-Dimethylaminoazobenzene-p´-Sulfonic acid) د دای ازوتیشن شوی Sulfanilic acid او N,N-Dimethylanilin څخه لاس ته راځي(22).



Sulfanilic acid

د دای ازونیم مالګو Coupling یواځې د پارا په موقعیت کې اجرا کیږي. د ortho په موقعیت کې Coupling یواځې هغه وخت تر سره کیږي چې د para موقعیت تړل شوی وی یعنې یوه بله معوضه ولري.
دمیتایل اورانج د pka قیمت 3,5 دئ. دغه قیمت په پروتو نیرت شوی Azo ګروپ پوری اړه لري، نه په Dimethylamino او نه هم د Sulfonic acid په ګروپ پوري. که د PH قیمت

د 3,5 څخه لوړ وي نو میتایل اورانج زېړ رنګه Azoform لري او که د PH قیمت د 3,5 څخه کم وي نو میتایل اورانج سور پروتو نیرت شوئ فورم نیسي.

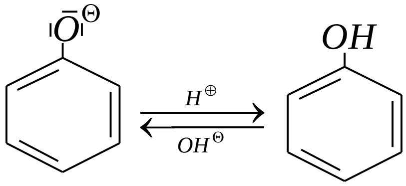


سور   زېړ

2.8.9. د دای ازونیم مالګو **Coupling** د فینول سره :

د دای ازونیم مالګو Coupling د فینول او یا نفتول سره په القلی محلول کې د امین د Coupling په پرتله چې تیزابي چاپیریال کې اجرا کیږي، په چټکۍ ترسره کیږي. د Azo ګروپ د هایدروکسی ګروپ (OH-) په پارا (p) موقعیت کې نصب کیږي. که د para موقعیت کې کومه معوضه وي نو د اورتو (o) موقعیت کې تعامل اجرا کیږي.

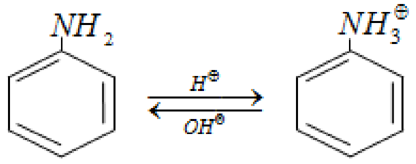
فینول د امین په پرتله قوی تیزابي خاصیت لري او په اوبلن محلول کې د فینولات ایون سره لاندې تعادل منځ ته راځي.



د (Coupling) تعامل په ورو ترسره کیږي   د (Coupling) تعامل په چټکۍ سره ترسره کیږي

$|\bar{O}|^{\ominus}$- دمنفی چارج په لرلوسره د OH– په پرتله قوی الکترون ورکوونکی(Electronendonator)اثر لري. له همدې کبله د فینولات ایون د فینول په پرتله په اروماتیکي الکتروفیلي تعویضي تعاملاتو کې فعاله برخه اخلي. هر څومره چې د

تعامل د چاپیریال تیزابیت زیاتیږي، په همغه اندازه په پورتني تعادل کې د فینول برخه هم زیاتیږي او دا د دې سبب ګرځي چې د Coupling د تعامل سرعت کم شي.
امین په تیزابي محلول کې د امونیم ایون (Ammonium Ion) په توګه وجود لري چې د مثبت چارج له کبله اروماتیکي الکتروفیلي تعویض تعاملات نشی اجرا کولی. هر څومره چې محلول تیزابي کیږي. په همغه اندازه د امین هغه برخه چې د ایون (امونیم ایون) په توګه وجود لری هم زیاتیږي او دا ددې سبب ګرځې چې د Coupling د تعامل سرعت کم شی.



Couplingکولای شي   Coupling نشي کولي

له بلې خوا Diazonium Ion ، $Ar\overset{\oplus}{N}_2$ یو الکتروفیلي معیار دئ چې د هایدرواکساید ($-O\overset{\ominus}{H}$) ایونو یعنې د قلوی په موجودیت کې د غیر ایونی مرکب Ar-N-N-oH او د -Ar N-N-O Na مالګې سره لاندې تعادل لري.

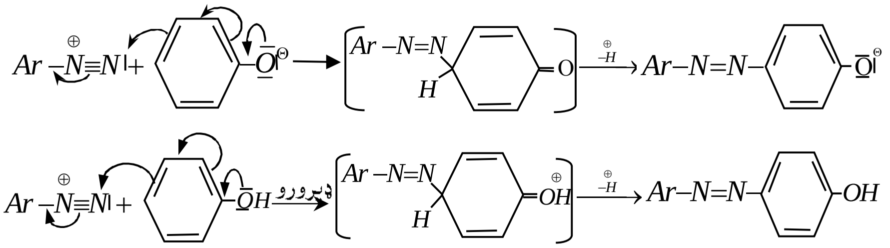
$$Ar-N\equiv\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{O}H \underset{H^{\oplus}}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} Ar-N=N-OH \underset{H^{\oplus}}{\overset{NaOH}{\rightleftharpoons}} Ar-N=N-\underline{\overline{O}}^{\ominus}\overset{\oplus}{Na}$$

Coupling کولی شي   Coupling نشی کولی.   Coupling نشی کولی.

له همدې سببه ضروری ده چې د تعامل شرایط په ډیر غور سره انتخاب شي ترڅود Coupling تعامل په چټکۍ سره ترسره شي. د خاص اهمیت وړده چې دتعامل تیزابیت او قلویت په سمه توګه و ټاکل شی. محلول باید نه دومره القلي وي چې د Diazonium –Ion غلظت په هغه کې ډیر کم وی او نه هم باید دومره تیزابي وي چې په هغې کې د ازاد امین او د فینولات- ایونو غلظت کم وي.

تجاربو ښودلې ده چې امين په ضعيف تيزابي او فينول په ضعيف القلی محلول کې د Diazonium-Ion سره په چټکۍ د Coupling تعاملات اجرا کوي.

د فينولات ايون او فينول Coupling د دای ازونيم ايون سره په لاندې ډول ده:



9.9. لنډیز :

په اروماتیکي امینوکی د امینو ($Amino, NH_2$) ګروپ او یا د مونو- یا داي الکایل (اریل) امینو ګروپ مخامخ (مستقیم) د بنزین حلقې د یوه کاربن سره وصل وي. د الیفاتیکی امینو په شان د اروماتیکي امینو تر منځ اولی (primary) ، دوهمی (Secondary) او دریمی (tertiary) امین توپیر کیږی او دغه په ګډ(مخلوط) الیفاتیکی- اروماتیکي او خالصو اروماتیکي امینو ویشل کیږي. د اروماتیکي امینو ساده نماینده انیلین (Aniline) دی چې دغه معمولی (مروج) نوم د Intrenational Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) د نوم ایښودنې د سیستم له خوا هم منل شویده.

10.9. پوښتنې :

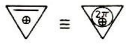
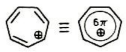
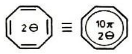
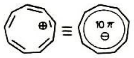
1. اروماتیکي امین څه ډول مرکباتو ته ویل کیږي او په عمومي توګه په څو ډوله دي؟
2. د اولی-، دوهمی او دریمی امین ترمنځ څه توپیر دي؟
3. د اروماتیکي امینوساده نماینده کوم مرکب دی او د هغې څخه کوم تعویضي امین مشتق کیږي؟
4. د تولویدین (Toluidin) ساختمانی ایزومیری کوم دي؟
5. د انیلین د امینو ګروپ څه ډول میزومیری ایفکت لري د سرحدی فورمولو په واسطه یې توضیح کړی؟
6. الکترون ورکوونکی او الکترون رانیوونکی معوضی د انیلین پرقلویت څه اغیز لري، واضح یې کړی؟
7. اسیت انیلید (Acetanilid) څنګه لاس ته راوړل کیږی؟
8. د نایترو انیلین ساختمانی ایزومیر ولیکئ؟
9. د اورتو -O او پارا P-Nitroanilin د استحصال یوه طریقه ولیکئ؟
10. د انیلین د سلفونیشن څخه کوم مرکب لاس ته راځي؟
11. دوهمی امین N-Methylanilin او دریمی امین N-N-Dimethylanilin څرنګه استحصالیږي؟
12. سوچه (خالص) اروماتیکي امین څه ډول امین ته ویل کیږي، د یوه مثال په واسطه یې واضح کړئ او د هغې د استحصال یوه طریقه ولیکی؟
13. د Phenylendiamine ساختمانی ایزومیر رسم کړئ؟
14. اروماتیکي دای ازو (Diazo) مرکبات څه ډول مرکبات دي او څنګه لاس ته راځي؟
15. د دای ازونیم مالګو تعاملات په عمومی توګه په څو ګروپو ویشل کیږی؟
16. د دای ازونیم مالګې په عضوی کیمیا کې ولي ډیر اهمیت لري؟
17. د Sandmeyer Reaction د تعامل میخانکیت چې په هغې کې د Diazonium ګروپ په هلوجن عوض کیږي، توضیح کړئ؟
18. د دای ازونیم ایون Coupling (وصل کیدل) د اولی اروماتیکي امین انیلین سره څنګه ترسره کیږی د تعامل میخانکیت یې ولیکی؟
19. میتایل اورانج(Methylorange) په لابراتوار کې د څه لپاره استعمالیږی او څرنګه لاس ته راځي؟

لـسم فـصل
غیر بـنـزوئـیـدی ارومـات Non benzenoid Aromatic Compounds

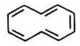
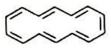
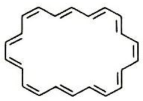
10. سریـزه :
غیر بنزوئیدی ارومات ایونی او یا حنثی Cyclopolyene دي چې د بنزین په څیر فزیکی خواص او فعالیت لري. د هغوې π الکترونو شمیر د هیوکل د قاعدی په اساس د (4n+2) په اندازه دي او د π اړیکې کنجوګیرت حالت لري. په لاندې جدول کې غیر بنزوئیدی ارومات ته لنډه کتنه شویده(4).

جدول: د غیر بنزوئیدی 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

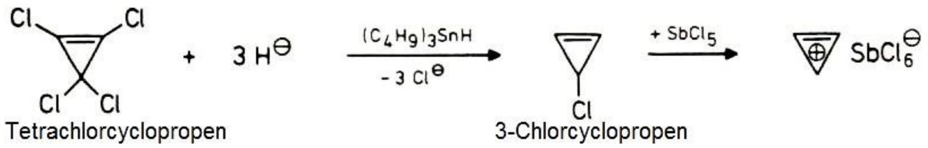
Annulene

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

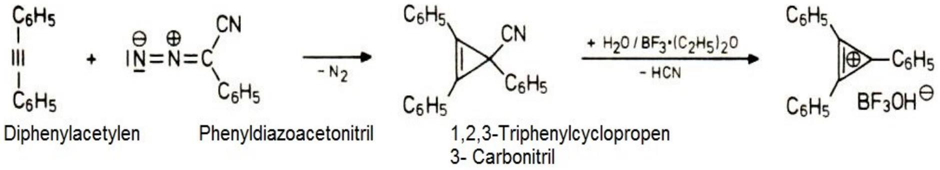
1.10. سایکلو پروپینیل کتیون (**Cyclopropenyl- Kation**) :

1.1.10. استحصال :

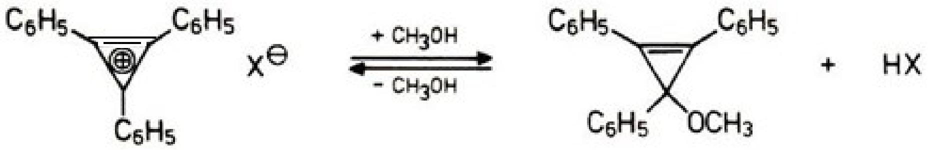
سایکلو پروپینیم آیون د ثابت Hexachloroantimonats په شکل د 3- کلورسایکلو پروپین او انتیمون پنتا کلوراید څخه حاصلیږي. 3- کلورسایکلوپروپین د نورو مونو- او دای کلورسایکلو پروپین ترڅنګ د تیترا کلور سایکلو پروپین د ارجاع څخه د Tributylzinnhydrid سره لاس ته راوړل کیږي.



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.

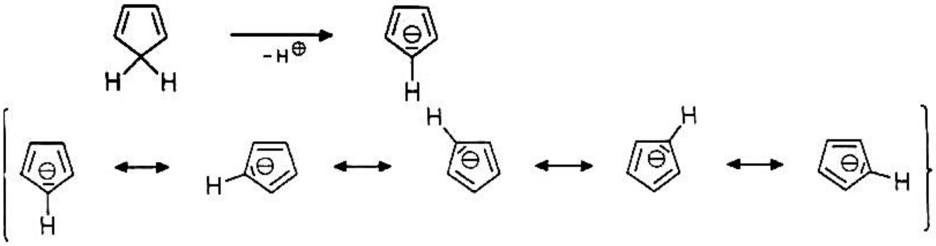


تری فینیل سایکلو پروپینیم کتیون الکتروفیل د میتانولو سره په لاندې ډول تعامل کوي:



2.10. سایکلو پنتا د اینید (**Cyclopentadienid**) :

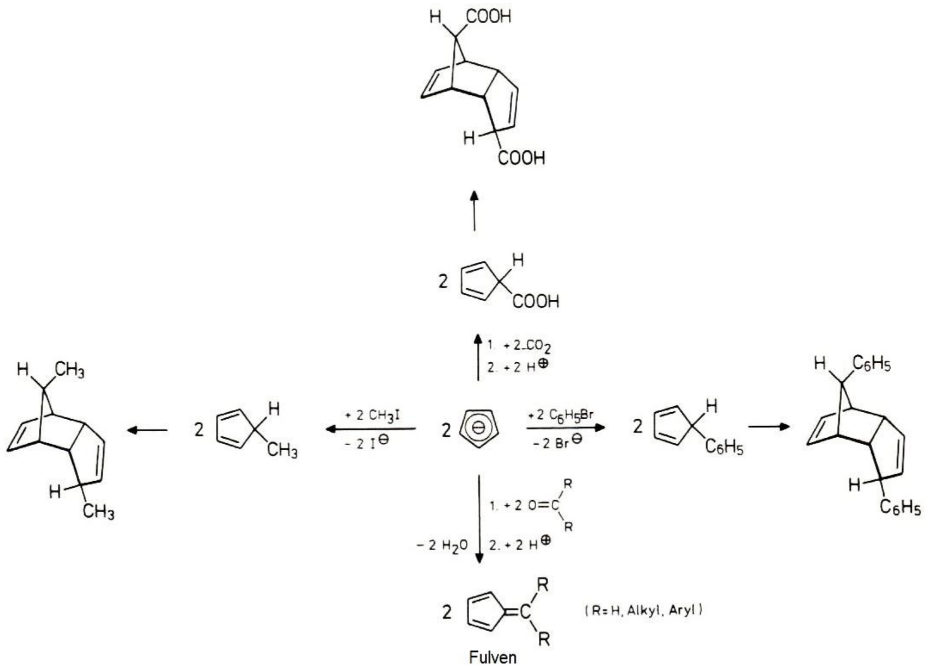
د Cyclopentadien څخه دالقلی فلزاتو او یا د قلوی په واسطه په اسانۍ یو پروتون جدا کیږي او Cyclopentadienid Anion یعنې مالگه جوړیږي. د دې علت دادئ چې دغه انیون د میزومیری په واسطه ځان ثابتوی.



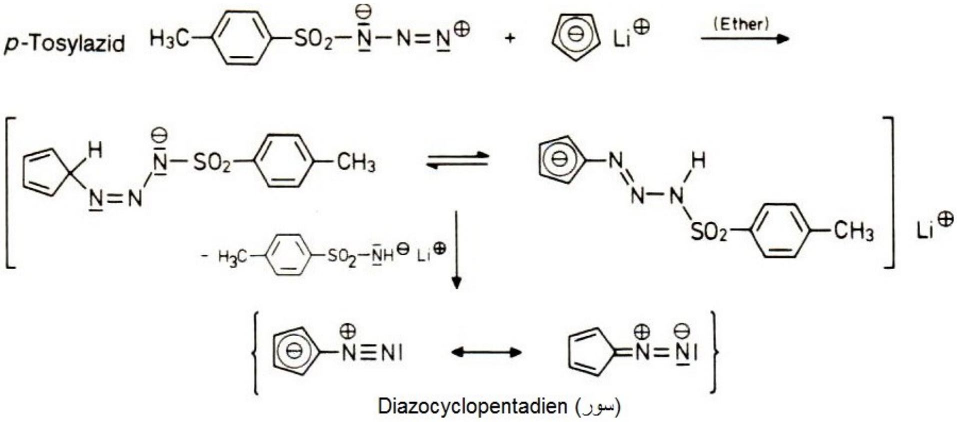
د پورتنیو میزومیری سرحدی فورمولو پرځای زیاتره د فورمول استعمالیږي.

1.2.10. الکتروفیلي جمعي تعاملات:

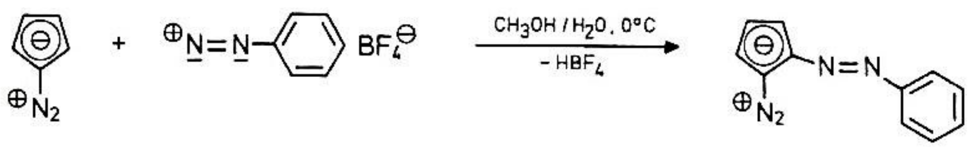
الکتروفیلي معیارونه په اسانۍ د سایکلو پنتا داینید انیون سره جمعی تعاملات اجرا کوي. د الکایل هلوجنید او یا اریل هلوجنید په واسطه لومړی الکایلیشن او یا اریلیشن تر سره کیږي چې وروسته د هغوی د دوو مالیکولو څخه د Diels-Alder محاصله لاس ته راځي. د کاربن دای اکساید سره لومړی کربوکسیلیشن او وروسته د دیلز الډر تعامل اجرا کیږي. د کربونیل مرکباتو د جمعي تعامل څخه برخلاف د فلفین (Fulven) مرکبات حاصلیږي او د دیلز الډر تعامل نه اجرا کیږي.



دسایکلو پنتا داینید انیون او پارا- توزیل ازید څخه Diazocyclopentadien حاصلیږي.



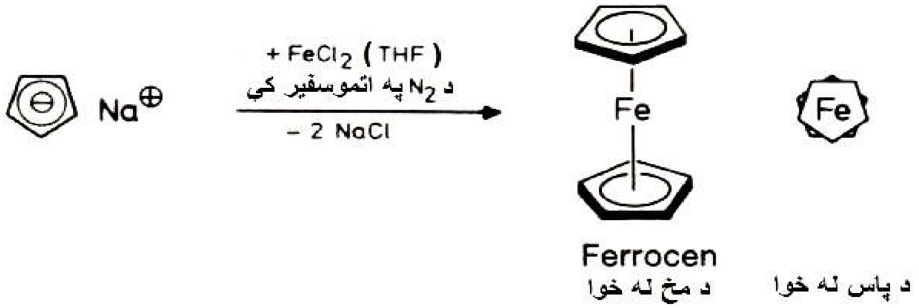
لکه چې پاس لیدل کیږي د ثابت Diazocyclopentadien لپاره د Diazoniumcyclopentadenied او Fulven ته ورته میزومیری سرحدی فورمولونه لیکلئ شو. دای ازوسایکلو پنتادا این کیدلی شی نایتریشن او یا برومنیشن شي او د اریل دای ازونیم مالګو سره په لاندې ډول تعامل کوي.



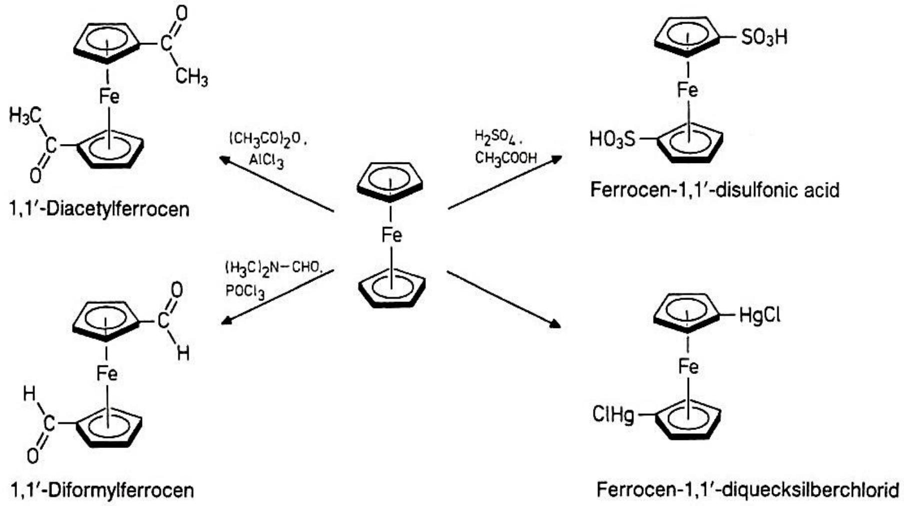
Diazocyclopentadien د Cyclopentadienylide له جملې څخه شمیرل کیږي چې ډیر ثابت دي او د ایپول مومنت یې ډیر لوړ دئ

.2.2.10 د π - **Complex** (**Metallocen**) جوړښت:

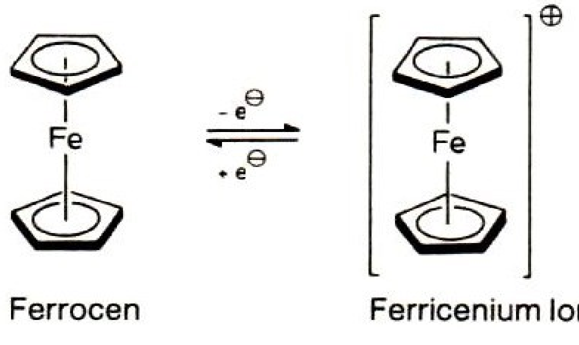
سایکلو پنتادا اینید انیون د انتقالی فلزاتو مالګو سره Metallocen جوړوي دمثال په توګه د $FeCl_2$ سره نارنجی فیروسین Ferrocen لاس ته راځي:



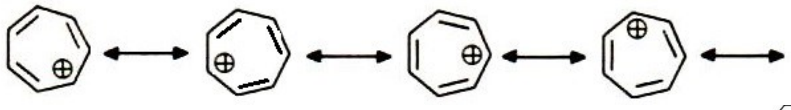
په فیروسین کې دیوی حلقې د کاربن اتومونه دبلی حلقې د کاربن اتومو ترمنځ یعنې په حالیګاه کې واقع دي. په مالیکول اربتال کې د فلز او کاربن ترمنځ اړیکه د کاربن د P اربتال او د فلز د 3d اربتالو د تداحل په واسطه تشریح کیدلی شي. د فیروسین تعاملات بنزین ته ډیر ورته دي او زیاتره یې الکتروفیلي تعویضي تعاملات دي د مثال په توګه:



دفیروسین مخامخ (مستقیم) نایتریشن او هلوجنیشن لدې سببه ممکن ندی چې دنبوری 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.

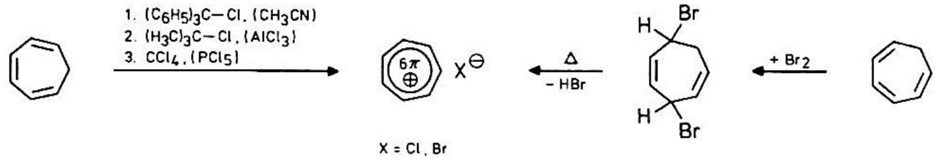


3.10. سایکلو هیپتا ترینیل کتیون (**Cycloheptatrienyl-kation**) :
په سایکلوهیپتا ترینیل کتیون ($C_7H_7^+$) کې شپږ پای الکترونونه یعني II-Electronensextett په اوو کاربنو باندې ویشل کیږي چې له هغې څخه میزومیری سرحدی ساختمانونه چې یو شان انرژي لري منځ ته راځي.

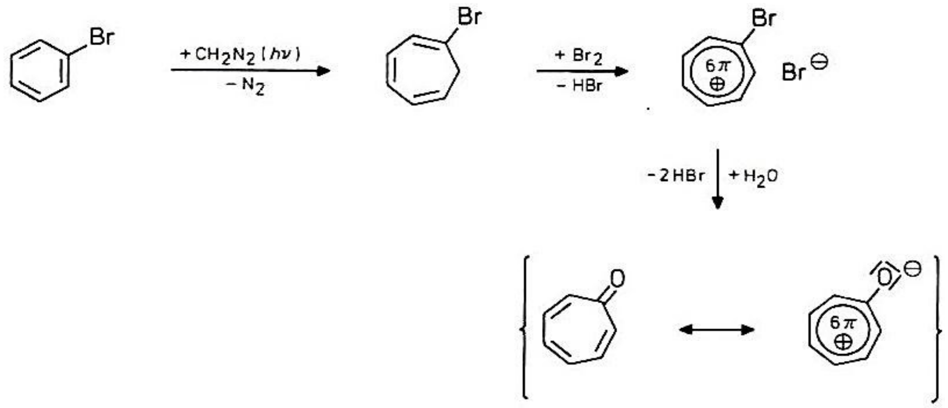
او دغسي نور 

زیاتره دغه فورمول غوره ګڼل کیږي.

.1.3.10 استحصال :
د Cycloheptatrien (Tropyliden) څخه د Tritylchlorid یا tert-Butylchlorid او یا د Tetrachlormethan په واسطه د لیوس تیزابو په موجودیت کې یو هایدرید (H^{e}) جدا کیږی او د Cycloheptatrienyl-kation (Tropylium 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.



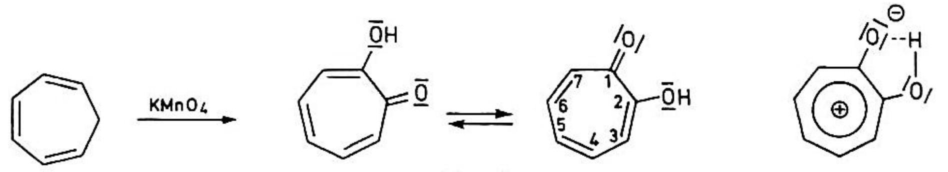
.2.3.10 تروپون (**Tropon**) : تروپون په ساده ډول د بروم بنزین او دای ازومیتان د تعامل څخه د uv وړانګو کې حاصلیږي. لومړی Bromtropiliden جوړیږي چې د برومینیشن او HBr جدا کیدو وروسته په Bromtropyliumbromid بدلیږي. دغه مرکب په Tropon باندې هایدرولایز کیږي.



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 -ɤ Tropolon هم شته چې په هغې کې د کربونیل او هایدروکسیل ګروپونه د 1,3 اویا 1,4 موقعیتونه لري.

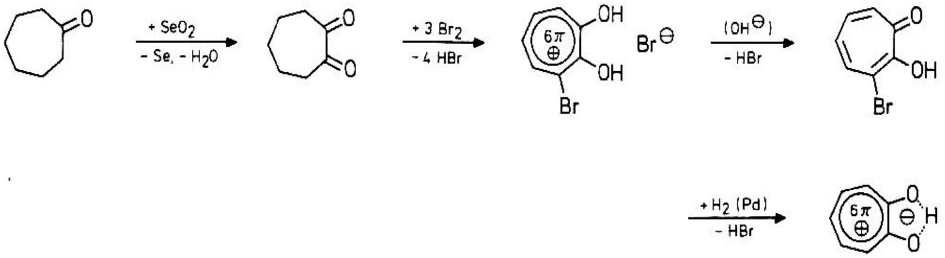
α-Troplon د Tropiliden د اکسیدیشن څخه د پتاشیم پر منګنات په واسطه حاصلیږي.


α-Tropolon

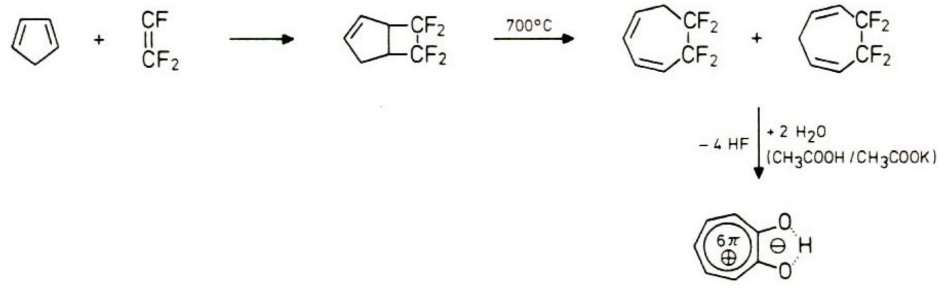
الفا- تروپولون د توتومیری دوه فورمونه لري چې په هغوی کې د هایدروکسیل او کیتونی ګروپو تر منځ په اسانۍ هایدروجنی اړیکه جوړیږي. پروتون د دواړو اکسیجنو ترمنځ واقع

ده، همدا وجه ده چې په تعویض شوي الفا-تروپولون کې د 3 او 7 موقعیتونه او همدا رنګه د 4 او 6 موقعیتونه سره ورته دي. الفا-تروپولون بې رنګه د ستنې په څیر کرستلونه لري چې د ویلي کیدو ټکه یې 50-51°C ده، په اوبو او عضوی محللو کې په اسانۍ حلیږي.

همدا رنګه الفا-تروپولون د Cycloheptanon د اکسیدیشن څخه هم لاس ته راځي. سایکلو هیپټانون د زیلین دای اکساید په واسطه په 1,2- Cycloheptandion اکسیدی کیږي چې د برومنیشن او HBr جدا کیدو وروسته په Bromtropolon بدلیږي، دهغې برومین د هایدروجن سره عوض کیږي.

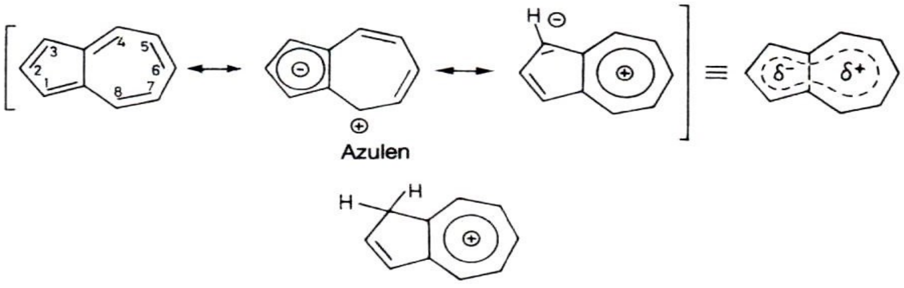


الفا تروپولون په ښه محاصله سره د Tetrafluorcycloheptadien د ایزومیری د هایدرولایز څخه هم حاصلیږي. اخیرنئ مرکب د تیترافلورایتلین او سایکلو پنتادایین د حلقوی جمعي تعامل او ورپسې د حرارتی تجزئې په واسطه جوړیږي.

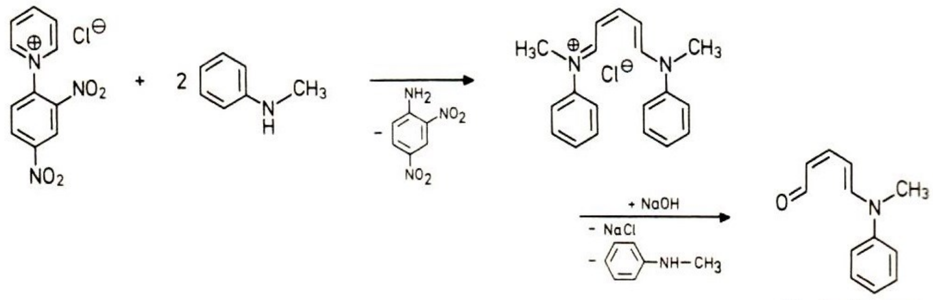


4.3.10 اځولین (Azulene): لکه څنګه چې په نفتالین کې د بنزین دوي حلقې سره وصل دي همدغه شان په Azulen کې هم یوه د Cyclopentadien حلقه د

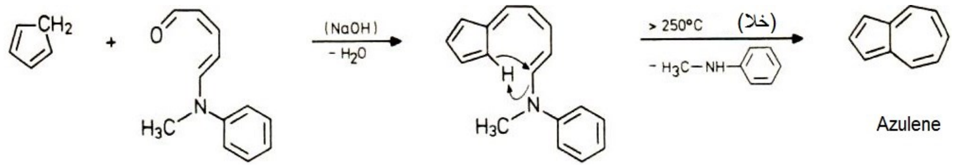
Cycloheptatrien حلقې سره پیوست دي. اځولین تیاره آبی اروماتیکي هایدورکاربن دئ چې د ثبات انرژي یې 176kj /mol ده. د اځولین رابطوی حالت د میزومیری فورمولو په واسطه توضیح کیږي چې په هغې کې پنځه ضلعی حلقه منفي چارج او اوه ضلعی حلقه مثبت چارج نیسي.



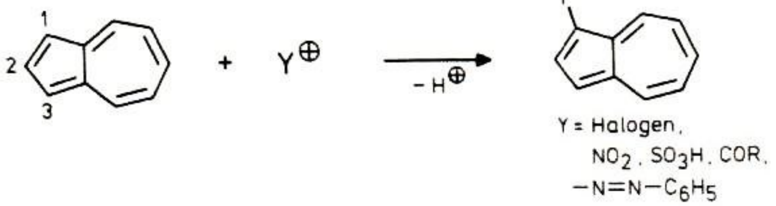
5.3.10. د **Azulene** سنتیز: د اځولین د سنتیز ډیره ښه طریقه د 5-(N-Methyl-N-phenyl)-amino-2,4-pentadienal ("ZinckeAldehyd") **څخه** ده چې د 1-(2,4-Dinitrophenyl)-pyridiniumchlorid او N-Methylanilin **څخه** حاصلیږي.



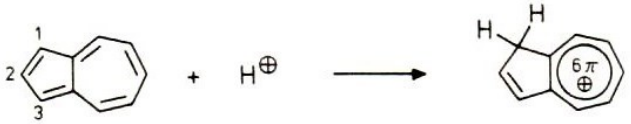
د Zincke-Aldehyd د کنوفیناګل کندینزیشن څخه د سایکلو پنتا داین سره د Fulven مشتقات جوړیږي چې په بې هوا ځای (خلا) کې د تودوخې په واسطه په Azulene بدلیږي.



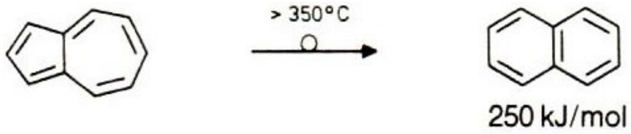
6.3.10. د Azulene تعاملات: لکه څنګه چې د میزومیری فورمولو څخه څرګندیږي د Azulene پنځه ضلعی حلقه د الکتروفیلي او اوه ضلعی حلقه د نکلیوفیلي تعاملاتو لپاره غوره ګڼل کیږي. الکتروفیلي هلوجنیشن، نایتریشن، سلفونیشن، اسیلیشن او ازو پیوستون (پیوند کیدل) Azo-coupling د Azulene په اول او دریم موقعیت کې اجرا کیږي.



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.



اځولین د تودوخې په لوړه درجه کې په نفتالین ایزومیریزیشن کیږي چې د میزومیری انرژی یې د اځولین په پرتله لوړه ده.



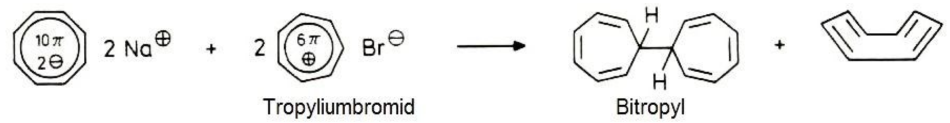
4.10. انولین (Annulene): [n]-Annulen یو حلقه یي بشپړ کنجوګیرت هایدروکاربنونه دي چې عمومي فورمول یې C_nH_n (n≥4) دئ. په کنج لرونکی قوس کې د حلقې غټوالی او د پای π الکترونو شمیر لیکل کیږي. د دي سلسلې کوچنی نماینده Cyclobutadien ده. بنزین، Cyclooctatetraen، Cyclodecapentaen یا [10]-Annulen همدارنګه-[12]،-[14]،-[16]،-[18]،-[20]، [22]-Annulen، او دغسې نور ددې سلسلې د مرکباتو څخه شمیرل کیږی. ارومات‌یکي کرکتر یوائې سطحی انولین لری چې د π الکترونو شمیر یې د هیوکل (Huckel) د قاعدی له مخې د (4n+2) په اندازه وي. د بنزین څخه بی غیر د مثال په توګه -[10]،-[14]،-[18] او [22]-Annulen دهیوکل ارومات ګڼل کیږي.

1.4.10. سایکلو اکتاتیترا این **(Cyclooctatetraen):**

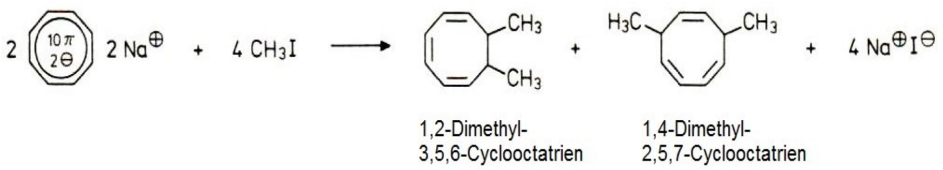
سایکلو اکتاتیترا این د یوه غیر سطحی 8π الکترونی سیستم په توګه اروماتیکي مرکب ندی. د سایکلو اکتا تیترا این د ارجاع کولو څخه د القلی فلزاتو په واسطه په ایتر او یا تیترا هایدرو فوران کې سطحی اروماتیکي 10π الکتروني سیستم یعنې Cyclooctatetraendiid (Cyclooctatetraenyl-Dianion) منځ ته راځي (17).

سایکلو اکتا تیترا این 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.

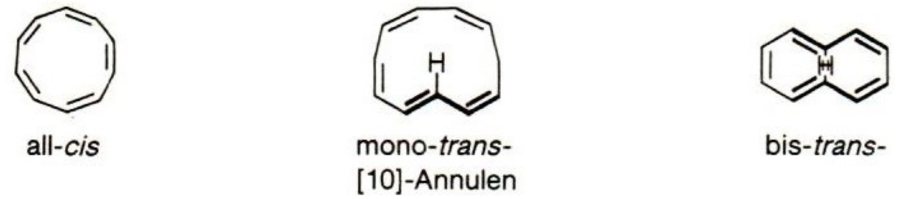


سایکلو اکتا تیترانیل دای انیون د نکلوفیل په توګه د میتایل ایودایډ په واسطه الکایلیشن کیږي او لاندې مرکبات جوړیږي.

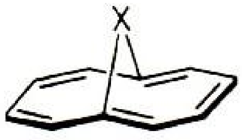


2.4.10. [10]-Annulen :

د Annulen-[10] لپاره دري سطحی ساختمانی ایزومیری فورمولونه لیکلئ شو:

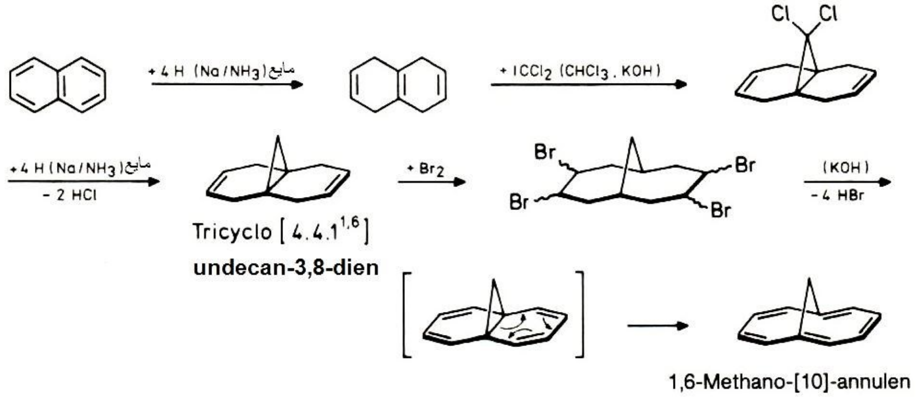


د all-cis ساختمان کې داخلي زاویه 144^0 ده چې د SP^2 اربتالي زاوئي 120^0 نه ډیره لوی ده. له همدې سببه د حلقې په منځ کې کشش (Strain) پیدا کیږي چې د ساختمان د بی ثباتۍ سبب ګرځي. د mono-trans په ساختمان کې د مالیکول په نیمائې برخه کې دغه کشش له منځه ځي، لیکن د مالیکول په دوهمه نیمائې کې دغه کشش لاهم اغیزمن دئ. د bis-trans په فورم کې رابطوی کشش نشته، لیکن د دواړو داخلي هایدروجنو قوی فضایې متقابله اثر د مالیکول د بی ثابتۍ 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.

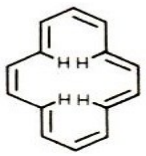


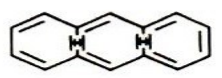
X = CH, O, NH

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 کلورکربین 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 چټکۍ په ثابت دوه حلقه یې 1,6-Methano-[10]-annulen باندې اوړي.

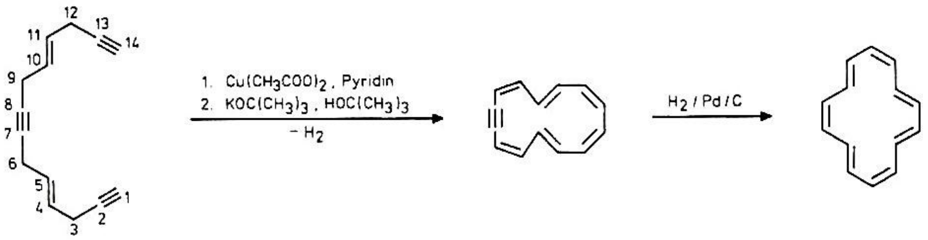


3.4.10. [14]-Annulene : د [14]-Annulen لپاره دوه ایزومیری فورمولونه لیکلی شو چې کوم زاویائي کشش نلري. دغه دوه ایزومیری د پیرین (-Pyren) او انتراسین Anthracen-Typ لري.

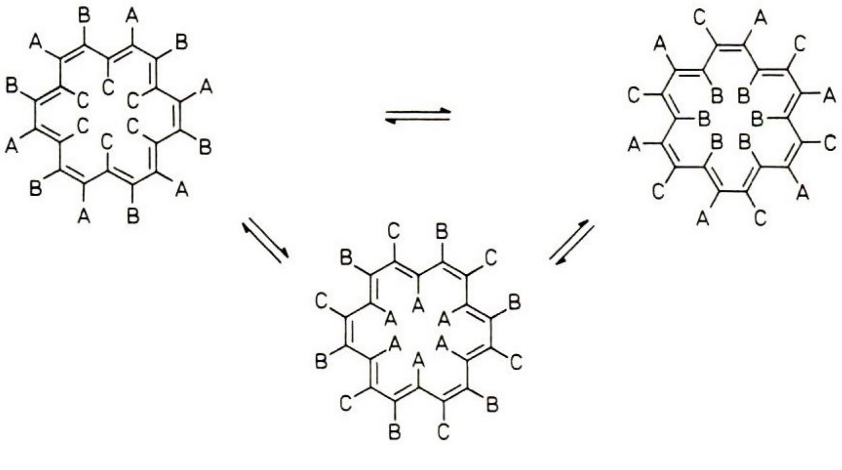




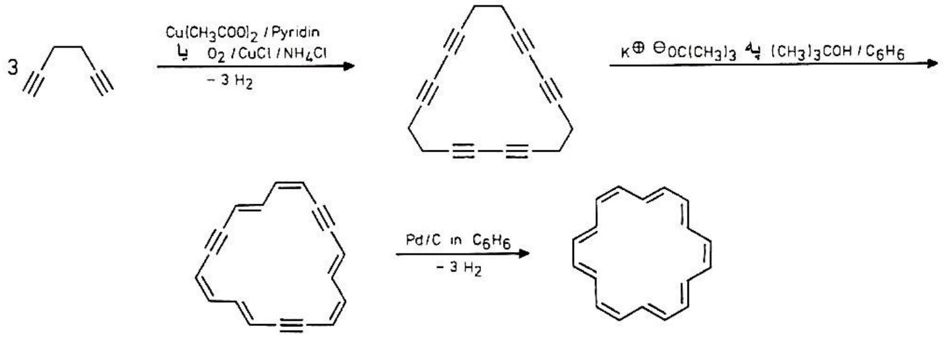
د پیرین او هم دانتراسین په ټیپ کې داخلی هایدروجنونه د فضایې دوه اړخیزه اغیزی له امله د حلقو د سطحی جوړښت یو څه مخنیوی کوي.
[14] - Annulen د سایکلو دي هایدروجنیشن او وروسته د کتلستی هایدروجنیشن په واسطه د 4,10-Tetradecadien-1,7,13-triin څخه حاصلیږي.



[14]-Annulen د دواړو ساختمانی ایزومیرو د کرستلی مخلوط په څیر جدا کیږي. غوره حاصل شوی ایزومیری نږدې سطحی جوړښت او د پیرین ټیپ لري.
4.4.10. [18]-Annulen: په [18]-Annulen کې فضایې دوه اړخیزه اغیزه دومره کوچنی ده چې د مالیکول 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 دي 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 ارومات ایونی او یا حنثی 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، Cyclopentadienid-Anion، Cycloheptatrienyl-kation، Cyclooctatetraenyl-Dianion، Cyclononatetraenid او Annulene د دغه سلسلې له مرکباتو څخه شمیرل کیږي.

6.10. پوښتنې:

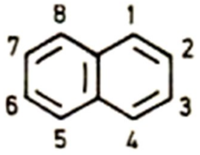
1. په عمومي توګه غیر بنزوئیدی ارومات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږی؟
2. د ځلورو غیر بنزوئیدی اروماتیکي مرکباتو ساختمانی فورمولونه ولیکی.
3. سایکلو پروپینیم آیون د ثابت Hexachloroantimonats په شکل څنګه لاس ته راځي؟
4. د Cyclopentadienid Anion میزومیری سرحدی فورمولونه ولیکی.
5. د سایکلو پنتا د اینیدانیون او 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. Tropon (Cycloheptatrienon) څنګه حاصلید لی 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 [10]-Annulene لپاره څو سطحی ساختمانی ایزومیری لیکلی شو؟
12. په عمومی توګه Cyclooctatetraenyl-Dianion څنګه حاصلیږي؟
13. د [14]-Annulene دوه ایزومیری فورمولونه څه ډول دي؟

يـوولـسم فـصل

متراكم شوی (تخته شوی) ارومات (Condensierte Aromaten)

11. سريزه :

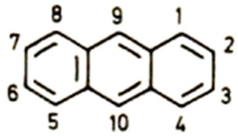
دمتراكم شوی ارومانو چې په ځو حلقه يې اويا پولی سکليک (polycyclic) اروماتوهم ياديږی، ساده مثال نفتالين دئ . نفتالين د بنزين ددووحلقو څخه جوړدئ چې په هغې کې دکاربن دوه اتومونه شريک دي(25).



Naphtalin

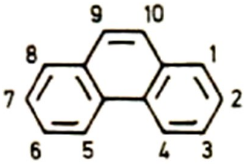
د بنزين دری حلقې په دوه ډوله تراکم کولی شي:

1- خطی متراکم شوی حلقې (Acene) لکه انتراسين



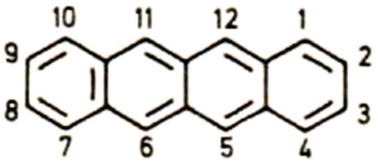
Anthracen

2-زاويايې متراکم شوی حلقې(angular) لکه فينانترين

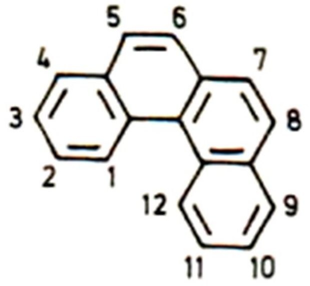


Phenanthren

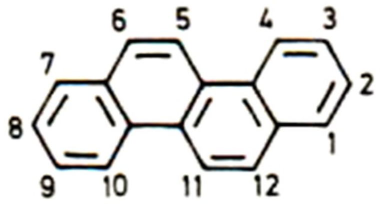
ټول متراکم شوی اورومات د بنزین په څير سطحی ساختمان او اروماتيکي کرکتر لری دهغوی π الکترونونه ديلو کلايزيشن کيږی، الکتروفيلي تعويضي تعاملات وربانديې اجرا کيږي، دبنزين په پرتله فعال دي او تر حده جمعي تعاملات هم وربانديې اجرا کيدلی شي.مهم څو حلقه يې ارومات ځانګړی نومونه لـری او کاربنونه يې په خاصه توګه نمره و هل کيږي. د نوم ايښودنې په معمولی (مروج) سيستم کې دنفتالين د C-1 او C-2موقيتونه په α او β هم ښودل کيږی . په متراکم شوی حلقوي سيستمو کـې د حلقو پيوستون دحلـقو ترمنځ دمشترکوکاربنو داعدادواويا حروفو په واسطه هم ښودل کيږي . د 1,2 کاربنو پيوستون(ارتباط) د [a] او د 2,3 کاربنو پيوستون د [b] په واسطه ښودل کيږي. د ځينو متراکم شوی اروماتو نومونه او نمره وهل په لاندې ډول دي:



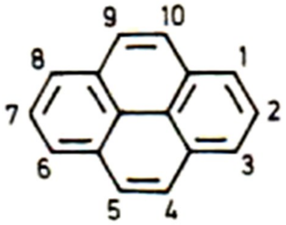
Naphthacen (Tetracen)
Benzo [b] anthracen



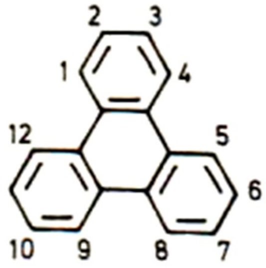
3,4-Benzophenanthren
Benzo [c] phenanthren



Chrysen
1,2-Benzophenanthren
Benzo[a]phenanthren

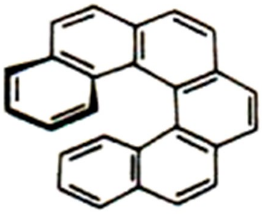


Pyren
Benzo[d,e,f] phenanthren



Triphenylen
9,10-Benzophenanthren
Benzo[e]phenanthren

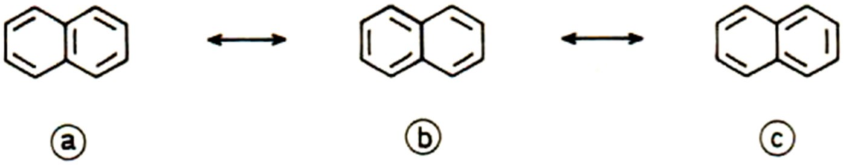
Coronen
Hexabenzobenzen

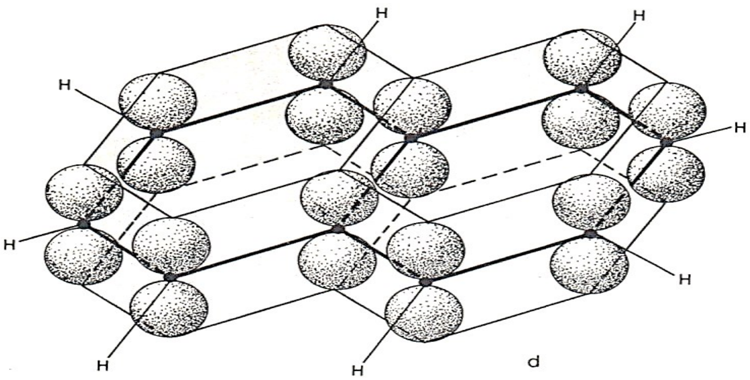


Hexaheicen
Phenanthro[a]phenanthren
3¸4-Phenanthrophenanthren

1.11. د اړيکو ځرنګوالی او ميزوميری:

دوه حلقه يې اروماتونه نفتالـين د بنزين په شان سطحی جوړښت (ساختمان) لري او دکاربن اتومونه يې د لسو SP^2 هايبرد اربتالو په واسطه سره تړل شوی دي چې دهغوی دتداحل په نتيجه کې دسگما(σ)اړيکي منځ ته راځي. د P لس ارتباله چې دکاربن اتومو پرسطحه عمودواقع دي،دهغوی د تداحل ځخه د سطحي دپاسه اولاندې د π الکترونی وريځی جوړيږي.دنفتالين لپاره لاندې دري سرحدي ميزوميري فورمولونه ليکلئ شو:



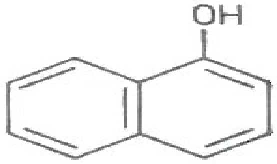


a-c: دنفتالين سرحدي ميزوميرې فورمولونه.

d:دنفتالين د πالكتروني وريځو جوړښت د pاربتالودتداحل ځخه

د نفتالين حلقې دنمرى وهنې ځخه دمعوضو دموقعيت د تعينولو لپاره ګټه اخيستل کيږی.

د پخوانۍ نوم ايښودنې پر اساس که نفتالين يوه معوضه ولرى نود الفا(α)اويا بيتا(β)په واسطه ښودل کيږی دمثال په توګه:



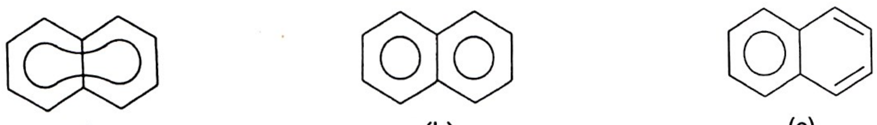
α-Naphthol

سربيره پردې داهم معمول ده چې په متراكم شوواروماتوکې حلقې په غټو حروفوD,C,B,A اودغسې نورو ښبانى کيږي.

فزيکی څيړنو ښودلی ده چې دنفتالين په ماليکول کې د π الکترونونه په زيمترى شکل ويشل شوي دي اودواړه حلقې يو شان قيمت لري او د πالكترونونه د π 10 الكتروني سيستم جوړوي.

دنفتالين د پور تينودرى kekulé سرحدي ميزوميري فورمولو ځخه بی غير د π 10الكتروني 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 12π الكتروني

سیستم سره اشتباه کیږي. د π 12 الکتروني سیستم د سوډیم نفتالین په مرکب کې وجود لري. نفتالین د(c)فورمول په شکل هم لیکلی شو.

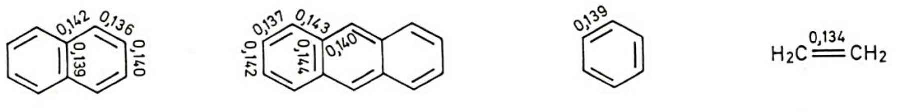


(a) (b) (c)

دنفتالین میزومیري انرژی 255,6kg/mol ده چې دهری حلقې لپاره ددي نیمایې قیمت 127,8kg/mol کیږی چې د بنزین د میزومیري انرژی 150,8 kg / mol په پرتله کمه ده. له همدې سببه نفتالین او په ځانګړی توګه لوی متراکم شوي ارومات (Acene)دبنزین په پرتله کم ثبات لری او اروماتیکي کرکتریې هم کم دئ.دا په دي معني چې دغه مرکبات دبنزین څخه فعال دي. دځینو مرکباتو میزومیري 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 زاویایې متراکم شوي حلقوي سیستمو کې دهری حلقې میزومیري انرژی زیاته ده له همدې کبله دخطی متراکم شوي حلقوي سیستمو په پرتله ثابت دي. ددي علت دادئ چې په زاویایې متراکم شوي حلقوي سیستمو کې د π الکترونونه په مناسب ډول ویشل شوي دي اود سرحدي ساختماني میزومیري فورمولو شمیریې زیات دئ د مثال په توګه دفینانترین لپاره پنځه او د انتراسین لپاره یواځې څلور دkekulé ساختماني فورمولـونه نوشته کولی شو. که چیرې د نفتالین او انتراسین داړیکواوږدوالی د بنزین سره مقایسه شي نولیدل کیږي چې په څو حلقه یې اروماتیکې سیستمو کې د C-1/C-2اړیکه یوڅه اولیفینی کرکترلري اود بنزین داړیکو په پرتله لنډه ده.



Naphthalin Anthracen Benzol Ethylen

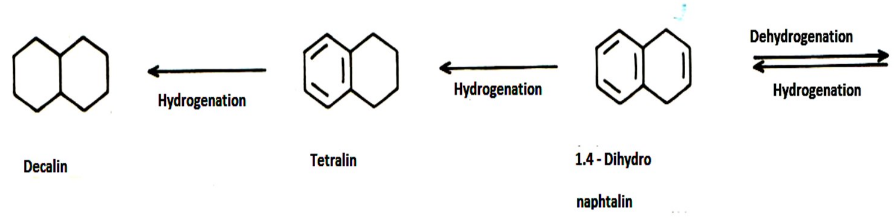
(داړیکواوږدوالی په nm)

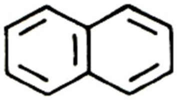
په همدا ډول د فینانترین د $C9/C_{10}$ اړیکه هم لږ څه اولیفینی کرکترلري.

2.11. دڅوحلقه یې ارومـاتـو استحصال:

یو شمیر زیات متراکم شوي ارومات او په خاص ډول نفتالین ، انتراسین، فینانترین او دهغوی دالکایل مشتقات د ډبروسکارو دقیراودخاورو تیلو د تقطیردپاتی شوي برخي څخه لاس ته راوړل کیږي.

همدارنگه د سایکلوالکانواو دهایدرواروماتیک هایدرو کاربنو لکه دتیترالین ددي هایدروجنیشن څخه دپلاتین، پلاډیم او نیکل په موجودیت کې حاصلیږي. د دې پرخلاف یو شمیر زیات هایدرو ارومات د څو حلقه یې اروماتو څخه جوړیږي.





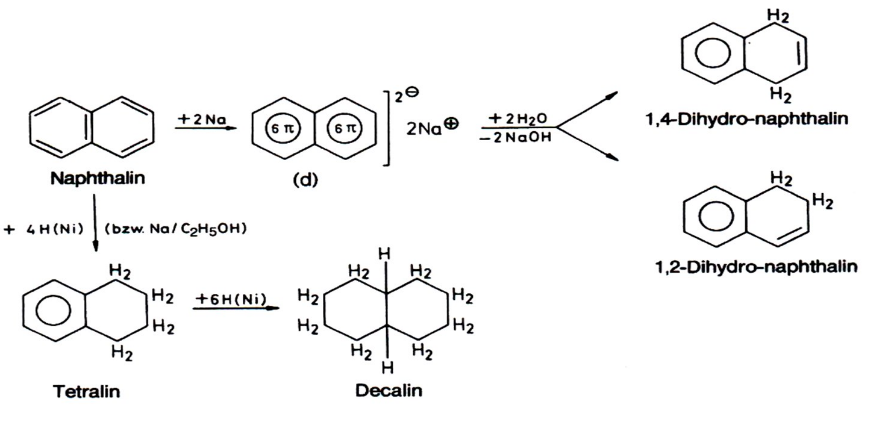
Naphtalin

3.11. نفتالین، **Naphthalin** : گاردین(Garden) په 1819 کال کې نفتالین دډبروسکارو په قیر کې پیداکړچي ٪6-5 په کې و جود لري او په صنعت کې د هغې څخه لاس ته را وړل کیږي. نفتالین بی رنگه ، جلا دار پاڼی ډوله کرستلونه او مخصوص بوی لری،

دويلى كيدو ټكه يې $80c^0$ دئ.په اوبوکې غيرمنحل اوپه معمولو عضوى محللو کې په اسانى حليږي.

دبنزين پر خلاف نفتالين د سوډيم اوالکولو سره په څومرحلوکې يعنې اول په 1,2 - Dihydro – naphthalin يا 1,4 – Dihydro – naphthalin او وروسي په 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin(Tetralin) هايدروجنيشن کيدلى شي.پردې سربيره دهايدروجن جمع کيدل(نصب)دنفتالين په 1,4- يا 1,2- موقعيتوباندې دالقلې فلزاتو په واسطه په ايتروکې ممکن دي . لومړى دالقلې فلزعضوى مرکب جوړيږي چې په هغې کې دالقلې فلز دوه الکترونونه پر کوم مشخص کاربن لوسکاليزيرت ندى او 12π الکتروني سيستم منځ ته راځي. په دغه انيون باندې په اسانى دوه پروتونونه نصب کيدلى شي.له همدې سببه دهغې د هايدرولايز څخه 1,4 – يا 1,2-Dihydro-naphthalin حاصليږي.

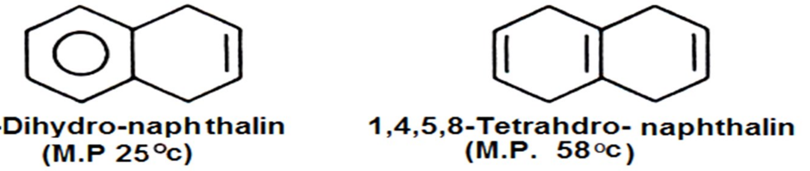
دنفتالين دکتلستى هايدرو جنيشن څخه لومړى تيترالين لاس ته راځې چې بنزوئيدى کرکترلري اوله همدې کبله په ډيره سختى په ديکالين هايدروجنيشن کيږي.

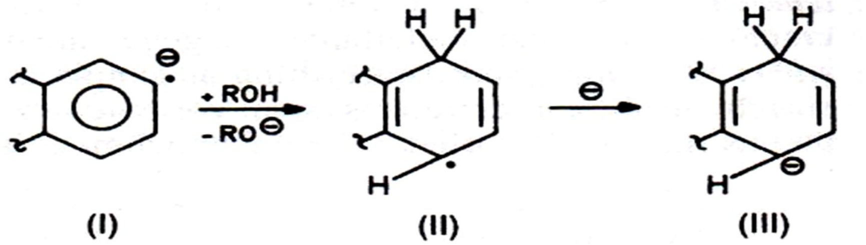


1.3.11. دبيرچ ارجاع (Birch- Reduction) :

دنفتالين regioselective هايدروجنيشن په 1,4-Dihydro-naphthalin باندې د سوډيم په واسطه په مايع امونيا اوالکولوکې اجرا کيږي. نفتالين په ايترو او الکولوکې

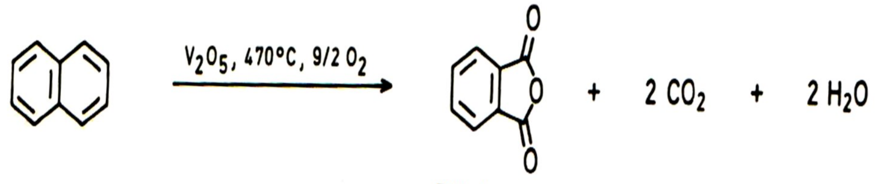
حليږي ، مايع امونيا وراچول کيږي او ورپسې فلزی سوډيم ورااضافه کيږي.که چيرې د سوډيم زيات مقدار استعمال شی نو پدې حالت کې 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin لاس ته راځي.





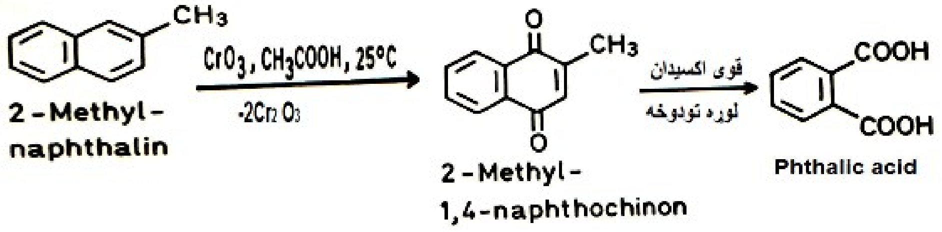
د سوډيم اتوم يوالکترون ورکوي او د(I) راديکال انيون جوړيږي. دغه راديکال انيون(I) د الکولو څخه يو پروتون پرځان نصب کوی او په(II) راديکال بدليږي چې د سوډيم اتوم څخه ديوه الکترون په رانيولو سره په انيون اوړي. دغه انيون دوباره د الکولو يو پروتون اخلي او د 1,4 - Dihydronaphthalin مرکب حاصليږي.

2.3.11. د نفتالين اکسيديشن : د نفتالين څخه د هوا د کتلستی اکسيديشن په واسطه په لوړه تو دوخه کې د فتاليک اسيد انهايدرايد مرکب حاصليږي چې د پوليمير په صنعت کې د منځنی مرکب په توگه ډير مهم شميرل کيږي.

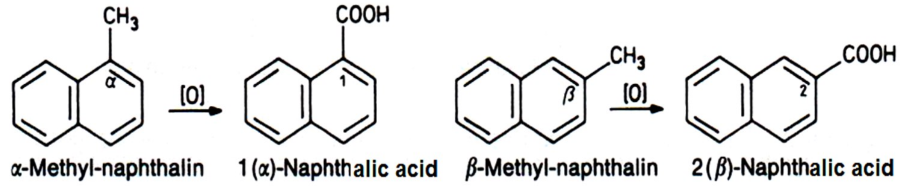


Phthalic acid anhydrid

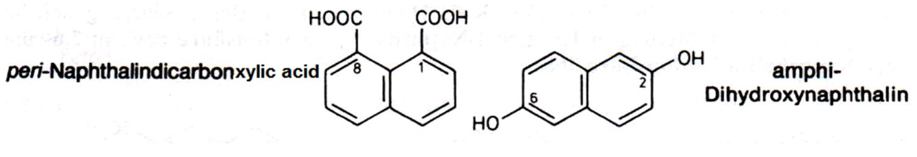
نفتالـین چې د بتا (β) په موقعیت کې د الکایل گـروپ لـری د کروم تیزابو په واسطه په 1,4 – Naphthochinon اکسدی کیږی . د اکسیدیشن دورته شرایطو لاندې تالوین په بنزویک اسید تبدلیږي . 1,4 – Naphthochinon د قوی اکسیدان سره په Phthalic acid اکسیدی کیږی.



د نفتالین مشتقاتو د ساختماني ایزومیري شمیر د بنزین مشتقاتو په پرتله زیات ده .
نفتالین چې یوه معوضه ولري زیاتره د ∞ او β په شکل ښودل کیږي.
دالفا- میتایل نفتالـین داکسیدیشن څخه 1(∞) – Naphthalic acid او دبیتا - میتایل نفتالین داکسیدیشن څخه 2(β) - Naphthalic acid حاصلیږي.

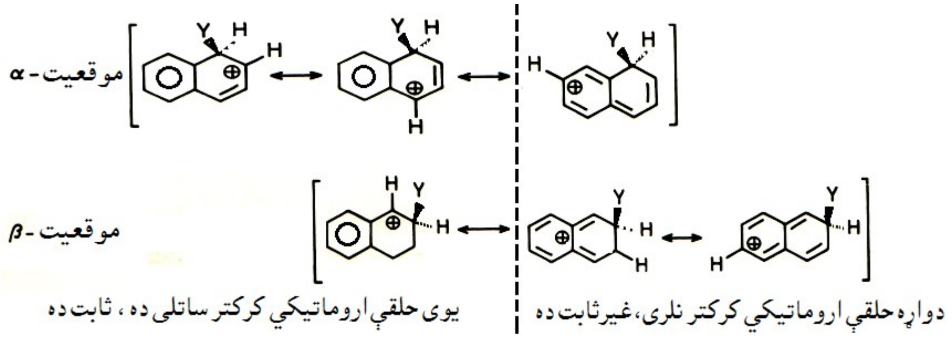


پخوا دنفتالین د 1,8 موقعیتو معوضي د "peri" او د 2,6 موقعیتو معوضي د " amphi " مختاړو (پیشوند) په واسطه ښودل کیدی د مثال په توگه:



3.3.11 دنفتالين تعويضي تعاملات : **نفتالين** د بنزين په شان **تعويضي تعاملات** اجرا كوي ، لاكن د دوهمي او نورو معوضو نصب كيدل په نفتالين كې دبنزين په پر تله پيچلي دي.اوله معوضه په نفتالين كې اصلاً د (الفا,α) په موقعيت كې نصب كيږي. كه چيري د معوضي حجم زيات وی اويا تعامل د تودوخې په لوړه درجه كې تر سره كيږي نو په استثنائی توگه د بيتا(β) محاصلې امكان زيات دئ.

داچی اوله معوضه د الفا په موقعيت كې نصب كيږي ، د دی علت دادئ چې منځنۍ Naphthonium-Ion دانرژي له لحاظه مناسبه وي او دهغې مثبت چارج په ښه توگه ويشل كيږي او دوه بنزوئيدی سرحدي فورمولونه لري . د بيتا(β) موقعيت د Naphthonium Ion لپاره يوا ځې يو بنزوئيد سرحدي فورمول ليكلی شو چې په هغې كې يوه حلقه اروماتيكي كركتر لري.



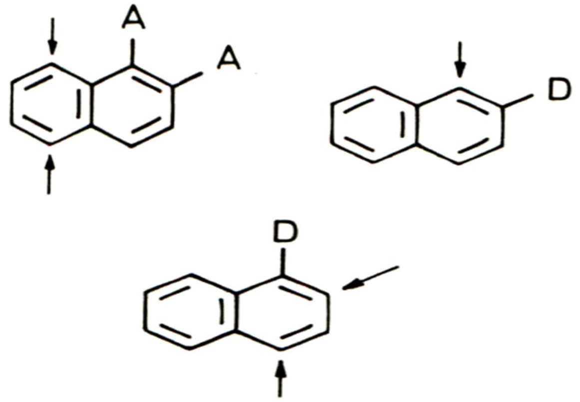
دوهمه معوضه يا په هغه حلقه كې چې اوله معوضه نصب ده اويا په دوهمه حلقه كې نصب كيدلی شي. ددوهمي معوضي نصب كيدل داولي معوضي په طبعيت پوری اړه لري اودلاندې قواعد و پراساس ترسره كيږي.

a) كه چيري د نفتالين دالفا α (1)په موقعيت كې دغسې معوضي نصب وي چې الكتروني كثافت په حلقه كې زياتوی لكه $-NH_2$,-OH او دغسې نور، نوپدی حالت كې دو همه معوضه د P(4) او O(2) موقعيتو كې (په ځينو شرايطو كې په 5 او 7 موقعيت كې) نصب كيږي.

که دغه ډول اوله معوضه د نفتالین د بیتا β (2) په موقعیت کې وی نودو همه معوضه د 1، 8 او 6 موقعیتو کې نصب کیږي.

b) که چیري د نفتالین دالفا (1) په موقعیت کې دغسې معوضي نصب وي چې الکتروني کثافت په حلقه کې کموی لکه $-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$ او دغسې نور، نوپدي حالت کې دوهمي معوضه ددې حلقې د میتا(m) په موقعیت کې نه نصب کیږي او زیاتره ددوهمي حلقې د 5،6 او 8 موقعیتو کې ځای نیسي. که چیري دغه ډول معوضه دنفتالین د بیتا(2) په موقعیت کې نصب وي نودوهمي معوضه د 5، 6 او 7 موقعیتو کې نصب کیږي.

په لنډه توګه ویلئ شو ، که یوه الکترون ورکوونکي (Donor) معوضه د نفتالین پر یوه حلقه نصب وي نودوهمی معوضه هم په همدې حلقه کې ځای نیسي. د دي پرخلاف که یوه الکترون رانیوونکي (Aczeptor) معوضه د نفتالین پریوه حلقه نصب وي نو دوهمی معوضه د نفتالین په دو همه حلقه کې نصب کیږي، چې دلاندې درومثالو په واسطه توضیح کیږي:

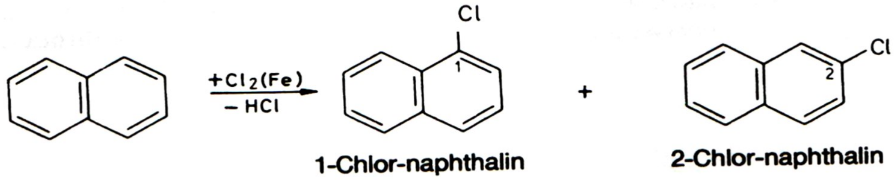


D = Donor الکترون ورکوونکی معوضه

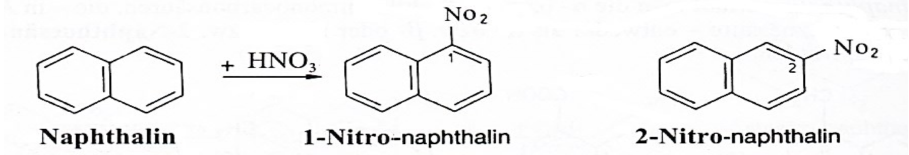
A = Aczeptor الکترون رانیوونکي معوضه

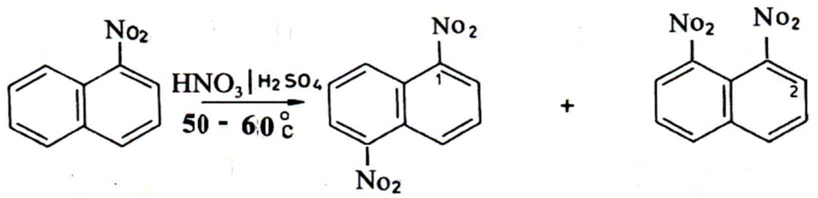
په پورتنیو دری مثالوکې د دوهمی معوضي غوره موقعیتونه دغشی (تیر) په واسطه ښودل شوی دي.

4.3.11. دنفتالين هلوجنيشن: **دنفتالين دهلو جنيشن 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 ټينګو (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 (ټينګ H_2SO_4 + ټينګ 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 د سرطان دناروغي سبب ګرځي.

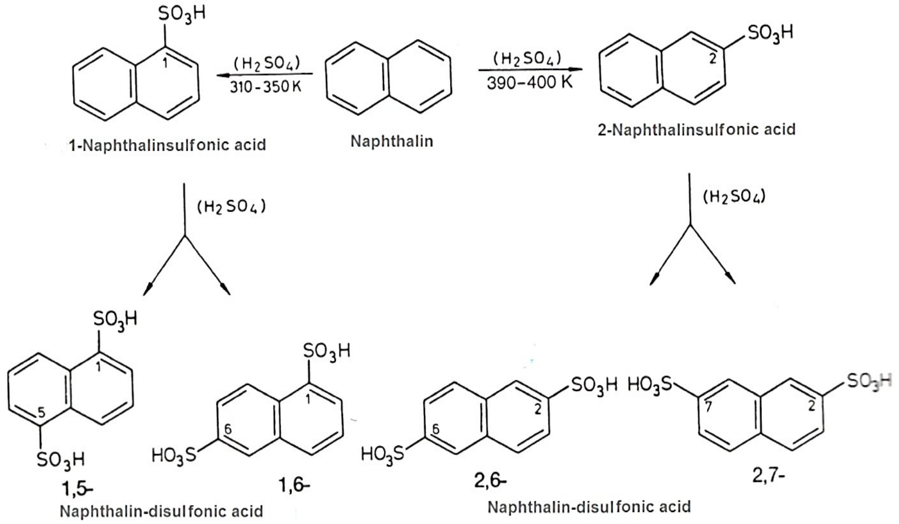




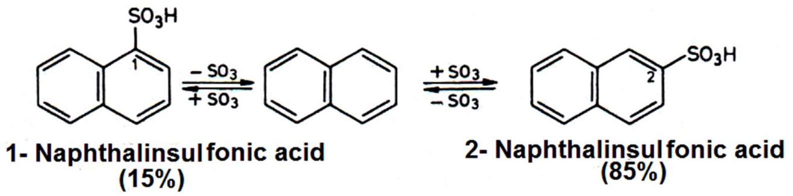
1,5-Dinitor–naphthalin   1,8–Dinitranaphthalin

6.3.11. دنفتالين سلفونيشن: **دنفتالين دسلفونيشن څخه دسانتي ګيراد د** 80^0 **څخه په ټيټه تودوخه کې داساسي مرکب په توګه 1 - Naphthalinsulfonic acid او**

د سانتي ګيراد د 120^0 څخه په لوړه تو دوخه کې 2-Naphthalinsulfonic acid حاصليږي دواړه تيزابونه دسلفونيشن دمشکلو شرايطولاندې په 1,5- او 1,6-Naphthalindisulfonic acid اوهمدارنګه په 2,6- او 2,7-Naphthalindisulfonic acid تبدليږي.

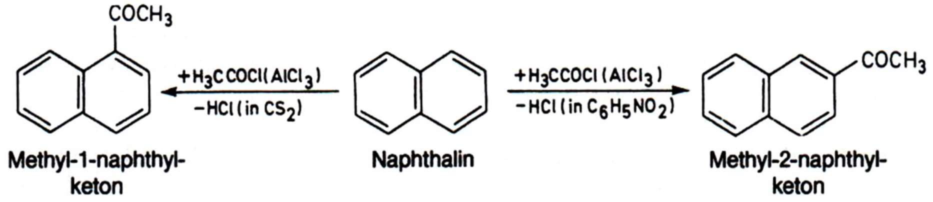


1. نفتالين سلفونيک اسيد په لوړه تودوخه کې په يوه کيمياوی تعادل کې په 2. نفتالين سلفونيک اسيد بدليږي، د منځني مرکب په توګه لومړی نفتالين منځ ته راځي.
1- نفتالين سلفونيک اسيد په ټيټه تودوخه کې توليديږي اوهم په اسانۍ دي سلفونيشن کيږي. دتودوخې په $160c^0$ کې لاندې کيمياوی تعادل منځ ته راځي (25):

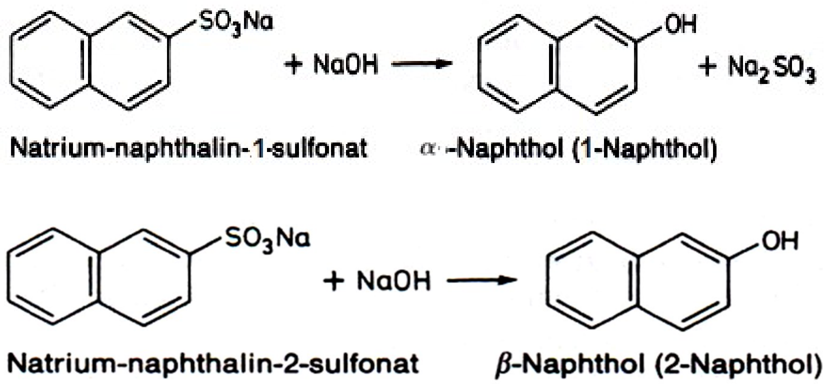


7.3.11. دنفتالين فريدل – کرفت اسايليشن: **د نفتالين د اسايليشن** څخه هميشه د 1-او 2- تعويضي محاصله حاصليږي، لاکن ددوی مقدار د تعامل په شرايطو پوری اړه لري. که چيري نفتالين ته د اسيتايل کلورايد سره په کاربن دای سلفايد

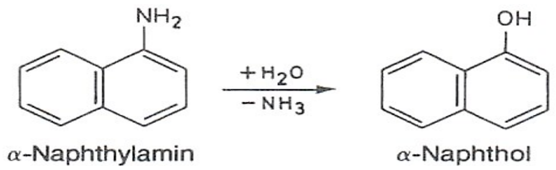
(CS_2) کې تعامل ورکړل شی نو په زياته اندازه 1- تعويضي محاصله او يوازې ٪25 د 2- تعويضي محاصله لاس ته راځي. ددې پرخلاف که تعامل د نيترو بنزين په محلل کې اجرا شی نو پدې حالت کې يوازې 2-تعويضي محاصله حاصليږي.



Naphthole (Hydroxynaphthaline) : د α-او β- نفتول لږ مقدار د ډبرو سکار و په قيرکې پيدا کيږي.په تخنيک کې αاو β– نفتول د 1- او 2- نفتالين سلفونيک اسيد د القلې مذابه څخه لاس ته راوړل کيږي د مثال په توګه:



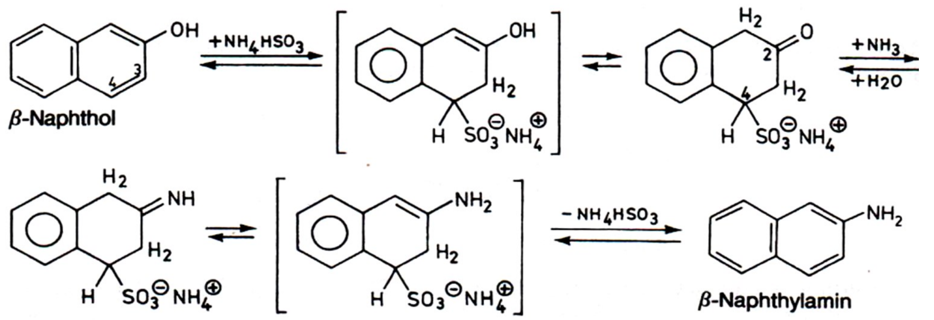
خالص الفا- نفتول د α– Naphthylamin دهايدرولايز څخه د ٪10 ګوګړوتيزابو په واسطه د تو دوخې په $180c^0$ او 10 bar فشار کې لاس ته راځي. د تعامل محاصله نږدې ٪85 ده.



الفا- نفتول ستنې ډوله کرستلونه لري دويلى کيدو ټکه يې $95c^0$ دئ او بيتا- نفتول ځلانده کرستلونه لري اود سانتى گيراد په 123 درجو کې ويلى کيږي.

4.11 Naphthylamine : داچي د β-Naphthol دهايدرووکسى گروپ (-OH) په اسانی د امينو(Amino) په گروپ تعويض کيږي ، ددي کارڅخه په تخنيک کې د– βNaphthol
د استحصال لپاره گټه اخيستل کيږي.

1.4.11 Bucherer Reaction: بيتا- نفتول ته د امونيم هايدروجن سلفيت داوبلن محلول او دټينگ (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 مالگه حاصليږي. حاصل شوي مالگه دامونيا سره تعامل کوي او دامونيم هايدروجن سلفيت د جداکيدو وروسته په β-Naphthol اوړي.دRieche اوSeeboth له مخې د تعامل ميخانکيت په لاندي ډول دئ.



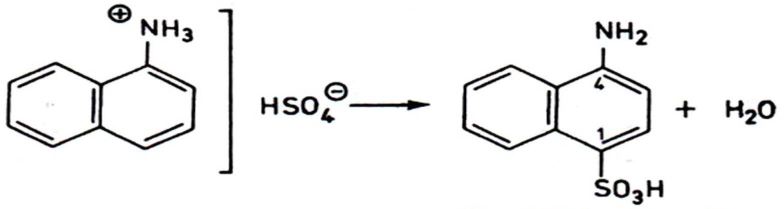
په ورته ډول α-Naphthylamin د α-Naphthol څخه لاس ته راوړل کيږي چې د منځني مرکب په توگه 1-Tetralon-3-Sulfonic acid منځ ته راځي. الفا- نفتيل امين په ښه توگه د α -Nitronaphthalin دارجاع څخه حاصليږي،ستنې ډوله کرستلونه لري اود ويلي کيدو ټکه ئي $50c^0$ ده. β - Naphthylamin (2- Naphthylamin) پاڼی ډوله

کرستلونه جوړوی او د سانتي ګیراد په 110^{0} درجوکې ويلي کیږي .دواړه قلوې دمنرالي تیزابو سره ثابتې کرستلي مالګې جوړوي.

نفتیل امین په عادي ډول دای ازوتیرت کیږي او د Azo- رنګه موادو د استحصال لپاره استعمالیږي.

β-Naphthylamin د سرطان دناروغئ سبب ګرځي.

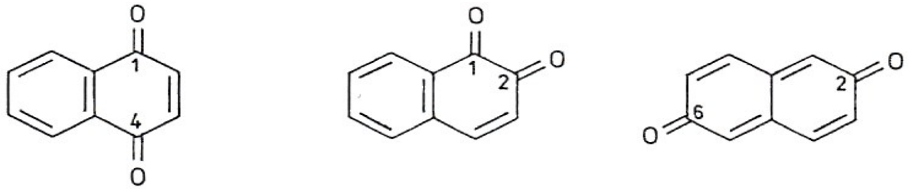
Naphthol- او Naphthylamin-Sulfonic acid: دواړه سلسله مرکبات د Azo- رنګه موادو د استحصال لپاره مهم شمیرل کیږي.دالفا- نفتیل امین سلفونیک اسید ساده مثال Naphthionic acid دئ چې په لاندې ډول حاصلیږي.



Naphthionic acid

Naphthionic acid د - Bisazo رنګه موادو Kongorotداستحصال لپاره استعمالیږي.

5.11. Naphthoquinone: د نفتالین دري Quinone پیژندل شوي دي:



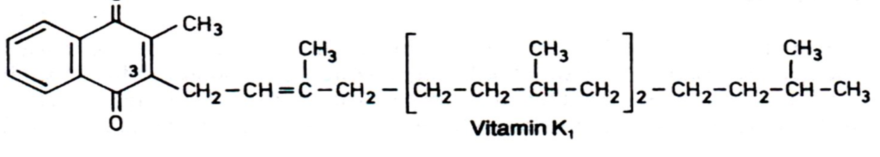
1,4(α)-Naphthoquinon   1,2(β)-Naphthoquinon   2,6(amphi)-Naphthoquinon

1,4 –Naphthoquinon (α-Naphthoquinon) دنفتالین او یا د 4-Amino-1- napthol داکسیدیشن څخه د Chromic acid په واسطه په خالصواسیتک اسیدکې

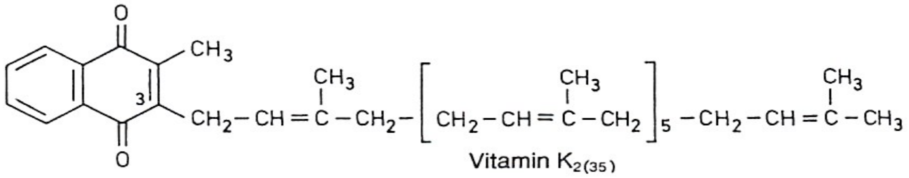
لاس ته راځي. زيړرنګي کـــرستلونه جوړوي اودويلي ټکه يې $126c^0$ دئ ، په فزيکي خواصو کـې p-Benzoquinon ته ورته دي.
1-Amino-2-naphthol د (β-Naphthoquinon)1,2- Naphthoquinon داکسيديشن څخه حاصليږي. زيړ رنګی ستنې ډوله کرستلونه لري او دسانتي ګيراد د 145 - $147c^0$ پورې ويلي کيږي . د α-Naphthoquinon پرخلاف بوی نه لري او داوبو د بخار په واسطه فرار نه کوي.
2,6 - Naphthoquinon (amphi - Naphthoquinon) دنفتالين يواځېني دوه هسته يې Quinon ده چې د Blei (iv) - Oxid په واسطه د 2,6 -Dihydroxy–naphthalin داکسيديشن څخه د بنزين محلول کې لاسته راوړل کيږي . زيړ سور رنګی منشورډوله کرستلونه لري او دويلي کيدو ټکه يې $130\text{-}135c^0$ دئ.دنورو دواړو Quinoneپه پرتله ددي تخمض کوونکئ اثر قوی ده.
د1,4 – Naphthoquinon ځيني مشتقات په طبعيت کـې پيدا کـيږي د مثال په توګه:
Juglon (5 - Hydroxy – 1,4 – naphthoquinon)چې په غوزانو (چارمغز) کې پيدا کيږي او دپوستکی د نصواری رنګ سبب ګرځي او همدارنګه ويټامين K_1 او K_2، چې د Menadion) 2 – Methyl -1,4 – naphthoquinon (څخه مشتق کيږي.
دويټامين k کموالی په وجود کې دويني دټينګيدو جريان اخلال کوی او وينه ډيره نرئ کيږي.

11.5.1. Vitamin k1 (2-Methyl-3-phytyl-1.4-naphthoquinon) :

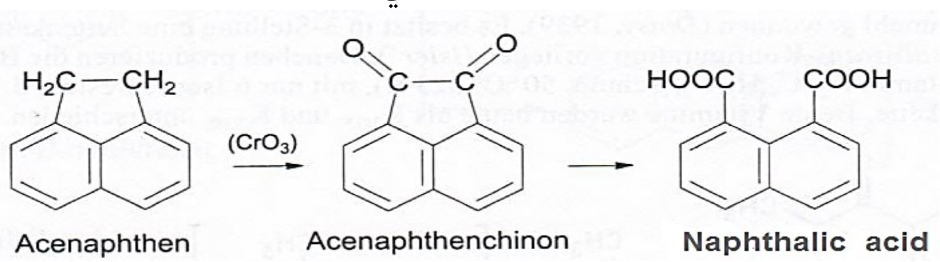
ويټامين K_1 ، $C_{31}H_{46}O_2$ په پالک (سابه)، ملی کې پيدا کـيږي او لومړی ځل Karrer په 1939 کال کې د پترول ايتر اکسترکشن په واسطه ديوه زيړ رنګي چسپناک تيلو په څير جدا کړل. دهغې ساختمان Fieser په 1939 کال کې دويتامين K_1 د سنتيز په واسطه ثبوت کړ.



2.5.11. Vitamin K2: ويټامين K_2 ، $C_{46}H_{64}O_2$ دخوسا ماهي پوډرو څخه 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 تړلي دي اود trans ، Konfiguration لري. ويټامين k_2 ديوه بکتری ويټامين څخه شميرل کيږي . ددي ترځنګ بکترياوي يو ايزوپرينوئيد vitamin k_2,$C_{41}H_{56}O_2$ توليدوی چې دويلي کيدو ټکه يې $50c^0$ دئ او يوائې 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.



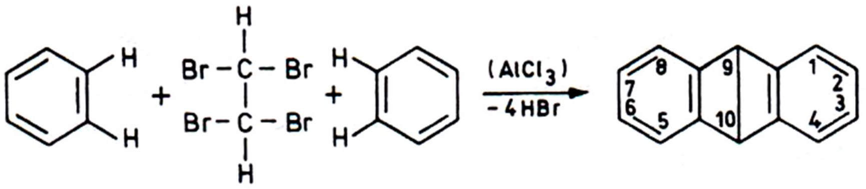
6.11. Acenaphthen :
Acenaphthen (Peri-Ethylen-naphthalin يا-1،8) ، $C_{12}H_{10}$ دډبروسکارو دقير په $300c^0$ کې حاصل شوي فرکشن (Fraction) څخه جدا کيږي او بی رنګه، ستنې ډوله کرستلونه جوړوي ، دتودوخي په $96c^0$ کې ويلی کيږي . دهغې داکسيديشن څخه دکروميک اسيد په واسطه په خالص اسيتک اسيد کې لومړئ (Acenaphthoquinon) 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.



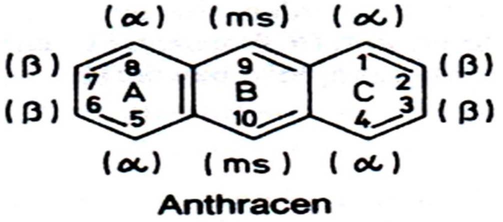
7.11. انتراسين (Anthracen) :

انتراسين ، $C_{14}H_{10}$ په ۱۸۳۲ کال کې د ډېر و سکارو په قیرکې کشف شو چې تر اوسه پورې په تخنیک کې د هغې څخه لاس ته را وړل کیږي. پاک انتراسین بې رنګه پاڼې ډوله کرستل کیږي، دویلې کیدو ټکه یې $218c^0$ او د uv په رڼاکې قوي آبي بنفش فلوریسنس (Fluorezenz) ښکاره کوي. په جوش بنزین کې په ښه توګه حلیږي.

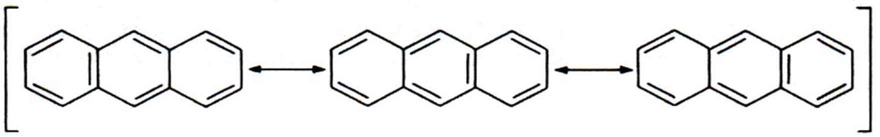
1.7.11. د انتراسين جوړښت: **دانتراسين په ماليکلول کې د بنزين درې حلقې په خطي** ډول سره تړلي دي .انتراسين دفريدل - كرفت تعامل له مخې د بنزين، Tetrabromethan او الومينيم كلورايد څخه حاصليږي .ترډيره و خته پورې دفريدل – كرفت د سنتيز له سببه دانتراسين لپاره لاندې د پل فورمول (bridge Formel) منل شوئ وه:



Armstrong او Hinsberg وروسته لاندې ساختماني فورمول چې په اوسنې وخت کې هم معمول ده دانتراسين لپاره ترتیب کړ:

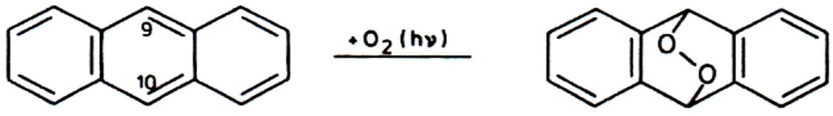


دانتراسين نمره وهل (شميرنه) نفتالين ته ورته ده. د 9 او 10 موقعيتونه د meso (ms) په څير هم ښودل كيږي ، ليكن په عمومي ډول دنمري وهل غوره ګڼل كيږي.
دنفتالين په شان دانتراسين د 14π–Electronensystem لپاره لاندې درې ميزوميري فورمولونه ليکلئ شو:



انتراسين د درو حلقو په لرلو سره دايزمير شمير هم زيات دئ دمثال په توګه که انتراسين يوه معوضه ولري نودري ايزومير لرى لکه دالفا(α-) ، بيتا(β-)او ميزو(ms-)مرکبات.که چيرى دوه يوډول معوضي وي نود ايزومير شمير 15 ته رسيږي.

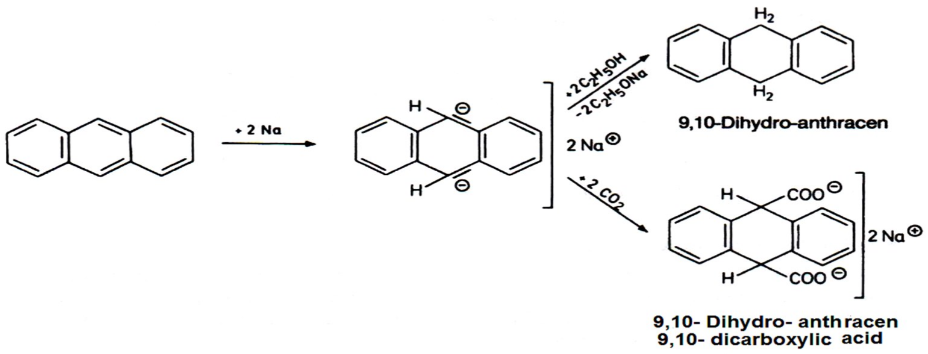
2.7.11. دانتراسين جمعي تعاملات : دانتراسين دري واړه حلقې يوشان کيمياوي فعاليت نلري.9او10 موقعيتونه دجمعي تعاملاتو لپاره ډير فعال دي چې دهغوي د جمعي تعامل په نتيجه کې دوه بنزوئيدي سيستمونه (π-Electronensextett) دانتراسين په خارجي حلقوکې منځ ته راځي. که چيري د انتراسين محلول ته د مثال په توګه د اکسيجن په اتموسفير کې د uv وړانګې تيرى شي نو Anthracenperoxid حاصليږي.



Anthracen   Anthracenperoxid

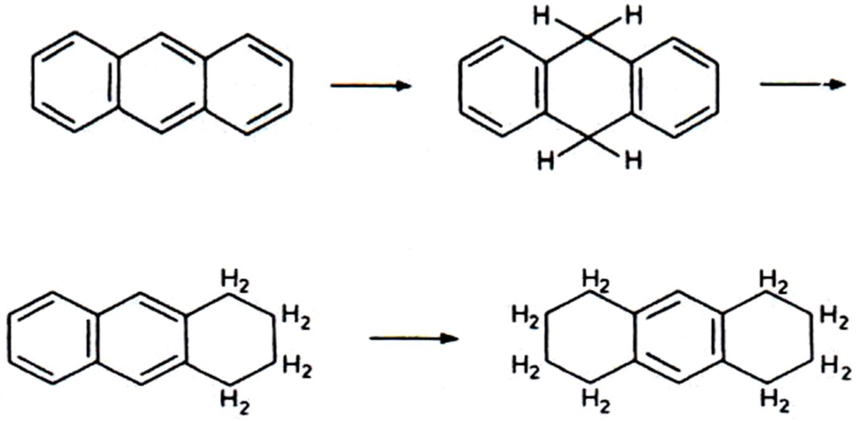
دبرومين د جمعي تعامل څخه 9,10-Dibrom-9,10-dihydro-anthracen لاس ته راځي.

که دانتراسين ايترى Suspension دسوډيم پوډرو سره د نايتروجن په اتموسفير کې په يوه Schlenk-pipe نل کې و ښورول شي نو يو آبى Dinatrium جمعي مرکب جوړيږي .دغه مرکب دالکولو سره په 9,10-Dihydro-anthracen اوړی ،او که د کاربن داى اکسايد و چ ګاز ورتيرشى نود 9,10-Dihydro- anthracen-9,10-dicarboxylic acid د Dinatrium مالګه 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 څنگ حلقوته انتقال کيږي.

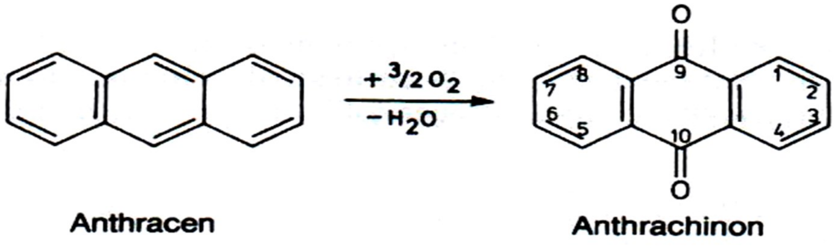


د Octahydro-anthracen دمنځنۍ بنزوئيدی حلقې هايدروجنيشن په ډير ورو اجرا کيږي چې دهغې څخه د Perhydroanthracen ، $C_{14}H_{24}$ د Cis-trans مختلف ايزوميرلاس ته راځي.

3.7.11. دانتراسين مشتقات : دانتراسين د9 او 10 موقعيتونه په اسانۍ د تخمض کوونکو موادو په واسطه اکسيدی کيږي او (9,10 - Anthracendion) 9,10 - Anthraquinon حاصليږي . Anthraquinon د اوليه موادو په توگه د Alizarin او Indanthren رنگه موادو د استحصال لپاره استعماليږي.

Anthraquinon .4.7.11 :

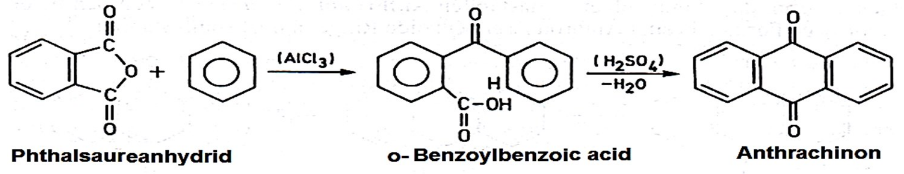
5.7.11. استحصال :a) Laurent په کال 1840 کې لومړئ ځل Anthraquinon دانتراسين داکسيديشن څخه دښوری تيزابو په واسطه حاصل کړ. په دغه تعامل کې دانتراسين نايتريشن نه اجراکيږي او يواځې داکسيديشن عمليه په ډيره چټکۍ تر سره کيږي.



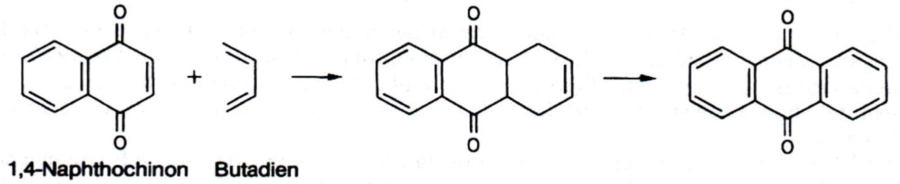
b) په لابراتوار کې دانتراسين تخمض د سوډيم دای کرومات په واسطه په خالصو اسيتک اسيد کې اجرا کيږي. په تخنيک کې د مايع حالت کې د Chromtrioxid څخه د تودوخې په $50\text{-}100c^0$ کې او يا دگاز حالت کې د تودوخې په $340\text{-}400c^0$ کې دهوا څخه د تخمض کوونکو مواد په توگه کار اخيستل کيږي.

C) Antraquinon د فريدل کرفت تعامل له مخې دفتاليک اسيد انهايدرايداو بنزين څخه د الومينم کلورايد په موجوديت کې حاصليږي . لومړی O-Benzoyl benzoic

acid منځ ته راځي چې د ټينګو ګوګړو تيزابو سره د اوبو د جداکيدو وروسته په Antraquinon اوړي.

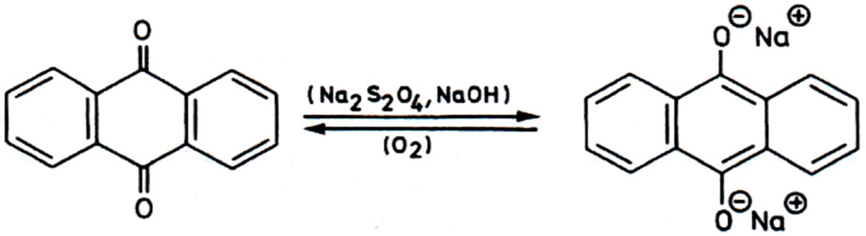


دتعامل کوونکو موادپه تغيرولو سره کيدای شي تعويض شوي Antraquinon حاصل شي.
d) Antraquinon د Diels-Alder تعامل په واسطه د 1,4-Naphthoquinon او Butadien څخه دحاصل شوي مرکب د دي هايدروجنيشن په واسطه لاس ته را وړل کيږي.



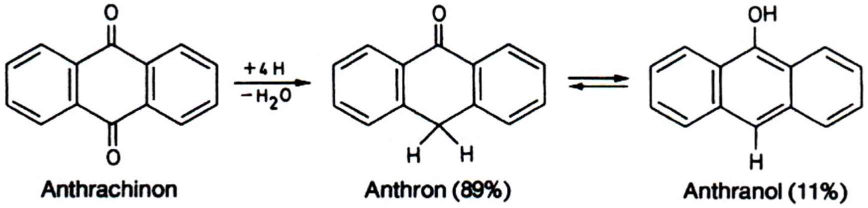
6.7.11. د **Antraquinon** خواص: Antraquinon زيړرنګی ستنې ډوله کرستلونه لري، دويلی کيدو ټکه يې $286c^0$ دئ او دتودوخې په لوړه درجه کې Sublimation کيږي.

په ښه توګه په جوش بنزين کې حليږي. Antraquinon د p-Benzoquinon پرخلاف ډير ثابت دي.کوم سوچه قينوئيدی (شينوئيدی) کرکتری نلری ، مګرد Quinon او Diketon ترمنځ منځنی موقعيت لري . له همدې کبله د P-Quinon ځانګړی 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 هايدرواکسايد په واسطه په 9,10-Antrahydroquinorn ارجاع کيږي چې په القلی کې حل ده.دهوا داکسيجن سره دوباره Antraquinon جوړيږي.



که Antraquinon دقلعي (Sn) او دمالګې تيزابو په واسطه په استيک اسيد کې ارجاع شي نوبی رنګه Anthron [9(10H)-Anthracenon] چې د ويلی کيدو ټکه ئي 155ċدئ ، لاس ته راځي.

انترون دخپل phenol-Form نصواری زيړرنګي Anthranol توتومير دئ. ددواړو توتوميری فورمونو څخه Anthro دوه بنزوئيدی حلقې لري او ثابت دئ.

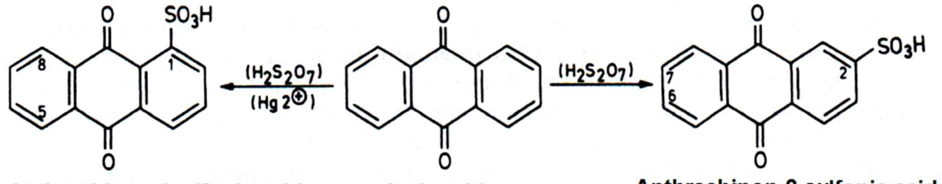


Antraquinon دجست دوړوزرو دتقطير په واسطه تر Anthracen پوری ارجاع کيږي.

7.7.11. د **Antraquinon** تعويضي مرکبات: د Antraquinon دخارجی بنزين حلقو دهايدروجن اتومو تعويض په وروترسره کيږي ،داځکه چې ددواړو کربونيل ګروپو په واسطه غيرفعالې دي. د دوی مخامخ (مستقيم) هلوجنيشن مشکل دئ او يوډول مرکب نه حاصليږي. له همدی سببه دانتراقينون دهلوجنيشن تعويضي مرکبات زياتره د (c) طريقې له مخې لاس ته راوړل کيږي.

دانتـراقـينون د نايتـريشـن څخـه د نيتريرتيـزابو په واسطه د مشکـلـو شرايط لاندې 1- Nitro - anthraquinon جـوړيږي ، چـــې دهغــې ترڅنګ ډيرلږ مقـدار د 1,5- او 1,8-Dinitroanthraquinon هم منځ ته راځي.

دانترقينون دسلفو نيشن څخه چې په تخنيک کې ډير مهم دی د دود کـوونکي ګوګړو تيزابو (SO_3 40-50٪) سره د تودوخې په $140\text{-}160c^0$ کې Anthraquinon-2-Sulfonic acid حاصليږي. که د سلفونيشن مخلوط ته لږ مقدار $HgSO_4$ ورعلاوه شي نو نږدې يواځـې Anthraquinon-1-Sulfonic acid توليديږي.د Hg^{2+} ايونو کتلستی اثر تراوسه په پوره ډول ندی توضيح شوئ.



د پورتنيـو دواړو مونوسلفونيـک اسيد ورپسی سلفونيشن څخه چې په دوهمـه بنزوئيـدی حلقه کې اجـرا کـيږي ، 2,6 او 2,7-Anthraquinon-disulfonic acid اويا 1,5 او1,8-Anthraquinon-disulfonic acid حاصليږي.

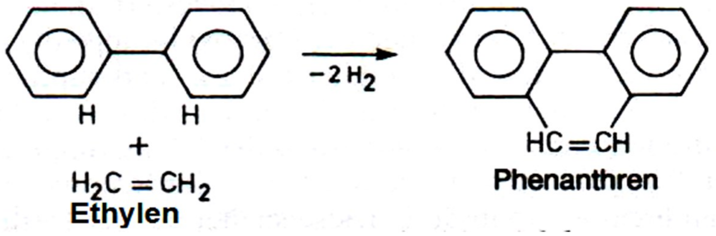
دانتراقـينون سلفونيـک اسيد د -Sulfonyl ګروپ نکليـوفيل د هايدروکسی اويادامينو ګـروپو اوکـله هـــم د هلـوجن اتومـو په واسطه تعويض کـيدلی شـي. امينو انتراقينون په تخنيک کې د اړوند نايترو انتراقينون د ارجاع څخه لاس ته راوړل کيږي.

-1-Amino او 2-Amino-anthraquinon سورستنې ډوله کرستلونه لري او دويلـی کيدو ټکي يې $252c^0$ او $302c^0$ دي.

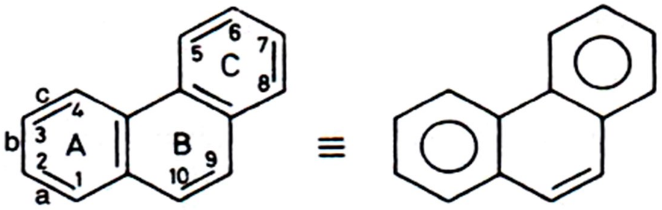
8.11. فينا نترين **Phenanthren :**

Phenanthren د Anthracen ايزوميرده او د انتراسين په څير د ډبروسکارو قيرکې دانتراسين تيلو څخه جداکيږي. په فينانترين کې د بنزين دری حلقې په زاويايې ډول ترتيب شوی دي، داپه دي معني چې د حلقو د منځنی ټکود پيوستون څخه يوه زاويه جوړيږي. که

د Biphenyl بخار او ایتلین د تودوخي په لوړه درجه کې يوه روښانه ، ځليدونکي نل ته تیرکړو نولږ مقدار فینانترین جوړیږي. فینانترین د 2,2-Vinylen –biphenyl په توگه په نظر کې نیولی شو.

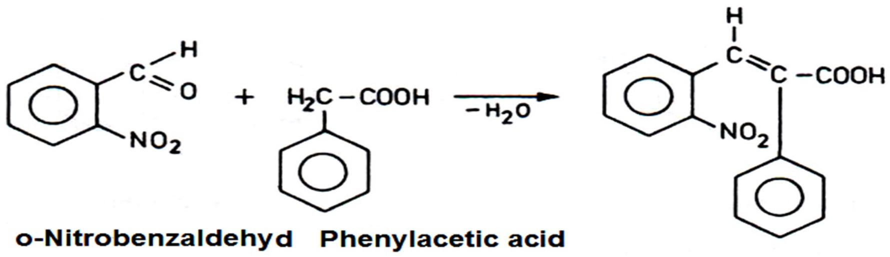


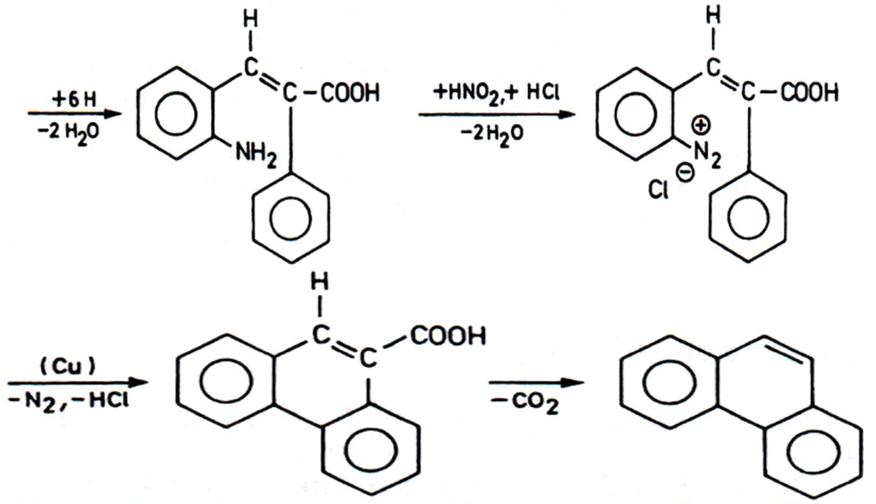
دانتراسین په څیر په فینانترین کې هم یو 14π-Electronensystem وجود لري.



1.8.11. استحصال: فینانترین په تخنیک کې دډبروسکارو دقیر څخه لاس ته را وړل کیږي. ددي تر څنگ دفینانترین د سنتیز مهمی طریقی په لاندې ډول دي:

a) Pschorr–Synthese (1896):



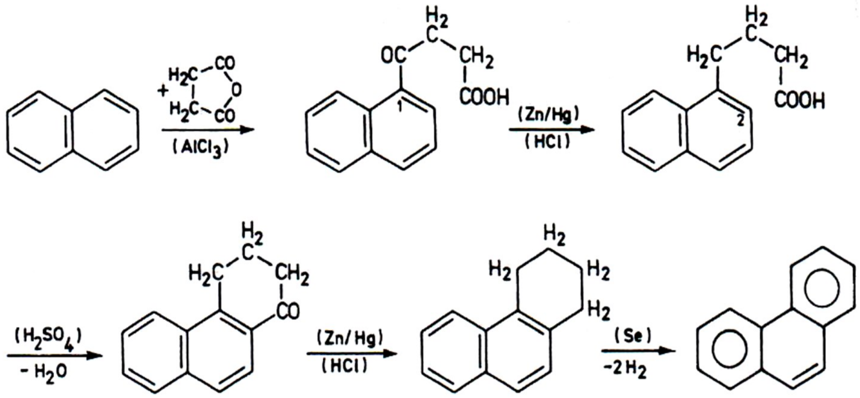


Phenanthren-9-carboxylic acid **Phenanthren**

د Perkin سنيتز ته ورته لومړی د O- نيتروبنزالديهايد او فينيل اسيتک اسيد د کنډينزيشن څخه α –Phenyl-o-nitro –zimtacid جوړيږي. څرنګه چې دغه مرکب کې فينيل او کربوکسيل ګروپ يوبل سره د فعه کوي نو له همدې سببه د فينيل دواړه هستې د Cis موقعيت اختياروي او ددواړو حلقو د پيوستون (ارتباط) امکان برابريږي. وروستۍ مرحله کې دنيترو ګروپ د امين په ګروپ ارجاع کيږي، چې دهغې د دای ازوتيشن وروسته د مس پوډرو په موجوديت اود نايتروجن په جدا کيدو سره حلقه تړل کيږي او Phenanthren-9-carboxylic acid حاصليږي . ددې څخه دخلا تقطير په واسطه کاربن دای اکسايد جدا کيږي او Phenanthren لاس ته راځي.ددې طريقې له مخې داوليه مواد په تغيرسره تعويض شوی Phenanthren هم حاصليدلی شي.

b) Haworth-Synthese (1932): دنفتالين داسايليشن څخه د Friedel-Crafts تعامل له مخې د Succinicacid anhydrid په واسطه لومړی β-[1-Naphthoyl] – propionic acid جوړيږي ، چې د Clemmensen ارجاع په واسطه په ɤ-[1- Naphthyl] – butyric acid اوړي.

د ټينګو ګوګړو تيزابو سره داوبو جداکيدو وروسته په دوهم موقعيت کې حلقه تړل کيږی . دClemmensen Reduction په واسطه کيتون ارجاع کيږي او ورپسې د Selen(se) سره د دي هايدروجنيشن عمليه اجراکيږي او Phenanthren حاصليږي.

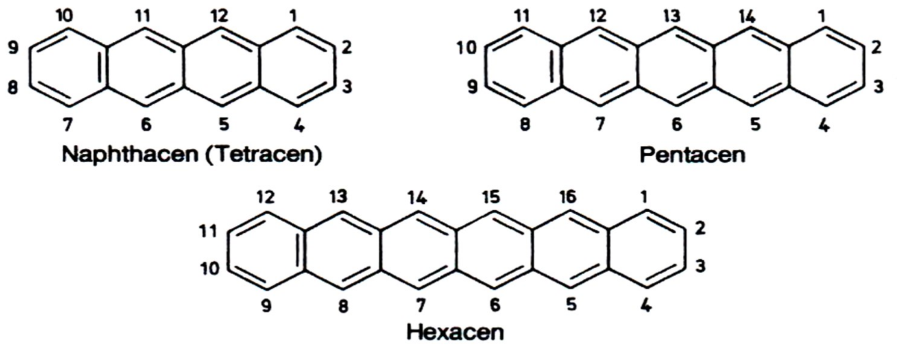


دنفتالين اسايليشن کيدای شي د تعامل د نورو شرايطو لاندې په دوهم موقعيت کې هم تر سره شي، خوسره لدې هم تعامل يوائې د پاس په شان په اول موقعيت کې اجرا کيږي اوهميشه Phenanthren حاصليږي نه Anthracen د Haworth طريقه اساسٱ فينانترين دالکايل مشتقاتو داستحصال لپاره استعماليږي.

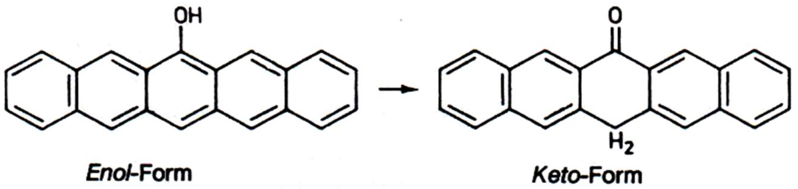
2.8.11. خواص: فينانترين بي رنګه،ځليدونکې پاڼې ډوله کرستلونه جوړوي ، دويلي کيدوټکه يې $101c^0$ دي اوپه بنزين او ايتروکې په اسانی حليږي او محلول آبی فلوريسنس (Fluorezenz) ښکاره کوي . کيمياوی تعاملات زياتره په 9 او ۱۰ موقعيتو کې اجرا کيږي . د فينانترين د کتلستی هايدروجنيشن څخه د مس او کروم اکسايد په واسطه لومړي د 9 او ۱۰ موقعيتو دوه ګونې اړيکه هايدروجنيشن کيږي چې له هغې څخه 9,10-Dihydro-phenanthren توليديږي . 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
Octanthren او (1,2,3,4-Tetrahydro-phenanthren)Tetranthren
(1,2,3,4,5,6,7,8,-Octahydro-phenanthyen) حاصليږي.

9.11. پـولـی سکـلیـک ارومـاتـیـکِي هـایـدروکـاربـنـونـه :
(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH): يوشمير لوړ متراکم شوي هايدروکاربنونه د ډبروسکار و دقير څخه جداکيږي او ځيني نوريې په مصنوعـي ډول استحصال ليږي . دغه مرکبات د Clar له مخې په لاندې ډول صنف بندي کيږي.

1.9.11. Acene: اسين د Anthracen څخه د نورو بنزين هستو د خطی تراکم په واسطه مشتق کيږی ، ډير فعال او رنگه مواد دي. Naphthacen (Tetracen) نارنجی زيړ، Pentacen آبی بنفش او Hexacen تياره شين رنګونه لري . پنتاسين او هکزاسين د هوااو روښنايې په مقابل کې ډير زيات حساس دي. د پناسين کرستلونه د سانتې گراد په $171c^0$ درجوکـې ويلی کيږي او دعضوی نيمه هادي په توګه استعماليږي.

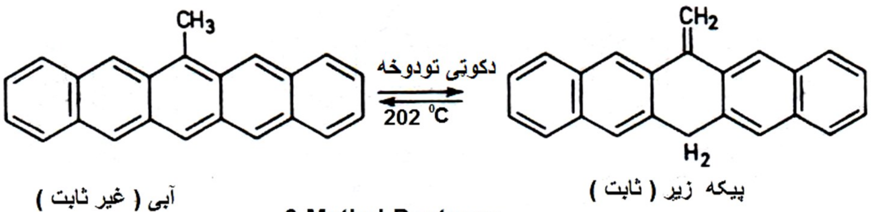


د Acen د - ms (meso) فعـال موقعيتو د جمعـي تعامل څخـه ، د مثال په توګـه: د Maleicacid anhydride د Diels-Alder تعامل په واسطه د Acen سيستم په دوو کوچنيو اروماتيکي رابطوی سيستمو اوړي . د دې په نتيجه کې حاصل شوی مواد بی رنګه او د Acen په پرتله ډير ثابت دي. له بلی خوا د Acen ثبات د پروتونو دانتقـال په واسطه د meso په موقعيتو کې حاصلـيدلـی شي ، دمثال په توګه- 6 - Hydroxy pentacen يواځې د توتوميري د Keto-form په شکل وجود لري.



6-Hydroxy-pentacen

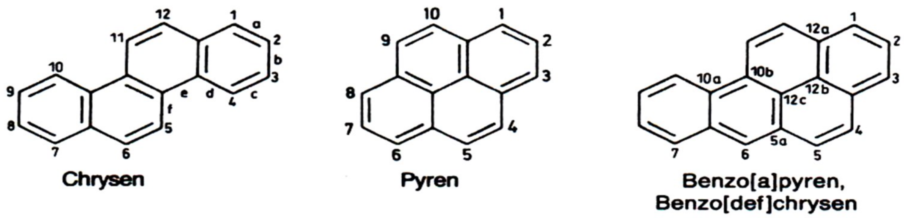
همدارنگه د Acen ځينې ميتايل مشتقات په يوه مشخصه تودوخه کې د تو تو ميرى د Methylenform په جوړولو سره ځان ثابتوى د مثال په توګه:



6-Methyl-Pentacen

2.9.11. سرطانى هايدروکاربنونه **(Carcinogen hydrocarbons) :**

يوه سلسله Carcinogen هايدروکاربنونه د Chrysen يا pyren څخه مشتق کيږى او دغسې تصور کيدلی شي ، چې دوى په Phenanthren باندې ديوى بنزين حلقې د تراکم څخه جوړ شوي دي . د دغه سلسلې ټول مرکبات او په ځانګړي توګه Benzo[a] pyren (1,2-Benzpyren , Benzo[def]chrysene) د سرطان مرض د پيدا کيدو سبب ګرځي.دغه مرکب د ډبرو سکارو په قيرکې پيدا کيږي.



10.11. لـنـډیـز:

متراکم شوی ارومات د بنزین په څیر سطحی جوړښت او ارومانیکي کرکتر لری دهغوی پای (π) الکترونونه دیلو کلایزیشن کیږي ، الکتروفیلي تعویضي تعاملات و رباندې اجراکیږی د بنزین په پرتله فعال دي او تر حده جمعي تعاملات هم ورباندې اجرا کیدلی شي . دمتراکم شوی اروماتو چې په څو حلقه یې او یا پولي سکلیک (polycyclic) اروماتو هم یادیږی ، ساده مثال نفتالین دی.نفتالین د بنزین ددوو حلقه څخه جوړ دی چې په هغې کي دکاربن دوه اتومونه شریک دي.مهم څوحلقه یې ارومات ځانګړی نومونه لري اوکاربنونه یې په خاص توګه نمره وهل کیږی.دنوم ایښودنې په معمولې(مروج)سیستم کې د نفتالین د C-1او C-2 موقعیتو په الفا($\acute{\alpha}$)او بیتا (β) هم ښودل کیږي.

11.11. پوښتنې :

11. متراكم شوي اورومات څه ډول اروماتو ته ويل کيږي توضيح يې کړی؟
2. دبنزين دری حلقې په څوډوله تراکم کولی شي؟
3. متراکم شوی اورومات څه ډول جوړښت لري دهغوی فعاليت د بنزين په پرتله تشريح کړی.
4. دنفتالين د کاربن اتومونه کوم هايبرد او ربيتال لري؟
5. ولې نفتالين د بنزين په پرتله کم ثبات لری او فعال دی؟
6. ددې علت څه دی چې زاويايې متراکم شوي حلقوي سيستمونه د خطي متراکم شويې حلقوي سيستمو په اړوند ثابت دي؟
7. دنفتالين د کتلستی هايدروجنيشن څخه کوم مرکب لاس ته راځي؟
8. دنفتالين د بيرچ ارجاع (Birch-Reduction) ميخانکيت وليکئ ؟
9. دنفتالين داکسيديشن څخه کوم مرکب لاس ته راځي؟
10. دنفتالين د کوم موقعيتو معوضي د "peri" اودکومو موقعيتو معوضي د "amphi" مختاړی په واسطه ښودل کيږی؟
11. د دوهمي معوضي نصب کيدل په نفتالين کې داولې معوضي په کومو ځانګړتيا و پوری اړه لری، توضيح يې کړی؟
12. ά-Naphthol او β–Naphthol څرنګه لاس ته راځي؟
13. دنفتالين څوډوله قينون (Quinone) وجود لري؟
14. د $Vitamin\ K_2$ ساختماني فورمول رسم کړی اود $Vitamin\ K_1$ څخه څه تو پير لري؟
15. دانتراسين ساختماني ميزوميري فورمولونه وليکی؟
16. دانتراسين داکسيديشن څخه دښوری تيزابو په واسطه کوم مرکب لاس ته راځي؟
17. د فينانترين (Phenanthren) داستحصال يوه طريقه وليکئ؟

دولسم فصل

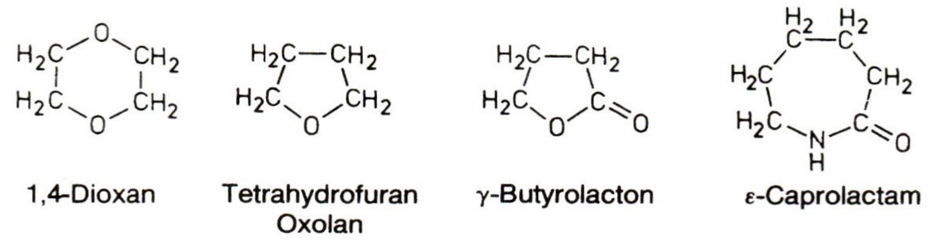
هیتروسکلیک مرکبات (Heterocyclic Compounds)

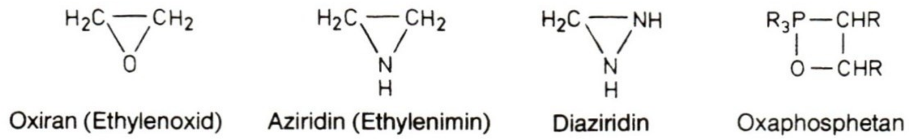
12. سریزه :
هیتروسکلیک مرکبات هغه سلسله حلقوی مرکبات دي چې دهغوی په حلقه کې دیوه ساختماني جز په توګه پر کاربن سربیره یو هیترواتوم او یا څو هیترو اتومونه موجود وي.په عمومي توګه هغه هیترواتومونه یعنې د کاربن څخه بې غیر بیګانه اتومونه چې په حلقه کې وجود لري نایتروجن (N) اکسیجن (O) اوسلفر (S) دي.ځیني وختونه په حلقوی جوړښت کې د هیترواتوم (بیګانه اتوم) په توګه AS، Si، P او Se هم برخه لري. د هیتروسکلیک په مرکباتو کې کیدای شي 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 ثابتې دي.
پدې سربیره پدغه حلقوی سیستم کې هغه مرکبات هم برخه لري چې د یوه هیتروسکلیک حلقوی سیستم د یو ځای 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 کیږي.

1- هیتروسایکلو الکان(Heterocyclo alkane)
2- هیترو اروومات(Heteroaromat)
3- هیتروسایکلو الکین(Heterocyclo alkene)

1.12. هیتروسایکلو الکان (Heterocycloalkane):

هغه مشبوع (ماړه) 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. یوائې کوچنۍ 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:

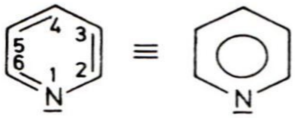




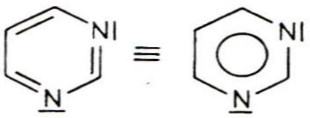
2.12 هیترو ارومات (Heteroaromaten): هیتروارومات هغه لوړ(اعظمی) غیر مشبوع پنځه او شپږضلعي حلقې دي چې د بنزین په څیر پای الکترونین سکستیت (π-Electronensextett) ولري. له همدې کبله هیترو ارومات په کیمیاوي فعالیت کې بنزین ته ورته دي. هیتروارومات د هیتروسیکل یو ډیر مهم او غټ ګروپ تشکیلوی چې د پای (π) الکترونو له سببه د پای الکترونو په غنی هیتروارومات‌تو او د پای الکترونو په فقیرو هیروارومات‌تو توپیر کیږی.

د هیتروسیکل پنځه ضلعي غیر مشبوع حلقې لکه پیرول، فوران او تیوفین د پای (π) الکترونو غنی هیتروارومات‌تو له جملې څخه شمیرل کیږي (5).

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 هیتروارروماتو له جملې 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.

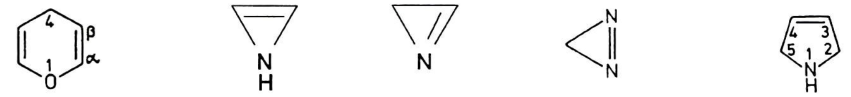


Pyridin


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. څرنگه 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 هیتروارروماتو له جملې څخه شمیرل کیږي.

3.12 هیترو سایکلو الکین **(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 توگه وشمیرو لکه: 2.5-Dihydro-pyrrol .

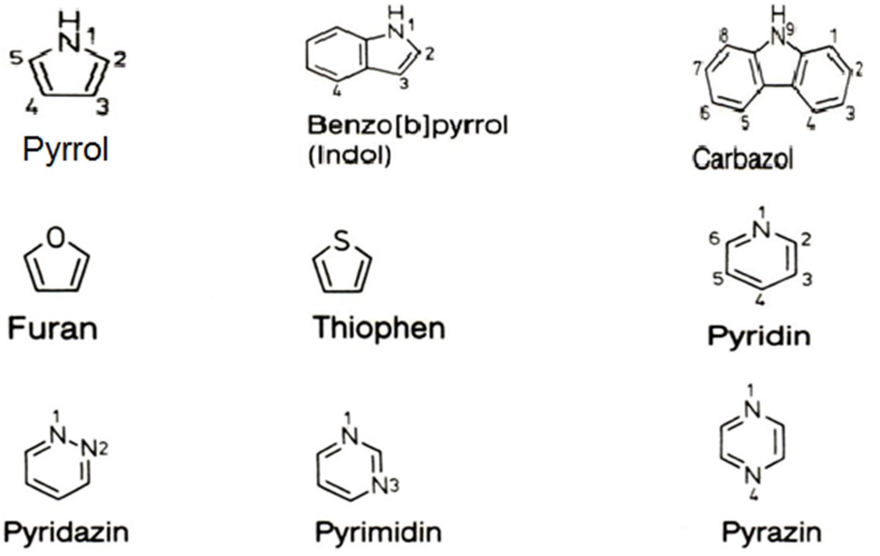


γ-Pyran,4*H*-Pyran 1*H*-Azirin 2*H*-Azirin Diazirin (2*H*-Diazirin) 2,5-Dihydro-pyrrol

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 او دواګانو په صنعت کې ورڅخه ګټه اخیستل کیږي د هیترو سکلیک مرکباتو له جملې 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 هیترو سکلیک مهم مرکبات چې مونږ به ئی تر څیړنی 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.



د هیتروسکلیک مرکباتو سیستماتیک نوم ایښودنه د هیترواتومو په نظر کې نیولو سره د هغوی د حلقو د شمیر او د مشبوعیت د درجی پر اساس ترسره کیږي.

1.4.12. یوه حلقه یي (مونوسکلیک) هیتروسکلیک:

د مونوسکلیک حلقو د نوم ایښودني لپاره ضروری ده چې د حلقې غټوالی او د غیر مشبوعیت درجه،دهیتروااتومو 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 هیتروااتومو 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 هیتروااتومونه 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:

عنصر Element	مختاړی Prefix
O	Oxa
S	Thia
N	Aza
Se	Selena
Te	Tellura
Si	Sila
P	Phosphora
As	Arsa
Sb	Stiba
Bi	Bisma

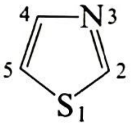
3- د حلقې د غیر مشبوعیت درجه په عمومي ډول د وروستاړی (پساوند) په واسطه تعینیږي په (2.12) جدول کې د حلقې د غیر مشبوعیت درجه، د حلقې غټوالی او د مختلفو هیتروا‌تومو موجودیت په حلقه کې په ښه ډول ښودل شوئ دئ. لکه څنګه چې له جدول څخه معلومیږي وروستاړی (پساوند) د نایتروجن په موجودیت او نه موجودیت کې لږ څه توپیر کوي.

(2.12) جدول:

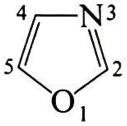
نایتروجن نلرونکي حلقې		نایتروجن لرونکي حلقې		د حلقې غټوالی (د حلقې د اضلاعو شمیر)
مشبوع	غیر مشبوع	مشبوع	غیر مشبوع	
-irane	-irene	-iridine	-irine	3
-etane	-ete	-etidine	-ete	4
-olane	-ole	-olidine	-ole	5
-ane	-in	a	-ine	6
-epane	-epin	a	-epine	7
-ocane	-ocin	a	-ocine	8
-onane	-onin	a	-onine	9
-ecane	-ecin	a	-ecine	10

a) د "Perhydro" مختاړی د غیر مشبوع مرکب نام سره اضافه کیږي.

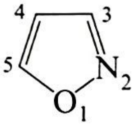
4- د هیتروسکلیک حلقې شمیرنه (نمبرګذاری) د هیترو اتوم څخه شروع کیږي او پدې ډول دوام کوی چې معوضې (یا نوره هیتروا‌تومونه) کوچنی عدد اختیار کړي. که چیری په یوه حلقه کې څو ډوله هیتروا‌تومونه موجود وي نو اکسیجن د سلفر په پرتله او سلفر د نایتروجن په پرتله کوچنی عدد نیسي د مثال په توګه:



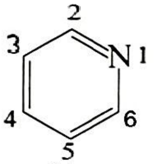
1,3- Thiazole



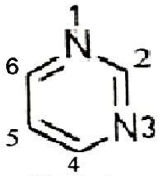
1,3- Oxazole
(Oxazole)



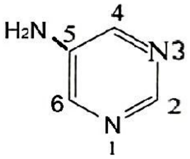
1,2- oxazole
(Isoxazole)



Azine
(Pyridine)

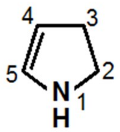


1,3- Diazine

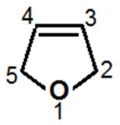


5-Amino-1,3-diazine

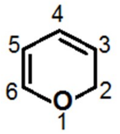
5-هیتروسکلیک مرکبات چې قسمی او یا کامل هایدروجنیشن شوی وي د هغی د غیر مشبوع مرکباتو د "dihydro" اویا "tetrahydro" اودغسی نورو مشتقاتو په نوم یادیږي. همدارنګه دهیتروسکلیک مرکباتو مشبوع شوئ حالت د 1H ، 2H او دغسې نورو په څیر ښودل کیږي د مثال په توګه:



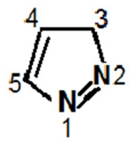
2,3- Dihydropyrrole
(2,3- Dihydrazole)



2,5 - Dihydrofuran
(2,5- Dihydroxole)

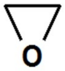


2H- Pyran
(2H-oxine,alfa-pyran

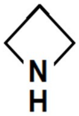


3H-Pyrazole
3H-1,2-Diazole

که چیری دوه غږ لرونکی (واول) حروف د هیتروسکلیک مرکب په نوم کې څنګ پرڅنګ راشی نو د مختاړی(پیشاوند) اخیری "a" له منځه وړل کیږي د مثال په توګه د مرکب نوم باید azairidine وی، لیکن څرنګه چې د aza مختاړی اخیری "a" له منځه وړل کیږی نو د مرکب صحیح نوم aziridine دئ. ځینی نور مثالونه یئ په لاندې ډول دي.


oxirane

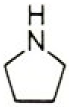
oxirene


azetidine

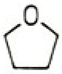
Oxetan

Thietan

Pyrrol

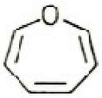

Pyrrolidin

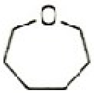
Furan

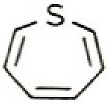

Tetrahydro-furan

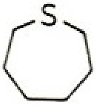
Thiophen

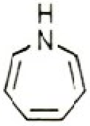
Imidazol (1,3-Diazol)

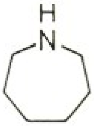

Oxepin


Oxepan


Thiepin


Thiepan


1*H*-Azepin


Azepan

5.12. لندیز :

هغه حلقوی مرکبات چې د هغوی په حلقه کې د یوه ساختمانی جز په توګه پر کاربن سربیره یو هیترو اتوم او یا څو هیتروااتومونه 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.

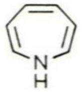
پخوا هیتروسکلیک مرکبات یا دحلقی د غټوالی او یا د هیترواتومو د ډول (نوعیت) او شمیر له مخې ویشل کیدل. لاکن البرت (A.Albert) یو بل سیستم کشف کړ چې د هغې له مخې هیتروسکلیک مرکبات د جوړښت او خواصو له مخې په دری مهمو ګروپو هیتروسایکلوالکان، هیتروارومات او هیتروسایکلوالکین ویشل کیږی.

6.12. پوښتنې :

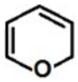
1- هیترو سکلیک مرکبات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږي، توضیح یې کړی؟
2- په هیترو سکلیک مرکباتو کې کوم هیترواتومونه برخه لري؟
3- په عمومي توګه کوم هیترو سکلیک مرکبات ثابت دي؟
4- د البرت د سیستم پر اساس هیترو سکلیک مرکبات په څو ګروپو ویشل کیږي؟
5- هیتروسایکلوالکان څه ډول مرکباتو ته ویل کیږي، دیوه مثال په واسطه یې توضیح کړی؟
6- هیتروارومات څه ډول مرکباتو ته ویل کیږي 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 مختاړو(پیشاوندها) په واسطه ښودل کیږي؟
9- د oxaza او thiaza مختاړی 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)

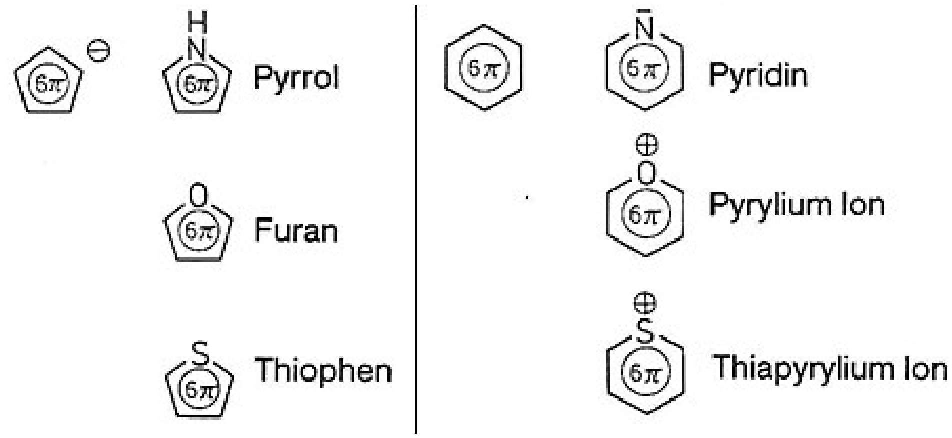
c) 

d)

دیـا رلـسم فـصل

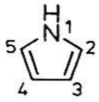
هیـتـرو ا رو مـا ت (Heteroaromaten)

13. سریـز ه :
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:



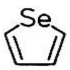
دیوه حلقه یې هیترو اروماتو لپاره زیاتره معمولی نومونه (Trivialnamen) پکاروړل کیږي چې اکثره د دغه مرکباتو د طبیعی پیدا ابنت سره رابطه لري. په سیستماتیکی ډول پنځه ضلعي هیتروارومات چې یو نایتروجن او یو بل هیترواتوم ولري د ازول (Azole) او شپږ ضلعی هیتروارومات چې یو نایتروجن او یو بل هیترواتوم ولري د ازین (Azine) په نوم یادیږي. د ځینو یوه حلقه هیترواروماتو نومونه په لاندې ډول دي:

a) پنځه ضلعی چې یو د هیترواتوم (بیګانه اتوم یعنې د کاربن څخه بی غیر اتوم) ولري:

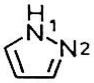

Pyrrol

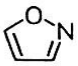
Furan

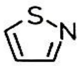
Thiophen

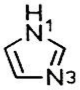

Selenophen

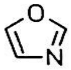
د یوه څخه زیات د هیترواتومونه:

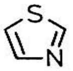

Pyrazol
(1,2-Diazol)

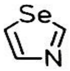

Isoxazol

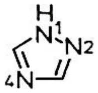

Isothiazol

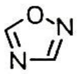

Imidazol
(1,3-Diazol)

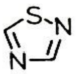

Oxazol

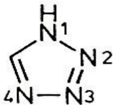

Thiazol

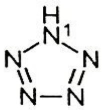

Selenazol


1,2,4-Triazol

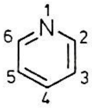

1,2,4-Oxadiazol

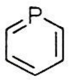

1,2,4-Thiadiazol


Tetrazol


Pentazol

b) شپږضلعي: چې یو د هیترو اتوم لري:

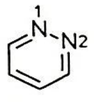

Pyridin


Phosphabenzol

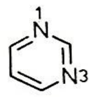
Pyrylium Ion

Thiapyrylium Ion

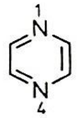
شپږضلعي چې د نایتروجن زیات اتومونه ولري(Azine):



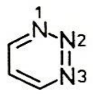
Pyridazin
(1,2-Diazin)



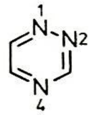
Pyrimidin
(1,3-Diazin)



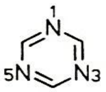
Pyrazin
(1,4-Diazin)



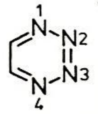
1,2,3-Triazin



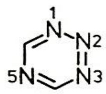
1,2,4-Triazin



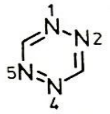
1,3,5-Triazin



1,2,3,4-Tetrazin



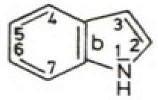
1,2,3,5-Tetrazin



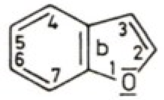
1,2,4,5-Tetrazin

1.13. د بنزین پر حلقې وصل هیتروارومات:

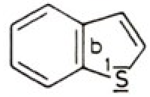
ددغه سلسلې په مرکباتو کې د هیتروارومات حلقه د بنزین د حلقې سره وصل وي او د (Benzologe) په نوم هم یادیږي او زیاتره یې معمولی نومونه لري. کوم مرکبات چې معمولی نوم نلري نو پدی حالت کې د اساسی هیتروارومات (stammheterocyclus) او د بنزین د حلقې تر منځ وصل کوونکی اړیکه چې د هیتروارومات اولي موقعیت ته نږدې وي په قوس کې لیکل کیږي د مثال په توګه:



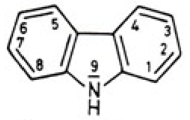
Indol
Benzo[b]pyrrol



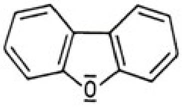
Cumaron
Benzo[b]furan



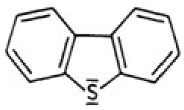
Thionaphthen
Benzo[b]thiophen



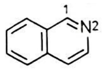
Carbazol (Dibenzopyrrol)

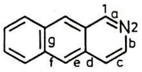


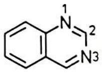
Dibenzofuran

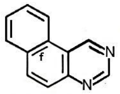


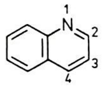
Dibenzothiophen

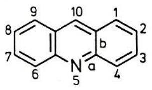

Isoquinoline

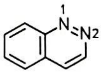

Benzo[g]Isoquinoline
(2-Aza anthracen)

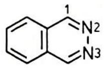

Chinazolin

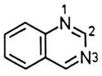

Benzo[f]Chinazolin

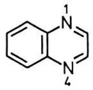

Quinoline

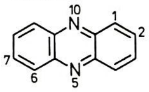

Acridin
(Benzo[b]Quinoline)
(Dibenzo[b,e]Pyridine)

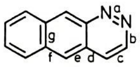

Cinnolin

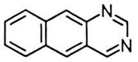

Phthalazin

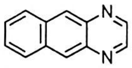

Chinazolin


Chinoxalin


Phenazin


Benzo[g]cinnolin

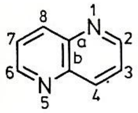

Benzo[g]chinazolin

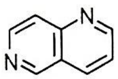

Benzo[g]chinoxalin

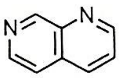
2.13 د هیتروسیکل سره وصل هیتروارومات:

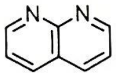
په دغه سلسله کې اساسی هیتروارومات (Stammheterocyclus) د یوی هیتروارروماتیکی حلقې سره وصل وي او ځینی مرکبات ئي په معمولی نومو سره مشهور دي د مثال په توګه Pyrido[b]pyridine او Pyrido[c]pyridine د Naphthyridin او Pyrido[h]quinoline د Phenanthroline په نامه شهرت لري.

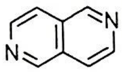
a) Pyrido [b] pyridine ; Pyrido [c] pyridine

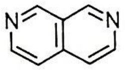

1,5-


1,6-


1,7-

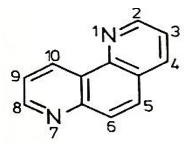

1,8-

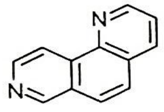

2,6-

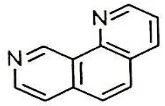

2,7-

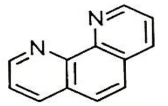
Naphthyridin

b) Pyrido [h] quinoline


1,7-


1,8-


1,9-

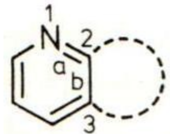

1,10-

Phenanthrolin

3.13. د هیتروسیکل د کندینزیشن (تراکم) څخه حاصل شوو هیترواروماتو نوم ایښودنه :

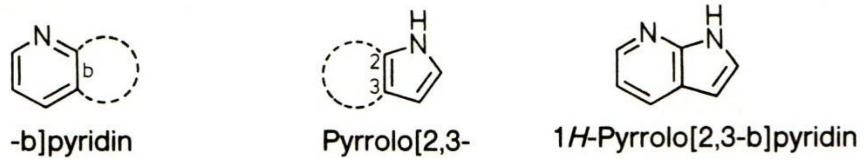
د هیتروسیکل د تراکم څخه د حاصل شوو هیتروارو ماتو په سیستماتیکی نوم ایښودنه کې لومړی باید اساسی هیتروسیکل (Stammheterocyclus) وټاکل (انتخاب) شي او هغه اړیکه (رابطه) چې د هیترواتوم څخه شروع کیږی او د دوو حلقو ترمنځ شریکي اړیکی ته نږدې واقع ده د a په واسطه ښودل کیږي. ددې په تعقیب نوره اړیکې (d،c،b) او دغسې نورو حروفو په واسطه نشاني کیږی د مثال په توګه: که چیری 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"

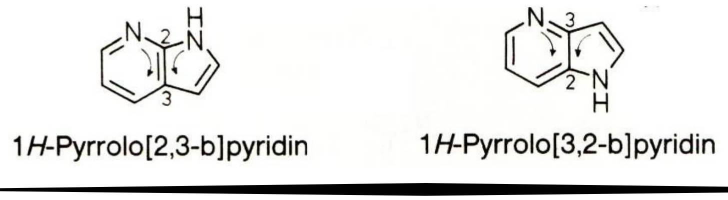


کومه حلقه چې د پیریدین حلقې سره تراکم کوی د هغې وصل شوی موقعیتونه د ممکن کوچنی اعدادو په واسطه ښودل کیږي د مثال په توګه که د Pyrrol دوهم او دریم کاربن د Pyridin د b اړیکې سره ونښلي نو لیکلی شو:

Pyrrolo[2,3-b]Pyridin

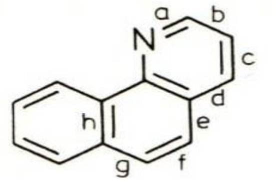


ددې لپاره چې ایزومیر د یوه او بله څخه توپیر شي نو ضروری ده چې د اساسی هیتروسیکل حروف او د وصل شوې حلقې اعداد یو ډول جهت ولري د مثال په توګه:



4.13 اساسی هیترو سیکل (Stammheterocyclus) : **اساسی هیتروسیکل په لاندې ډول انتخابیږي:**

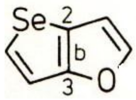
۱. د نایتروجن ممکن لوی هیتروسیکل د مثال په توګه:



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 هیترواتوم ولري د مثال په توګه:



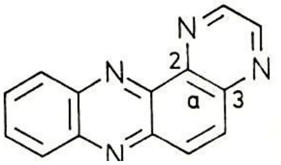
Selenopheno[3,2-b]furan

لاکن د Furo[3,2-b] selenophen نوم غلط دئ.

د مهمو هیترواتومو درجه بندی (Prioritat) په لاندې ډول دئ:

O > S > Se > Te > N > P > As > Si > Ge > Sn

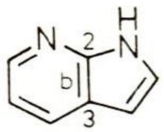
۳. هغه هیتروسیکل چې د زیاتو حلقو څخه متراکم شوی وي د مثال په توګه:



Pyrazino[2,3-a]phenazin

لاکن د Chinoxalino[5,6-b]chinoxalin نوم غلط دئ.

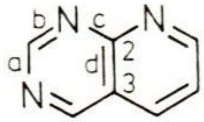
۴. هغه هيتروسيکل چې لوی حلقه ولری د مثال په توګه:



Pyrrolo[2,3-b]pyridin

لاکن د Pyrido[2,3-b]Pyrrol نوم غلط دئ.

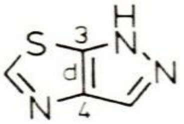
۵. هغه هيتروسيکل چې زيات شمير هيترواتومونه ولري د مثال په توګه:



Pyrido[2,3-d]pyrimidin

لاکن د Pyrimido[4,5-b]pyridin نوم غلط دئ.

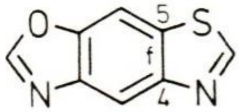
۶. هغه هيتروسيکل چې زيات شمير مختلف هيترواتومونه ولری د مثال په توګه



Pyrazolo[4,3-d]thiazol

لاکن د Thiazolo[5,4-c]Pyrazol نوم غلط دئ.

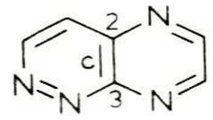
۷. هغه هيتروسيکل چې د prioritat له لحاظه زيات شمير لوړ هيترواتومونه ولری د مثال په توګه:



Thiazolo[4,5-f]benzoxazol

لاکن د Oxazolo[5,4-f]benzothiazol نوم غلط دئ.

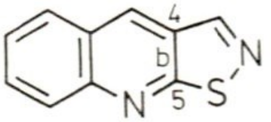
۸. که چيری د دوو اساسی هيتروسيکل لويوالی، د هيترواتومو ډول او شمير يوشان وي نو پدې حالت کې هغه هيتروسيکل غوره ګڼل کيږي چې د هغې هيترواتومونه کوچنی اعداد ونيسي د مثال په توګه:



Pyrazino[2,3-c]pyridazin

لاکن د Pyridazino[3,4-b]Pyrazin نوم غلط دئ.

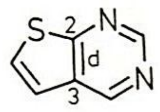
۹. که چیری د یوه مرکب د نومولو لپاره د اولی نه تر اتمي (8-1) قاعدې پوری انتخاب شې نو په دې حالت کې او له قاعده ددوهمې نه او دوهمه قاعده د دریمې نه او دغسې نور، غوره ګڼل کیږي د مثال په توګه:



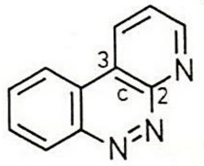
Isothiazolo[5,4-b]chinolin

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 مختاړی (پیشاوند) معمول دي لکه: Furo- د(Furano) پرځای، Thieno-، Imidazo-، Pyrido-، Pyrimido-، Chino-، Isochino- د مثال په توګه:

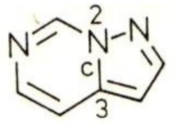


Thieno[2,3-d]pyrimidin



Pyrido[2,3-c]cinnolin

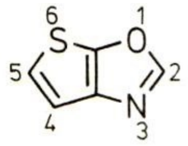
۱۱. د حلقو ترمنځ شریک هیترواتومونه په دواړو حلقو پوری اړه لري د مثال په توګه:



Pyrazolo[2,3-c]pyrimidin

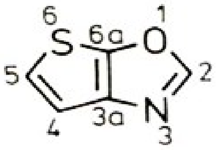
1.4.13. نمره وهنه :

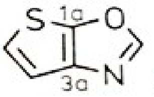
a. د دوهمې قاعدې له مخې هغه هیتروااتومونه چې لوړه Prioritat (لومړیتوب) لری، ممکن کوچنی عدد نیسي د مثال په توګه:



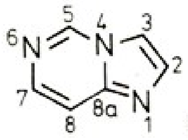
Thieno[3,2-d]oxazol

b. د دوو حلقو ترمنځ د کاربن شریکو اتوموته د همسایه اتوم نمره ورکول کیږی او د"a" حرف ورسره اضافه کیږي. ضروری ده چې د هیتروااتومو د Prioritat (لومړیتوب) قاعده مرعات شی او د اتومو نمره وهنه په همغه شان اجرا شې د مثال په توګه:

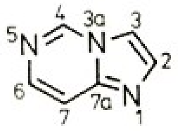


لاکن  غلط ده.

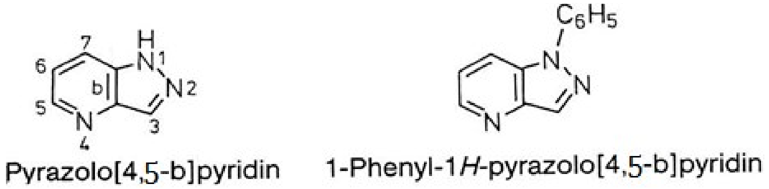
c. که د دوو حلقو ترمنځ هیتروااتومونه شریک وي نو نمره په مسلسل توګه وهل کیږی او د "a" حرف نه ورسره اضافه کیږي د مثال په توګه:



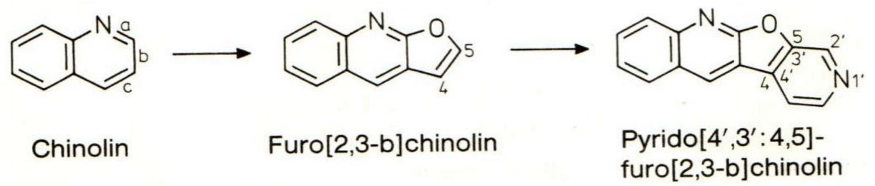
Imidazo[1,2-c]pyrimidin

لاکن د  نمره وهنه غلطه ده

d. د Pyrrol، Pyrazol او Imidazol د NH اتوموته کوچنی ممکن عدد ورکول کیږي د مثال په توګه:

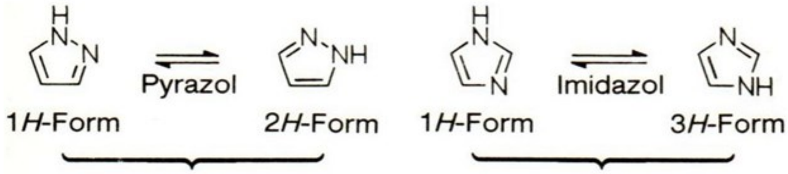


e. په درې چنده تراکم(کندینزیشن) کې اظافی پیوست کوونکی اړیکې د زبر (خط) لکه ´1.´2... په شان نمره وهل کیږي د مثال په توګه:

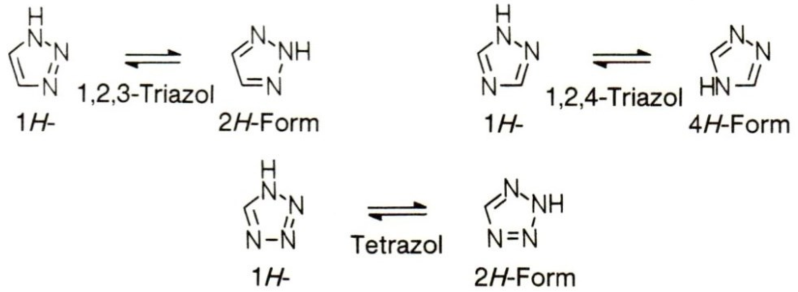


5.13. د هیترو اروماتو توتومیری:

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. لنډیز :

هیترو ارومات هغه سلسله ارو ماتیکي مرکباتو ته ویل کیږي چې د هغوی د حلقې په جوړښت کې یو او یا زیات هیترو اتومونه وجود ولري. زیاتره پنځه او شپږ ضلعی هیترواروماتد 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 هیترو ارومات چې یو نایتروجن او یو بل هیترواتوم ولری د ازول (Azole) او شپږ ضلعی هیترو ارومات چې یو نایتروجن او یو بل هیترواتوم ولری د ازین (Azine) په نوم یادیږي.

د یوه حلقه یې هیترواروماتو لپاره زیاتره معمولی نومونه (Trivialnamen) پکار وړل کیږي چې اکثره د دغه مرکباتو د طبیعی پیدا ښت سره رابطه لري.

7.13. پوښتنې :

1. په عمومي توګه هیترواروماتونه څه ډول مرکباتو ته ویل کیږي د مثالونو په واسطه یې توضیح کړئ؟

2. ازول (Azole) څه ډول هیترواروماتو ته ویل کیږي؟

3. زیاتره پنځه- او شپږ ضلعي هیترواروماتونه د فورمول له لحاظه د کومو مرکباتو څخه سرچینه اخلي؟

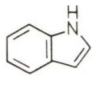
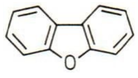
4. څه ډول هیترواروماتونه ازین (Azine) ګڼل کیږي؟

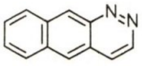
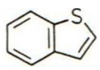
5. د لاندې سیستماتیکي نومونو لپاره اړوند ساختماني فورمولونه ولیکئ:

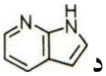
a) Isothiazol　　b) 1,2,4-Thiadiazole

c) 1,4-Diazin　　d) 1,2,3,4-Tetrazine

6. د لاندې ساختماني فورمولو لپاره اړوند سیستماتیکي نومونه ولیکئ:

a) 　　b) 

c) 　　d) 

7. د  ساختماني 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 توتومیري فورمولونه ولیکئ؟

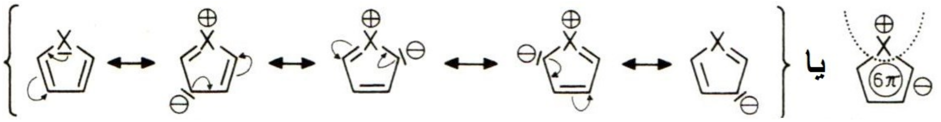
9. د 1,2,3-Triazol توتومیري فورمولونه ولیکئ او زیاتره کوم فورم لري؟

ثوارلسم فصل

پنځه ضلعي هيتروارومات

14. سريزه :

د پنځه ضلعي هيتروارروماتو لکه فوران، پيرول او تيوفين ساختماني فورمولونه د Cyclopentadienid (Anion) په څير دي چې په هغې کې يو بيگانه اتوم X(X=O,NH,S) د Carbanion پرځاي راځي. دهيترو(بيگانه) 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 هيترواتوم دوه الکترونه د اروماتيکي پای- الکترونين زيکستيت په جوړولو کې برخه اخلي.دغه 6π الکترونونه د حلقې په پنځو اتومو باندې ويشل کيږي چې په نتيجه کې د هر کاربن د پای الکتروني کثافت د يوه څخه زيات دئ. له همدی کبله فوران، پيرول او تيوفين د π– الکترونو د غنی هيتروارروماتو 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 هيترواتوم ترمينځ رابطه قسماً د π- کرکتر لري چې د ميزوميری د سرحدي فورمولو څخه په ښه توگه څرگنديږي. د c-c اړيکو اوږدوالی د بنزين په څير د دوه گونو او يوه گوني اړيکو

ترمنځ واقع ده. په لاندې جدول کې د پنځه ضلعی هیتروارروماتو د اړیکو اوږدوالی او د میزومیری انرژي ښودل شوې ده.

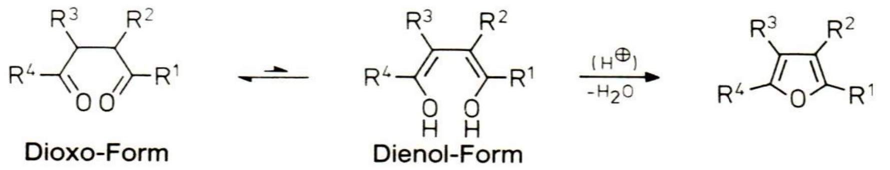
	د اړیکو اوږدوالی [nm]				د میزومیری انرژی
	X-C	C_2-C_3	C_3-C_4	$\frac{C_2-C_3}{C_3-C_4}$	KJ/mol
Tetrahydrofuran	0,143	0,154	0,154		-
Furan	0,136	0,136	0,143	0,951	71
Pyrrolidin	0,147	0,154	0,154		-
Pyrrol	0,138	0,137	0,143	0,958	92
Tetrahydrothiophen	0,182	0,154	0,154		-
Thiophen	0,171	0,137	0,142	0.964	126
Benzene		0,139		1,0	151

(1.14) جدول: د پنځه ضلعي هیتروارروماتو د اړیکو اوږدوالی او میزومیری انرژي

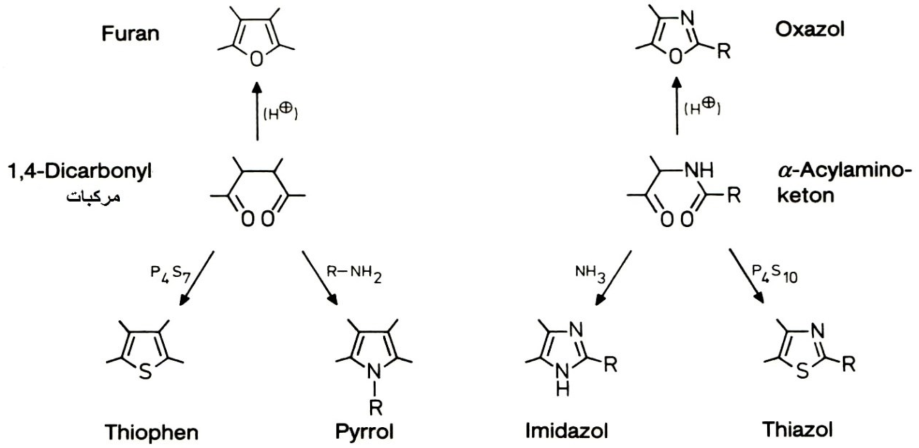
2.14. د پنځه ضلعي هیتروارروماتو د استحصال عمومي طریقې

1.2.14. د هیتروارروماتو استحصال د 1,4- دای کربونیل مرکباتو څخه:

د 1,4-Dicarbonyl- مرکباتو د سیکلو کندینزیشن څخه د تیزابي کتلست په موجودیت کې د فوران مشتقات حاصلیږي(Paal-Knorr-Synthese).

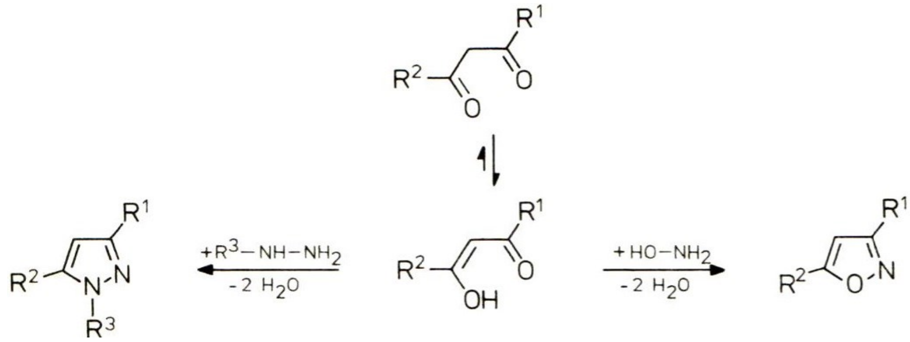


د 1,4 د دای کربونیل مرکباتو څخه د امونیاک او یا اولي امین په موجودیت کې پیرول او د P_4S_7 تیترافوسفورهیپتا سلفید سره تیوفین لاس ته راځي. د حلقې جوړولو دغه پرنسیب په α-Acylaminoketone باندې هم تطبیق کیدلی شی د مثال په توګه:



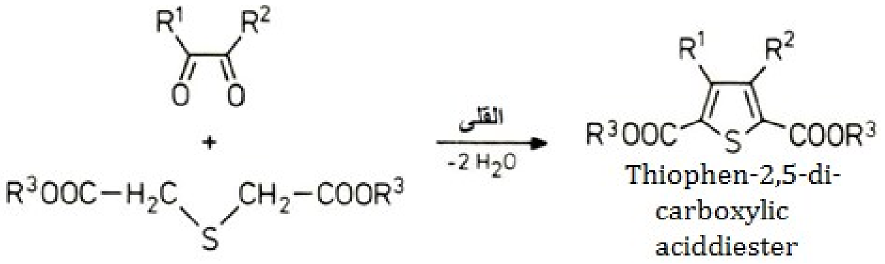
2.2.14. د **1,3-** دای کربونيل مرکباتو **Heterocyclisation :**

1,2-Azole لکه Pyrazole او Isoxazole د 1,3- دای کيتون د Enol-Form څخه د هيدرازين او هيدروکسيل امين سره حاصليږي.

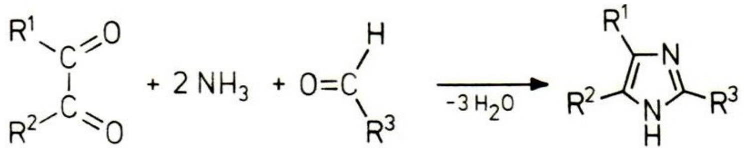


3.2.14. د **1,2-** دای کربونيل مرکباتو **Heterocyclisation :**

د Hinsberg د طريقی له مخې تيوفين د 1,2- دای کربونيل مرکباتو او 3-Thiaglutaric aciddiester څخه لاس ته راځي.

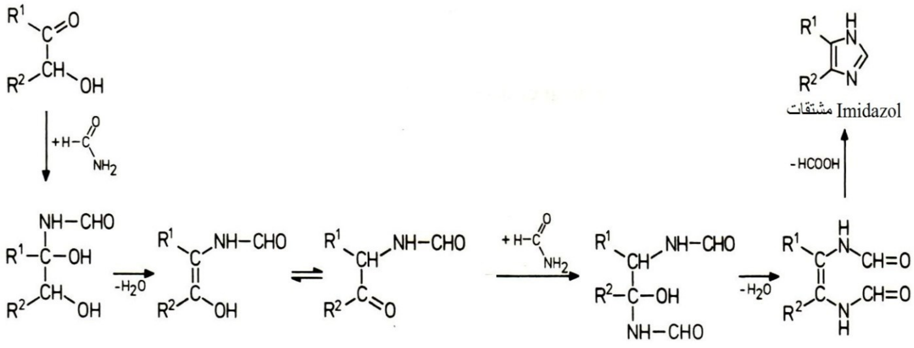


د 1,2- دای کربونیل مرکباتو د سیکلو کندینزیشن څخه د امونیاک او الدیهید سره Imidazole حاصلیږي (Radziszewski-Synthese).

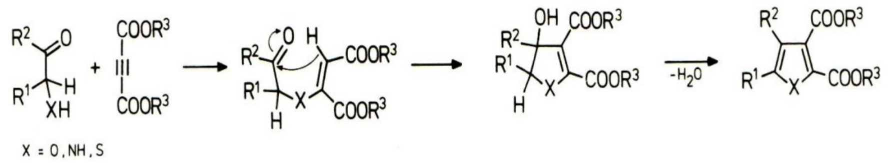


4.2.14. د **Acyloin** د هیتروسیکلیزیشن څخه :

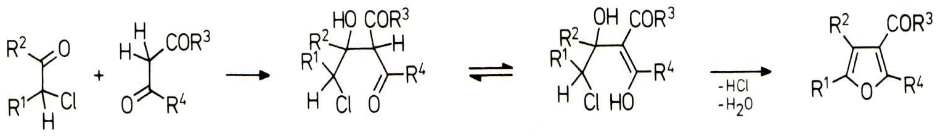
د 1,2- دای کیتون پرځای α- هیدروکسی کیتون (Acyloin) د Brederek د طریقی له مخې د فورم امید سره په ښه محاصله Imidazole جوړوي.



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 استيلين دای کربوکسيليک اسيد دای ايستر سره او ورپسی د سيکلو کنډينزيشن په واسطه حاصليږي.

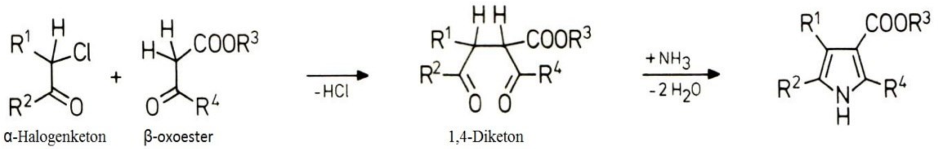


6.2.14. د الفا- هلوجن کيتون د هيتروسکليزيشن څخه :
د Feist-Benary د طريقی له مخې د α– هلوجن کيتون او 1,3- دای کربونيل مرکب څخه لومړی د الډول محاصله (Aldol-Addukt) مينځ ته راځي چې د هايدروجن کلورايد او اوبو جدا کولو وروسته فوران حاصليږي.



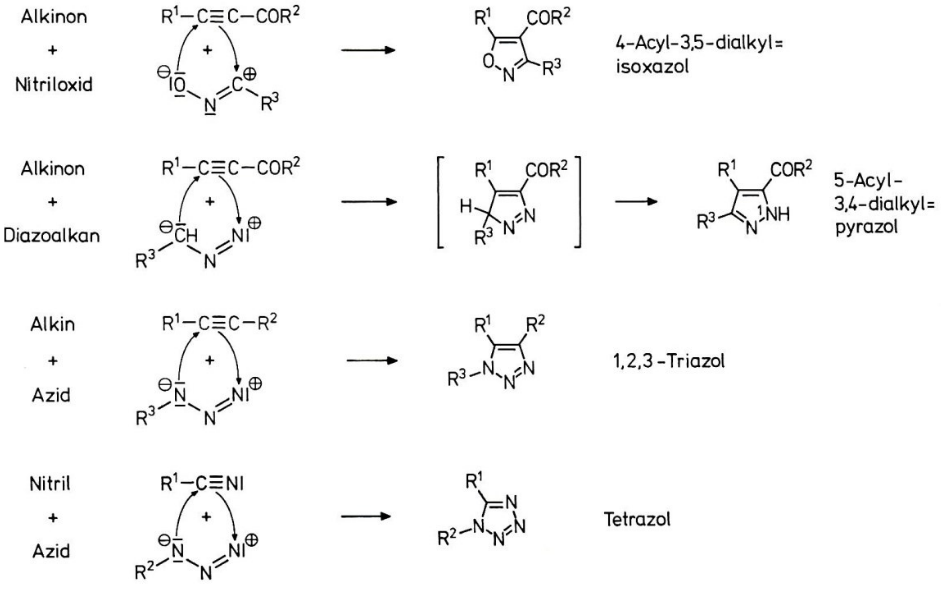
Aldol-Addukt

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 سيکلو کنډينزيشن وروسته پيرول لاس ته راځي.



7.2.14. (1,3-Dipolare Cycloaddition)

په عمومي ډول د Azole هيترواروماتونه د 1,3- داي پولار حلقوي جمعي تعامل په واسطه استحصالیږي. پدې تعامل کې د اسيتلين يا نيتريل څخه د Dipolarophile او د نيتريل اکسيد ، داي ازوالکان او همدارنګه دازيد څخه د 1,3-Dipole په توګه کار اخیستل کیږي د مثال په ډول:



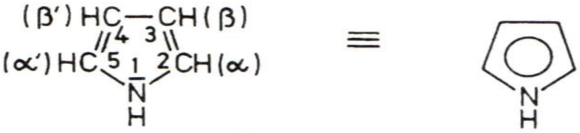
3.14. پنځه ضلعي هيترواروماتونه د يوه بيګانه اتوم سره:

1.3.14. پيرول **(Pyrrol)**:

د پنځه ضلعي هيتروارومانونو له جملې څخه د پيرول ځينې مشتقات د ډيرې دلچسپې وړ دي داځکه چې پيرول د اساسي مرکب په توګه په وينه ، Gallenfarbstoffe ، د پاڼې په شنه کې، ويټامين B12، الکالوئيد Nucleic acid،Eiweiss،Alkaloiden 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 مالګې په تيزابو لنده (مرطوب) د ناختر لرګي ته سور رنګ ورکوي چې له همدغه تشخيصي تعامل څخه هم د پيرول نام اخيستل شوی ده (سوراور=Pyrros)

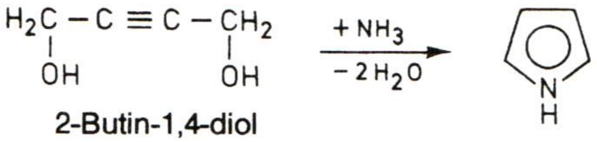


Pyrrol

په ځينو قديمي ليتراتور کې دوهم او پنځم موقعيتونه د α او ά، دريم او څلورم موقعيتونه په β او β´ ښودل شوی دي.

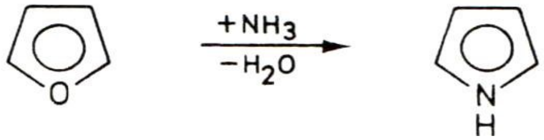
1.1.3.14. د پيرول استحصال :

1- پيرول د 2-Butin-1,4-diol او امونيا د ګرمولو څخه د فشار لاندې لاس ته راوړل کيږي.

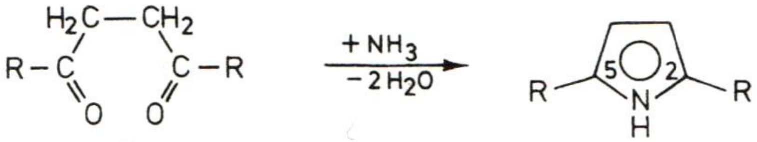


2-Butin-1,4-diol

2- په تخنيک کې پيرول د فوران او امونيا څخه حاصليږي.



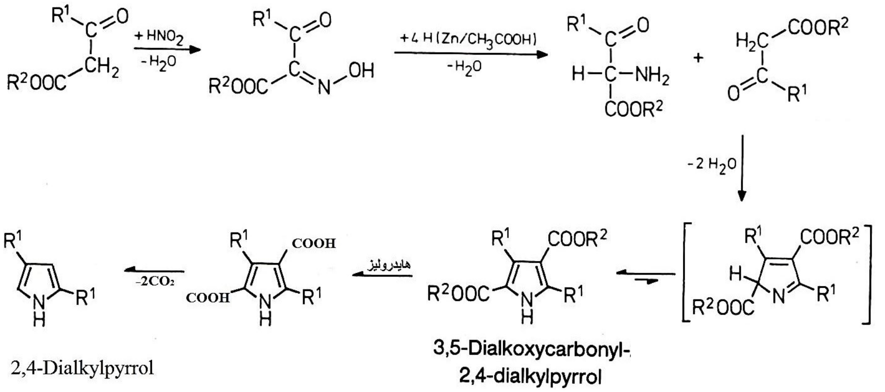
3- Paal-knorr-synthese: ددې طريقې له مخې د 1,4-Diketon او امونيا د ګرمولو څخه د 2,5-Dialkyl- او يا 2,5-Diarylpyrrol حاصليږي.



1,4-Diketon

که د امونيا پر ځای اولي امين استعمال شي نو N−تعويضي پيرول لاس ته راځي.

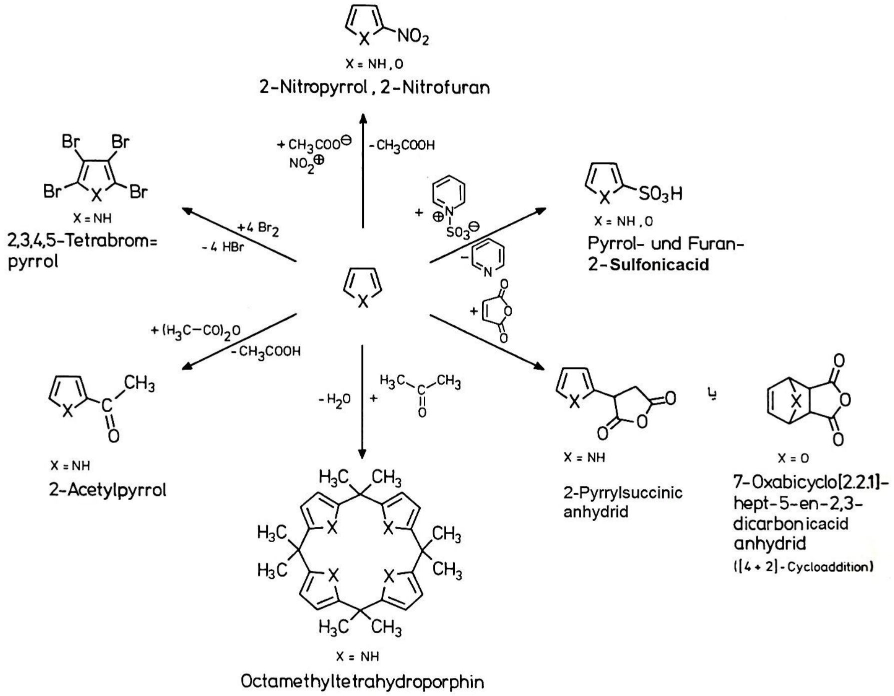
4- د پیرول استحصال د Knorr د طریقې له مخې: ددې طریقې په اساس پیرول د β-oxoester او α-امینو کربونیل مرکباتو د سیکلوکندینزیشن څخه لاس ته راوړل کیږي. د α-امینو کربونیل مرکبات د تعامل په جریان کې د β-oxoester څخه حاصلیږي(24).



د القلي هایدرولایز او دي کربوکسیلیشن په واسطه د دای ایستر (Diester) څخه 2,4-Dialkylpyrrol لاس ته راځي.

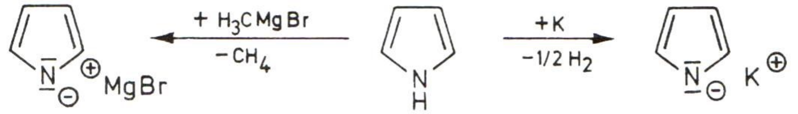
2.1.3.14. د پیرول خواص: تازه تقطیر شوی پیرول یوه بې رنګه مایع ده چې په 131°C کې په ایشیدو راځي. پیرول ضعیف قلوي خاصیت لري(Pka=-3,8) دا ځکه چې د نایتروجن د اتوم جوړه ناپیلې الکترونونه د اروماتیکي سیستم د پي الکترونو په sextet کې شریک دي او پروتون ورباندې نشي نصب کیدلی. د معدني تیزابو پروتون زیاتره د پیرول د الفا پر کاربن نصب کیږي او Pyrrolium-Kation تولیدیږي. ددغه کتیون په واسطه پیرول پولیمیریزشن کیږي او د پیرول صمغ (ګند) (Pyrrolrot) حاصلیږي. څرنګه چې الکتروني کثافت د پیرول د کاربن پراتومو بالخصوص د Cα پر اتومو زیات دئ نو کیداي شي چې الکتروفیلي تعویضي تعاملات پر پیرول اجراشي. د پیرول د هلوجنیشن څخه د سلفوریل کلورید په واسطه په ایترو کې اویا د برومین سره په بې اوبو اسیتک اسید کې په ډیره چټکۍ 2,3,4,5-Tetrahalogen-Pyrrol حاصلیږي. د پیرول د نایتریشن څخه د شوری تیزابو او بې اوبو اسیتک اسید (اسیتیل نیترات) سره د تودوخې په 5°C کې

2-Nitro-Pyrrol لاس ته راځي. د نایتریشن په څیر د پیرول د سلفونیشن څخه د پیریدین-
-SO_3 کامپلکس په واسطه د تودوخې په 90°C کې 2- Pyrrolsulfonic acid جوړیږي.
د فریدل کرفت د کتلست څخه بی غیر د اسیت انهایدراید سره پیرول د C_2 په موقعیت کې
اسیتلیشن کیږي. حتی د ضعیفو الکتروفیلو لکه اسیتون او د کربونیل نوره مرکبات د
پیرول سره تعویضي تعامل ترسره کوي. د اسیتون سره یو حلقوی مرکب
Octamethyltetrahydroporphin او د مالیک انهایدراید Maleic anhydrid
سره 2-Pyrrylsuccinic anhydride جوړوي.



پیرول د ضعیفو تیزابو په څیر هم عمل کولی شی چې تیزابیت ئې اسیتلین ته ورته دی. که
پیرول د فلزی پتاشیم سره د n-Heptan په محلل کې گرم شي نو ثابت Kalium-
Pyrrolid حاصلیږي. په مشابه ډول لیتیم پیرولید یا سوډیم پیرولید د پیرول د گرمولو

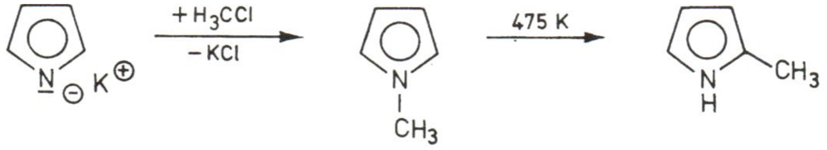
څخه د ليتيم يا سوډيم هيدريد سره په تيتراهيدروفوران کې لاس ته راوړل کيږي. پيرول د الکايل مگنيزيم هلوجنيد سره د مالگې په څير د گريگنارد مرکبات جوړوي د مثال په توگه:



Magnesiumbromid-pyrrolid	Pyrrol	Kalium-pyrrolid

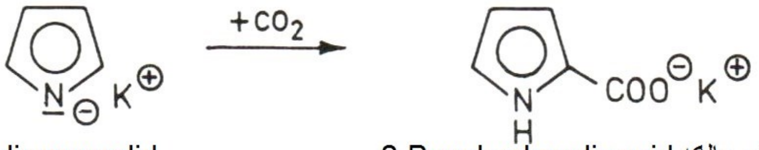
د پيرول په Anion کې د Pyrrolium-Kation پر خلاف د پی الکترونو د Sextett حالت ساتل کيږي.

پتاشيم پيروليد د تودوخې نږدې 60°C کې د الکايل هلوجنيد سره تعامل کوی او N-الکايل پيرول حاصليږي چې د تودوخې په لوړه درجه 200°C کې په 2-Alkyl-pyrrol بدليږي د مثال په ډول:



Kaliumpyrrolid	1-Methyl-pyrrol	2-Methyl-pyrrol

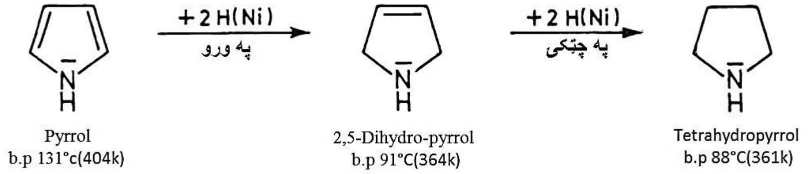
د پتاشيم پيروليد او کاربن دای اکسيد څخه د 2-Pyrrolcarboxylic acid د پتاشيم مالگه حاصليږي(Kolbe-schmitt-synthese).



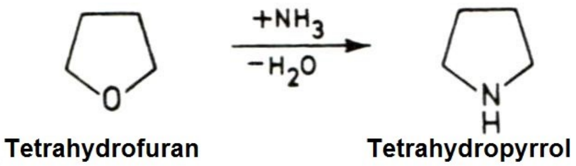
Kaliumpyrrolid	2-Pyrrolcarboxylic acid د پتاشيم مالگه

پيرول د اروماتيکي کرکتر له سببه په ورو ارجاع کيږي. که پيرول د جست د وړو زرو او بی اوبو اسيتک اسيد سره ارجاع کړو نو 2,5-Dihydro-pyrrol حاصليږي. د پيرول د

کتلستی هایدروجنیشن څخه لومړی 2,5-Dihydro-pyrrol او وروسته تیترا هایدرو پیرول (Pyrrolidin) Tetrahydropyrrol لاس ته راځي.



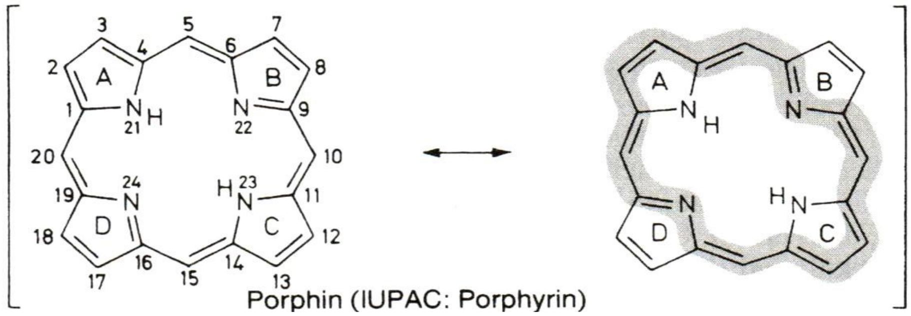
په ساده ډول تیترا هایدروپیرول د تیترا هایدرو فوران او امونیا څخه لاس ته راوړل کیږي.



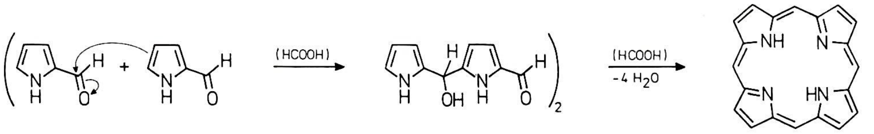
3.1.3.14. د پورفین رنګه مواد:

د ویني رنګه مواد، د پاڼو شنه او ویټامین B12 د دغه مهم او طبیعي رنګه موادو پورفین له جملي څخه شمیرل کیږي.

د Porphin د رنګه موادو اساس 16 ضلعي د میزومیري په واسطه ثابت حلقوی سیستم پورفین C20 H14 N4 د Chromophor په توګه جوړوي چی په هغې کې د پیرول څلور حلقې د څلورو (=CH-) Methin پلو (ګروپو) په واسطه د یوه او بل سره تړلی دي (1).

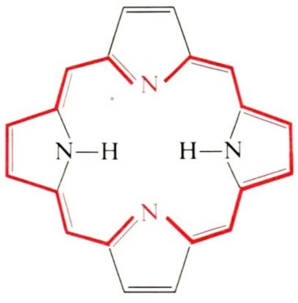


Porphin د IUPAC د نوم ایښودنې د سیستم پر اساس Porphyrin نومیږي.
پورفین د H.Fischer د طریقې له مخې د څلورو مالیکولو Pyrrol-2-aldehyd د ګرمولو څخه د میږي د تیزابو (فورمیک اسید HCOOH) سره لاس ته راوړل کیږي. پورفین تورنګي سرې پاڼې جوړوي چې د 360°C د پاسه تجزیه کیږي. د پورفین او د هغه د مشتقاتو په حلقوي سیستم کې د دوه ګونو اړیکو کنجوګیشن د دغه مرکباتو د تیز رنګ سبب ګرځي.



Pyrrol-2-aldehyd   Porphin

پورفین یو کنجوګیرت 18π- الکتروني سیستم لري چې د Hueckel د (4n+2) قاعده وربانديي تطبیق کیږي او له همدې سببه یو اروماتیکي حلقوي سیستم دئ.



Porphin

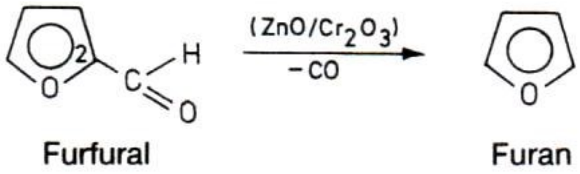
2.3.14. فوران (Furan)

Furan (Oxol) د پیرول په څیر د پنځه ضلعی هیترو سیکل له جملی څخه چې د اکسیجن یو اتوم ولري شمیرل کیږي.

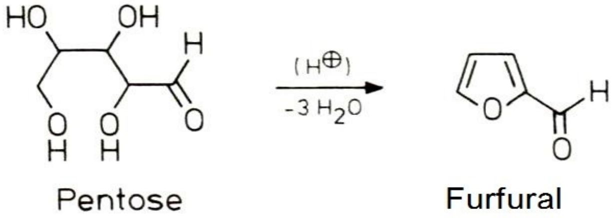
Furan

1.2.3.14. د فوران استحصال:

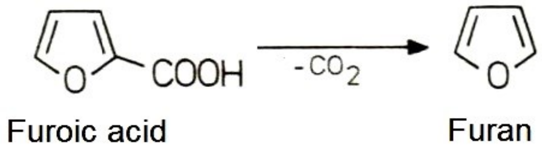
1. فوران په تخنيک کې د (Furfural)Furan-2-aldehyd څخه د کاربن مونواکسيد په جداکولو سره د تودوخې په 40°C کې د جست اکسيد او کروم اکسيد په موجوديت کې لاس ته راوړل کيږي.



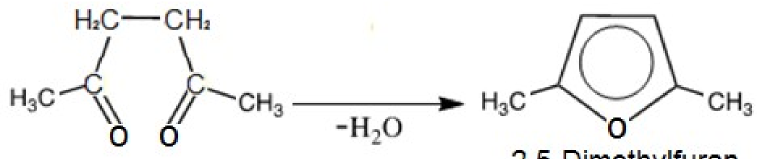
فورفورال په زياته اندازه په تخنيک کې د Pentosen څخه د اوبو د جدا کولو په واسطه د تيزابي کتلست په موجوديت کې حاصليږي د مثال په توګه د نشايستې(لاتين:furfur) د تقطير څخه د نريو ګوګړو تيزابو سره.



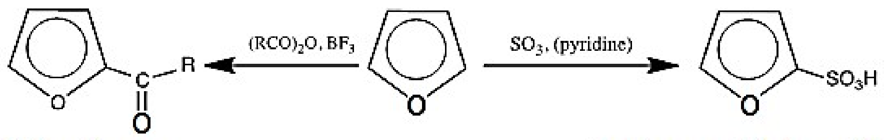
2. د Furoic acid (Furan-2-carboxylic acid) ددې کربوکسيليشن څخه د تودوخې په 200°C کې:



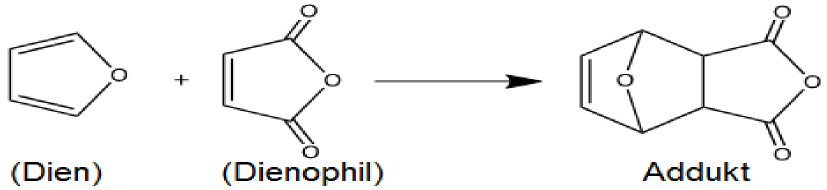
3. د Paal-knorr سنتیز: د فوران مشتقات زیاتره د 1,4-Diketo مرکباتو د ګرمولو څخه د اوبو جذب کوونکو موادولکه د جست کلوراید او یا فاسفورپنتااکسید په موجودیت کې لاس ته راوړل کیږي د مثال په توګه:



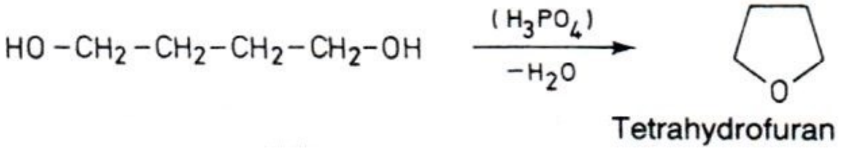
2.2.3.14. د فوران خواص: فوران د کلوروفارم په څیر بوی ورکونکي، د هوا او القلی په مقابل کې ثابته مایع ده چې په 32°C کې په ایشیدو راځی او بخارئي د مالګې په تیزابو لانده د ناختر لرګي(چوب سروه) ته شین رنګ ورکوي. د تیزابو سره پولیمیریزشن کیږي او غیر منحل تور کنډ(صمغ) جوړوي.
فوران د π– الکترونو د غني هیتروارروماتو 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.



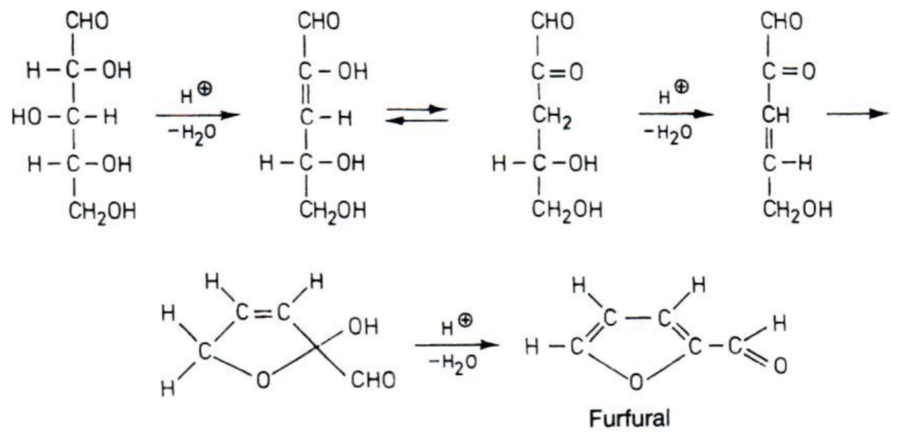
فوران د Dien او Maleic anhydride دDienophil په توګه دا لاندي -Diels Alder-Addukt جوړوي.



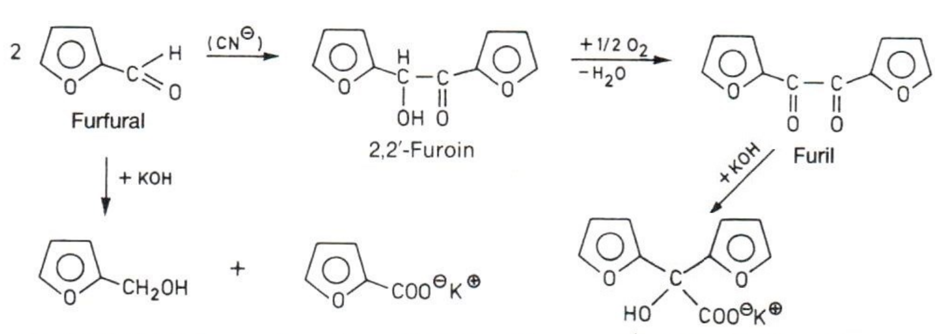
تيتراهايدروفوران Tetrahydrofuran (THF,Oxolan) د فوران د کتلستی هايدروجنيشن او يا د 1,4-Butandiol ددي هيدراتيزيشن څخه لاس ته راځی. تيتراهايدروفوران يوه ذهری مايع ده چې د ايشيدو ټکی ئي b.p=65°C ده او د حلقوی ايتر په توګه د دای ايتايل ايتر پرځای د محلل په توګه استعماليږي. په تخنيک کې تيتراهايدروفوران د 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 بې رنګه مايع ده چې د ايشيدو ټکه يې 162°C ده او په هوا کې په چټکۍ نصواري رنګ نيسي.
فورفورال په کيمياوي 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 ښودل 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.



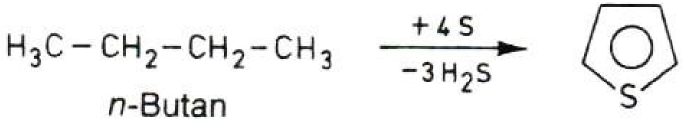
3.3.14. تیوفین **(Thiophen)**

تیوفین، C_4H_4S د سلفر د هیتروسیکل د مرکباتو څخه دئ چې فوران ته ډیر ورته دئ او نږدي 0.15٪ همیشه د بنزین په قیر کې او همدا رنګه په ځمکنی تیلو کې پیدا کیږي. تیوفین د بنزین په شان اروماتیکي کرکتر لري چې له همدې کبله په فزیکی او کیمیاوي خواصو کې هم بنزین ته ورته دئ.

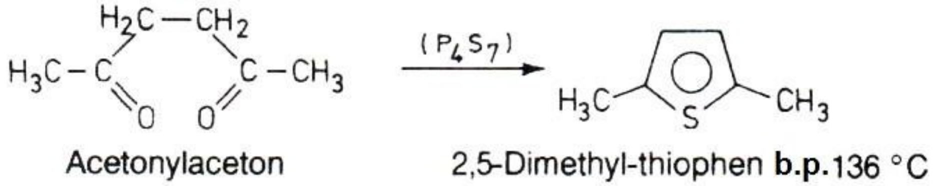
ددي لپاره چې تیوفین د بنزین څخه جدا کړو نو د بنزین قیر د کم مقدار ټینګو ګوګړو تیزابو سره شورول کیږي. تیوفین په چټکی سلفونیشن کیږی او تیوفین-2-سلفونیک اسید جوړیږي چې د ګوګړو په تیزابو کې حل دي.

1.3.3.14. د تیوفین استحصال:

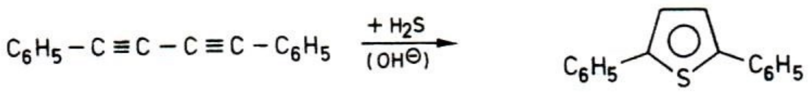
1. تیوفین په تخنیک کې د n-Butan او سلفر څخه د تودوخې په (830K) 560°C کې لاس ته راوړل کیږي.



2. د تیوفین مشتقات د 1,4-Dialdehyd او یا د 1,4-Diketon او تیترا فاسفورهیپتا سلفید د ګرمولو څخه حاصلیږي د مثال په توګه:

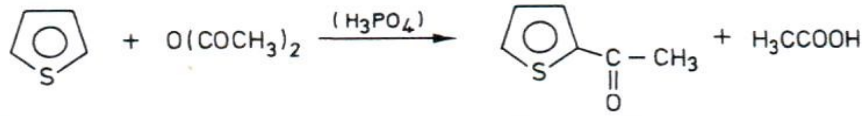


3. 2,5-Diphenyl-thiophen کیدای شي د 1,4-Diphenyl-butadiin د الکولي محلول څخه د H_2S سره د تودوخې په 50-60°C کې حاصل شي.



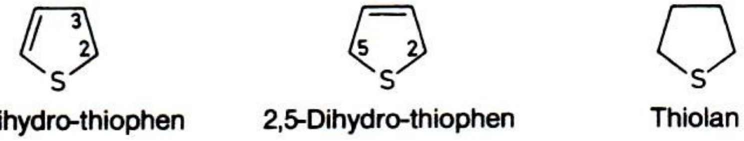
Diphenyl-butadiin 2,5-Diphenyl-thiophen (m.p 152 °C)

2.3.3.14. د تیوفین خواص: تیوفین یوه بې رنګه، د اوبو سره نه مخلوط کیدونکې مایع ده چې د تودوخې په 84°C کې په ایشیدو راځي. د تیوفین اروماتیکي کرکتر ددې څخه په ښه توګه څرګندیږي چې په تیوفین باندې الکتروفیلي تعویضي تعاملات د بنزین په پرتله په اسانۍ اجرا کیږي.د الکتروني کثافت له سببه لومړی د دوهم او پنځم موقعیت هایدروجنونه د یوې معوضې سره عوض کیږي او ورپسې دریم او څلورم موقعیت د هلوجنیشن، نایتریشن او سلفونیشن ترڅنګ د تیوفین د فریدل-کرفت اسیلیشن د اسید انهایدرید(یا اسیدکلوراید) سره د فوسفورتیزابو یا SnCl4 په موجودیت کې ترسره کیږي د مثال په ډول:



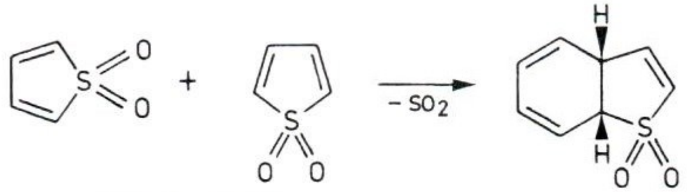
Thiophen 2-Acetyl-thiophen

د Birch-Reduktion په واسطه تیوفین د سوډیم او مایع امونیا سره د میتانولو په موجودیت کې په -2,3 او 2,5-Dihydrothiophen باندې او د کتلستي هایدروجنیشن په واسطه په Thiolan (Tetrahydrothiophen یا Thiophan) باندې بدلیږي.په کتلستي هایدروجنیشن کې د کتلست(pd) زیات مقدار ضروري ده.



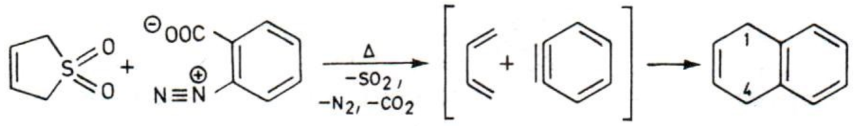
2,3-Dihydro-thiophen 2,5-Dihydro-thiophen Thiolan

تيوفين په عادي شرايطو کې د Diels-Alder جمعی تعامل نه اجرا کوي، لاکن تيوفين دای اکسید (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

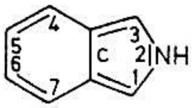
که چیری Benzenediazonium-2-carboxylat د 2,5-Dihydro-thiophendioxid سره تعامل ورکړل شي نو لومړئ د حرارتي تجزیی (Thermolyse) په واسطه Butadien او Dehydrobenzene جوړيږي چې د هغوی د Diels-Alder د جمعي تعامل څخه 1,4-Dihydro-naphthalin حاصليږي.



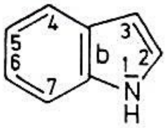
1,4-Dihydro-naphthalin

4.14 د بنزين متراکم شوی حلقې د پيرول، فوران او تيوفين ګروپو سره:

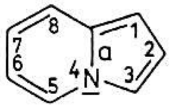
د بنزين حلقه د پيرول،فوران او تيوفين سره په نظری توګه په دري ډوله يوځای (تراکم) کيدلی شي. د هيتروسکليک پنځه ضلعي حلقه کيدای شی د (1,2(a، (2,3(b، اويا د (3,4(c طرف نه د بنزين حلقې سره وصل شی.د مثال په توګه د پيرول او بنزين حلقې د تراکم څخه لاندې دري ساختمانی ايزومير په نظری توګه جوړيدلی شي چې د هغې له جملې څخه اندول ډيرمهم شميرل کيږي.



Isoindol
Benzo[c]pyrrol

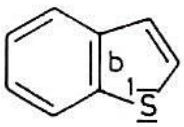


Indol
Benzo[b]pyrrol

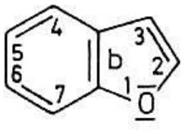


Indolizin
Pyrrolo[1,2-a]pyridin

دا ندول په څېر د فوران او تيوفين څخه هم لاندې دوه حلقوي سيستمونه جوړيږي چې مروج نامونه لري:



Thionaphthen
Benzo[b]thiophen



Cumaron
Benzo[b]furan

د Benzo[b]-heterocyclen په مركباتو كې په عمومي توګه د اعدادو شميرنه د هيترو اتوم څخه شروع كيږي، لومړی پنځه ضلعی او ورپسې شپږ ضلعی حلقه شميرل كيږي. د نوم اېښودنې په پخوانی سيستم كې دوهم او دريم موقعيتونه الفا (α) او بيتا (β) ښودل كيږي. په ايزومير حلقوي سيستمو كې چې په هغې كې هيترو اتوم په دوهم موقعيت كې واقع وي او يا ددواړو حلقو تر منځ شريک وی، د هغوی شميرنه د پاس په شان كيږي.

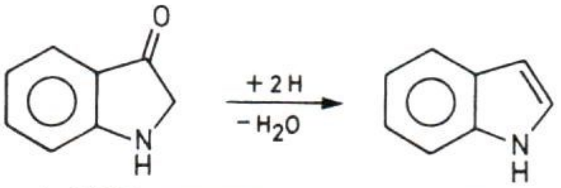
1.4.14. د اندول ګروپ (Indolgroup) :

د اندول كيميا د پرمختګ اساس د انديګو Indigo بوټې جوړوی چې په هغې كې β- Glucosid indicant وجود لری چې د تيزابي هايدرولايز او يا انزايم په واسطه په ګلوكوز (Glucose) او اندوكسيل (indoxyl) باندې جدا كيږي.

د اندول لږ مقدار دډبرو سكارو په قيرا د همدارنګه د ياسيمين ګل او نارنج په تيلو كې پيدا كيږي.

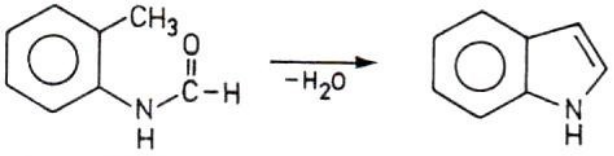
1.1.4.14. استحصال :

1. اندول د اندوکسیل د ارجاع څخه د جست پوډرو او القلی په واسطه حاصلیږي.



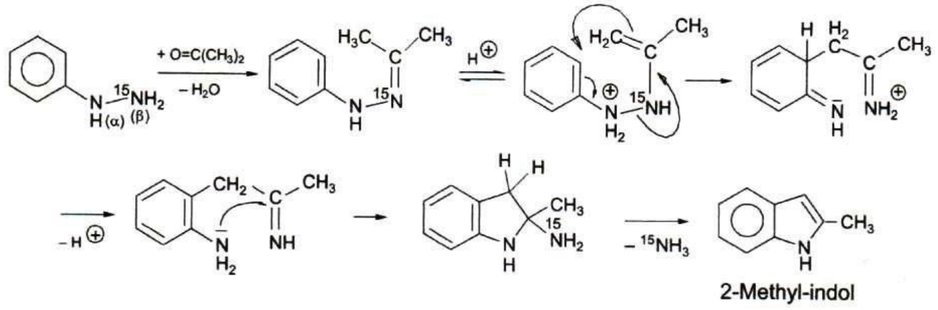
Indoxyl, 3(2*H*)-Indolon Indol

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 تړل 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 کلوراید(H_2SO4 اویا BF_3) سره د تراکم کوونکی مادي په توګه د سانتي ګراد تر 180° درجو پوری تودوخه ورکول کیږي. لومړی Diaza-Cope-Rearrangement ترسره کیږی او ورپسی 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:

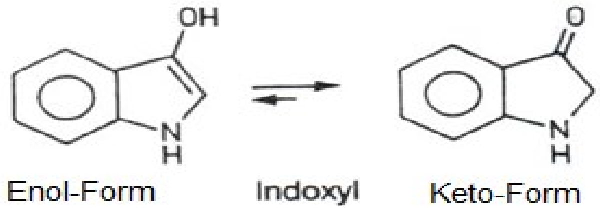


په ورته توګه د Acetaldehyd-phenylhydrazon څخه اندول او د Propionaldehyd-phenylhydrazon څخه د 3-Methyl-indole (skatol) مرکب لاس ته راځي.

2.1.4.14. د اندول خواص: اندول د بې رنګه پاڼو په شان کرستل کیږي، د ویلی کیدو ټکه ئې 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.

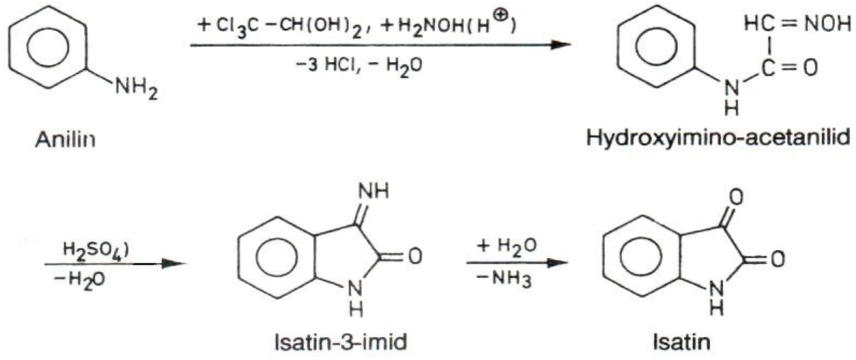
2.4.14. Indoxyl [3(2H)-Indolon]:

اندوکسیل منشوره وله 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.

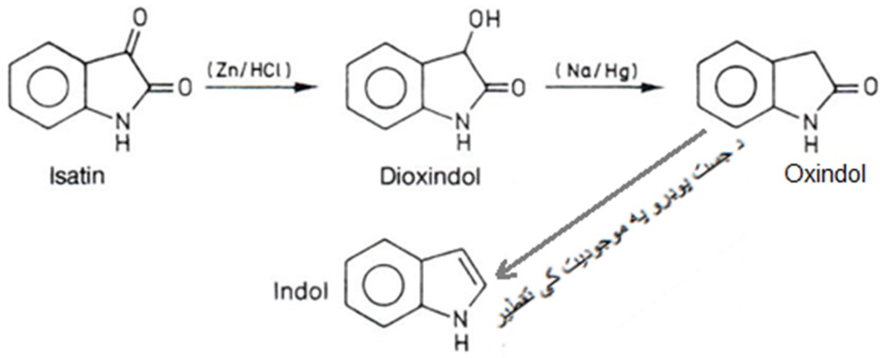


د شپکتروسکوپی تحقیقاتو څخه څرګندیږي چې اندوکسیل په پورتنی تعادل کې په زیاته پیمانه د Keto-Form لري. د اندوکسیل په دریم موقعیت کې د کربونیل ګروپ دضعیفو نکلیوفیلي معیاروسره تعامل کوی،د مثال په توګه د هایدروکسیل امین او فینیل هیدرازین سره اوکزیم (Oxim) او فینیل هیدرازون (Phenylhydrazon) جوړوي. همدغه شان د ایزاتین Isatin د 3-Keto-group هم عمل کوي.

3.4.14. ایزاتین (Isatin): ایزاتین نارنجی سره منشور ډوله کرستلونه لري چې د ایشیدو ټکه ئي 203°C دئ او په ښه توګه د انیلین، کلورال هیدرات او هایدروکسیل امین څخه د مالګې په غلیظو تیزابو کې لاس ته راوړل کیږي. لومړی Hydroxyimino-acetanilid جوړیږي چې د ګوګړو غلیظو تیزابو سره په Isatin-3-imid بدلیږي او د امونیا د جداکیدو وروسته ایزاتین حاصلیږي(د تعامل محاصله ٪75).



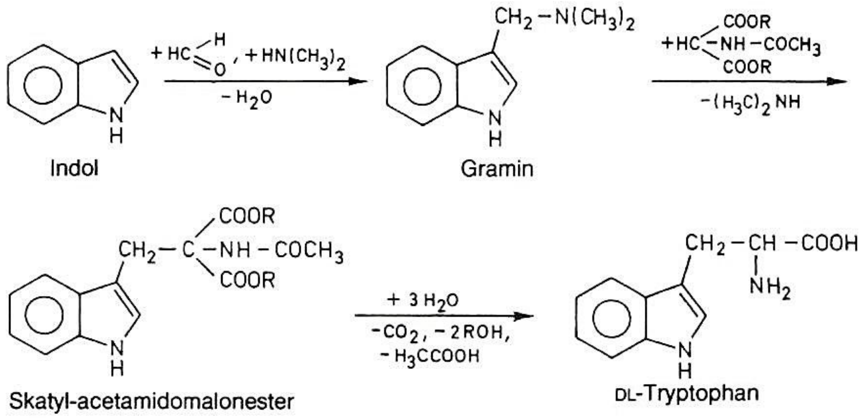
داچې ایزاتین د کوموموادو په واسطه ارجاع کیږي د هغې څخه د منځیني مرکب په توګه Dioxindol او Oxindol او په اخیر کې Indol حاصلیږي.



4.4.14 L(-)-Tryptophan: تريپتوفان په لړه پيمانه په ټولو پروټينو کې وجود لري. څرنګه چې تريپتوفان د پروتين د تيزابي هايدرولايز په واسطه تجزيه کيږي، نو له همدې کبله ډير وروسته کله چې پروتين د Trypsin انزايم په واسطه مات (جدا) شو نو تريپتو فان هم په همدې وخت کې کشف شو. د تريپتوفان ساختمان د هغې د سنتيز په واسطه ثبوت شو.

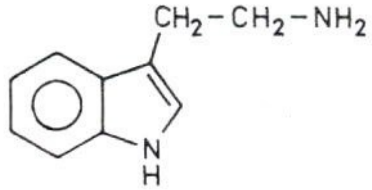
استحصال: تريپتوفان په ښه توګه د 3-Dimethylaminomethyl-indol څخه چې د Gramin الکالويد په نامه ياديږي او د Mannich تعامل په واسطه د Indol، Formaldehyd او Dimethylamin څخه په اسانۍ حاصليږي، لاس ته راځي.

د سوډيم هايدرواکسايد د کتلستي مقدار په موجوديت کې د Acetamidomalonester سره په Skatyl-acetamidomalonester بدليږي چې د هغې د هايدرولايز څخه DL-Tryptophan حاصليږي.



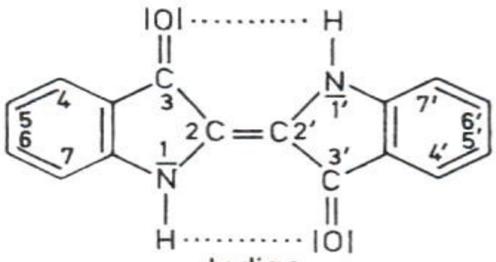
5.4.14. Tryptamin :

Tryptamin د تریپتوفان د Decarboxylation څخه حاصلیږي. په صنعت کې د 3-Indolylacetonitril 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.



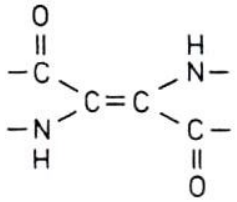
6.4.14. د اندیګو رنګه مواد:

A.V.Baeyer ددغه رنګه موادو په تحقیق کې ډیر اساسی کارونه ترسره کړیدی او داندیګو د استحصال ځیني طریقې ئي هم اجرا کړیدی چې په صنعت کې نه استعمالیږي.
اندیګو پخوا زمانه کې د رنګا ضد، آبی رنګه مادي 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 اوسني وخت کې اندیګو په صنعت کې جوړیږي او ساختماني فورمول یې په لاندې ډول دئ چې دوې Intramolecular هایدروجنې اړیکې لري.



Indigo

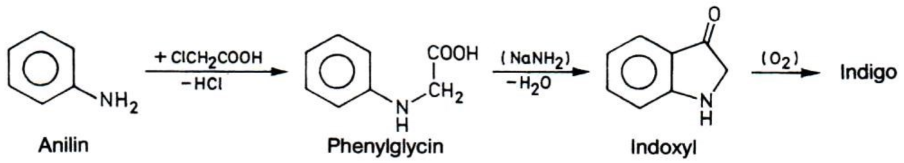
د مرکزي C=C دوه ګوني اړيکې له سببه بايد انديګو د E,z-isomer ولري، لاکن تراوسه د هغې يواځې يو Form جدا شوی ده چې د E-konfiguration لري. د انديګو تيز رنګ د دغه ماليکول په اساسي کروموفور پورې اړه لري.



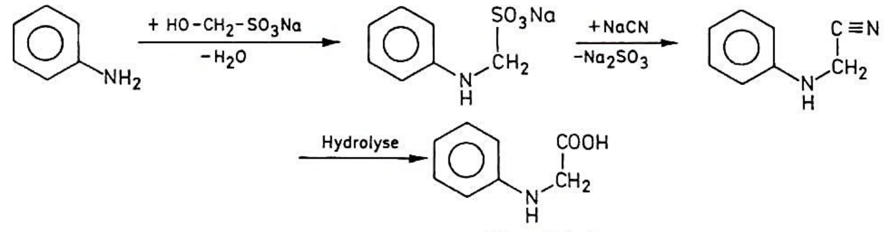
د انديګو اساسي کروموفور هره نيمائي يو الکترون رانيوونکۍ Electronenakzeptor C=0 اويو الکترون ورکوونکۍ –NH Electronendonator, ګروپ لري او د بنزين حلقه د انديګو د خواصو لپاره ډير کم اهميت لري.

1.6.4.14. په صنعت کې د انديګو استحصال:

1. د Heumann-synthese: انيلين د کلوراسيتک اسيدسره په فينيل ګليسين کندينزيشن کيږي چې د هغې څخه د $NaNH_2$ په واسطه د تودوخې په 300°C کې indoxyl جوړيږي چې د هوا د اکسيجن سره په انديګو بدليږي (8).

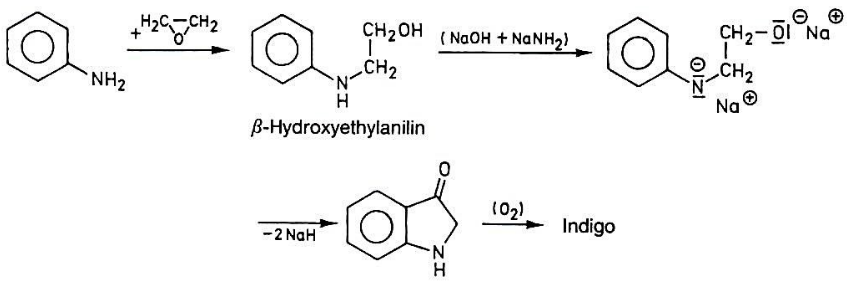


Phenylglycin په ډيره ښه محاصله د انيلين او Formaldehyd- natriumhydrogensulfit د تعامل څخه د تودوخې په 50-70°C کې حاصليدلی شي منځنی مرکب د سوډيم سيانيد محلول سره يو ځای کيږي او د جوړشوي نيتريل د هايدرولايز څخه Phenylglycin لاس ته راځي.

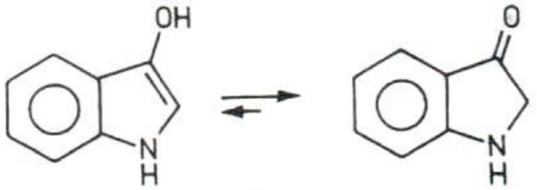


Phenylglycin

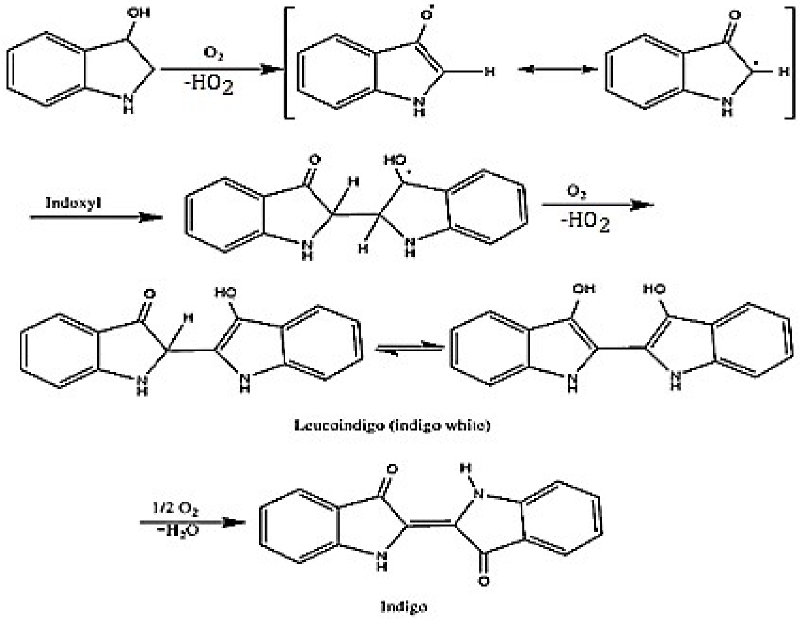
2. د انديګو د استحصال يوه بله طريقه چې په Hoechst کې کشف شوی ده په لاندې ډول ده:انيلين د ايتلين اکسيد سره په β-Hydroxyethylanilin (N-phenylethanalamin) اوړی چې د هغې څخه د ($NaoH+NaNH_2$) سره د تودوخې په 200°C کې د Dinatrium اړوند مرکب جوړيږي . دغه مرکب ته که په چټکۍ تر 300°C پورې تودوخه ورکړل شي او وروسته تر 240°C پورې سوړ شي نو ددې هايدروجنيشن په واسطه په Indoxyl سيکليزيشن کيږي چې د هوا د اکسيجن سره په Indigo بدليږي.



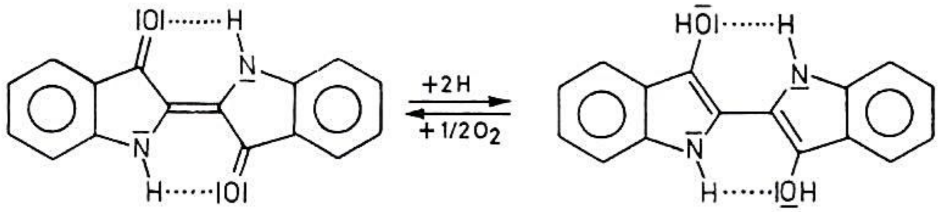
د اندوکسيل د اکسيد يشن ميخانکيت په لاندې ډول دئ:
لکه څنګه چې پخوا وويل شول اندوکسيل د -Keto او Enol-Form لري.



Indoxyl



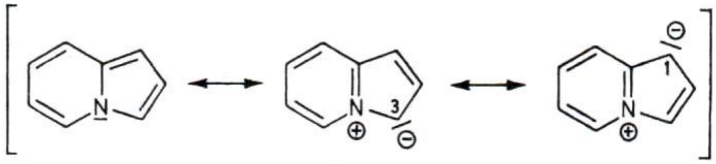
2.6.4.14. د اندیګو خواص: Indigo مس ډوله ځلیدونکي کرستل جوړوي، د ویلې کیدو ټکه ئي 390-392°C دئ او په جوش شوی اسیتون او یا خالصو اسیتیک اسید او همدارنګه په ګرمو انیلین کې په ښه توګه حلیږي. اندیګو په خلا کې Sublimation کیږي. ددې لپاره چې د اندیګو څخه په صنعت کې د رنګ کولو لپاره ګټه واخیستل شی، ضروری ده چې اندیګو په دغسې یو فورم بدل شی چې په اوبو کې حلیږي. ددې مقصد درسیدو لپاره اندیګو د سوډیم دای تیونیت (Sodiumdithionit) په واسطه په القلی محلول کې په (Indigo white) Leocoindigo ارجاع کوی چې په اوبو کې په اسانۍ حلیږي.



Indigo Indigwhite

5.14. د اندولزين ګروپ **Indolizine-group :**

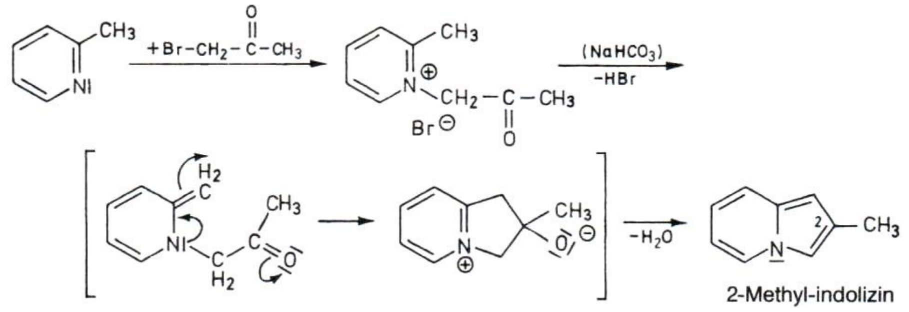
اندولزين او د هغې مشتقات د فلم جوړولو په صنعت کې ځانګړې اهميت لري. اندولزين بې رنګه کرستلونه جوړوي، د ويلې کيدو ټکه ئي 75°C دئ او ظعيفه قلوي ده. د نايتروجن يوه جوړه ناپيلې الکترونونه د 10π-Electronensystem په جوړولو کې شريک دي چې په لاندې ميزوميرى سرحدى فورمول کې په ښه توګه معلوميږى دغه د ماليکول د ثبات سبب ګرځي او اروماتيکي کرکتر لري.



Indolizin

لکه څنګه چې د پورتنيو ميزوميرى سرحدى فورمولو څخه څرګنديږى الکتروفيلي تعويضي تعاملات په 1 او 3 موقعيت کې اجرا کيږى. اندولزين کيداى شي هم د Pyrrol او هم د Pyridine د مشتقاتو په توګه وښودل شي.

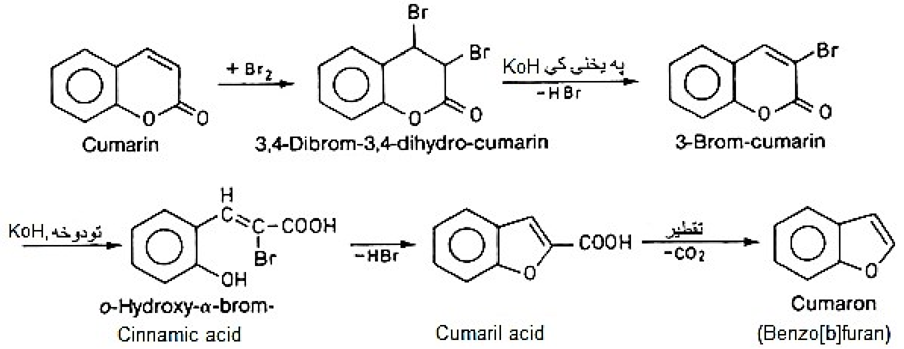
2-Methyl-indolizine چې په عکاسى کې خاص اهميت لرى د 2-Methylpyridine (α-Picolin) او Bromaceton څخه حاصليږي. لومړى يوه مالګه جوړيږي چى د سوډيم هايدروجن کربونات ($NaHCO_3$) په واسطه په 2-Methyl-indolizine سيکليزيشن کيږي (23):



6.14. د کومارون گروپ **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 (کوچنی کولو) په واسطه په لاندې ډول لاس ته راځي:

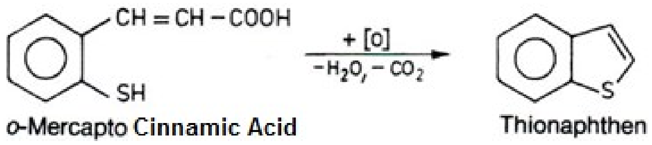


7.14. دتيونفتين گروپ **(Thionaphthen group) :**

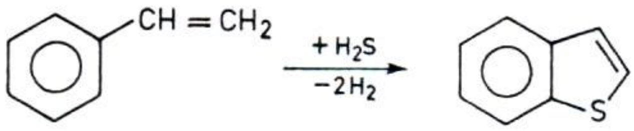
تيونفتين هم د ډبرو سکارو په قير کې پيدا کيږي او په کيمياوي خواصو کې نفتالين ته ورته دئ د بې رنګه پاڼو په شان کرستل کيږي د ويلې کيدو ټکه يې 32°C او د ايشيدو ټکه يې 221°C دئ.

.1.7.14 استحصال :

1. د O-Mercapto-cinnamic acid د اکسیدیشن څخه د $K_3[Fe(CN)_6]$ Potassiumhexacyanoferrat(III) په واسطه:

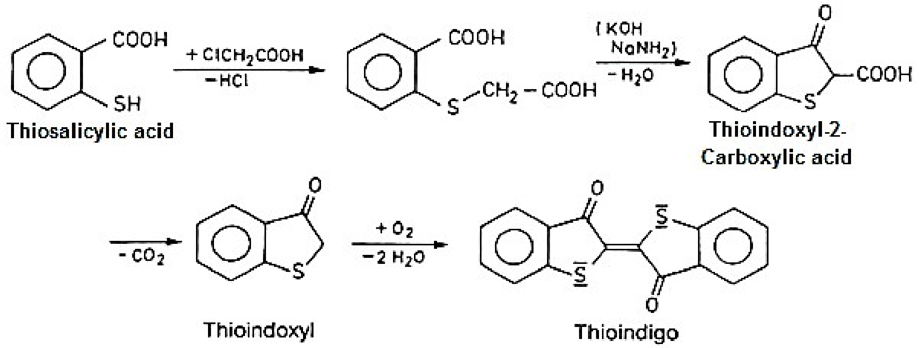


2. تیونفتین په ښه توګه د Styrene او H_2S څخه د تودوخې په 600°C کې د اوسپنې سلفید او الومنيم اکسيد پر سطحه حاصلیږي (محاصله ٪60):



خواص: د اندول په څير الکتروفيلي تعويضي تعاملات د تيونفتين په 3 موقعيت کې اجرا کيږي. د ښوری تیزابو سره په عادي تودوخه کې په sulfon اکسیدی کیږي. دا چې thionaphthen د Thioindigo رنګه موادو اساس جوړوی نولدې کبله ځانګړې اهميت لري.

Thioindigo د لومړی ځل لپاره Friedlander په 1905 کال کې د Thiosalicylic acid څخه استحصال کړ چې تعامل یې په لاندې ډول دئ:



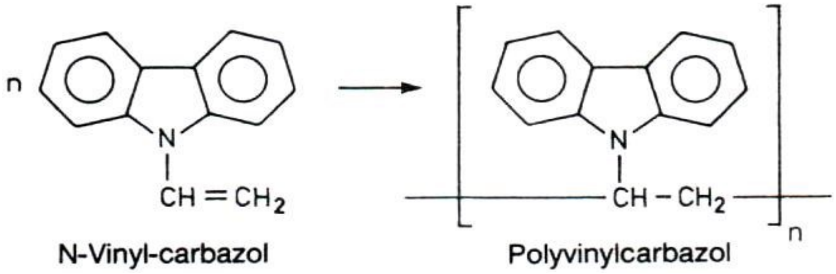
8.14. متراکم شوی دري حلقوي سیستمونه :

د پيرول، فوران او تيوفين حلقوی سيستمونه چې په هغې کې د بنزين دوه حلقې د هيتروسيکل سره د اورتو کنديزيشن (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 کيږی. يوځلي تعويض په 3 موقعيت او دوه ځلي تعويض په 3 او 6 موقعيتو کې اجرا کيږي.

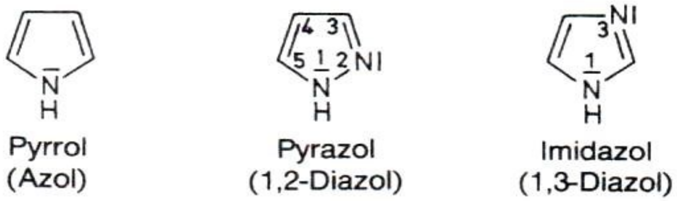
1.8.14. کربازول (carbazol): کربازول ددغه سلسلې مهم مرکب دئ او کيدلی شي چې د ډبروسکارو د قير څخه جدا شي.په صنعت کې کربازول زياتره د Graeb-Ullmann-Synthese په واسطه استحصاليږي. ددغه طريقې له مخی د 1-Phenyl-1,2,3-benzotriazol څخه د تودوخې په واسطه نايتروجن جدا کيږی او په مقداری توګه په Carbazol بدليږي. O-Aminodiphenylamin د 1-Phenyl-1,2,3-benzotriazol څخه دای ازوتيشن (Diazotation) د عمليې په واسطه جوړيږي او ورپسی د انترامااليکولار پيوند (Koppling) اجرا کيږی، او کربازول حاصليږي:

1.1.8.14. N-vinyl-carbazol: د کربازول او استیلین څخه د پتاشیم هایدرواکساید او د جست اکساید د کتلست په موجودیت کې لاس ته راځي. دغه مرکب په صنعت کې د پولی ونیل کربازول د جوړولو لپاره استعمالیږي.



9.14. پنځه ضلعي حلقې ددوو نایتروجن اتوموسره :

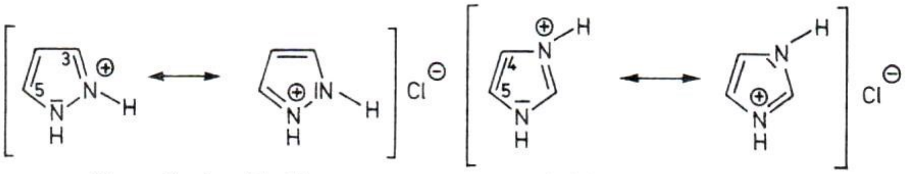
که چېرې د پیرول ددوهم اویادریم موقیعت د Methine (-CH) ګروپونه دنایتروجن سره عوض شي نودهغې څخه پنځه ضلعي پیرازول Pyrazole اویا امیدازول Amidazole جوړیږي.



پیرازول اوامیدازول د π الکترونودغني هیتروارروماتوڅخه شمیرل کیږي اوپه لاندې توګه ښودل کیږي:

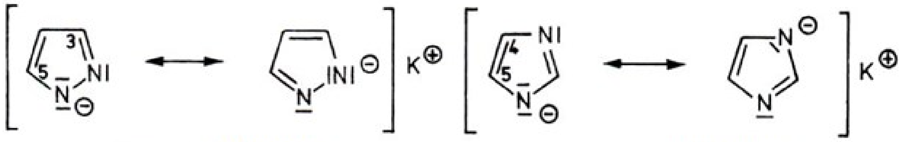
دواړه ساختماني ايزومير د پيرول څخه دقوي قلوي خاصيت په لرلوسره توپيرکيږي . اميدازول دپيرازول په پرتله قوي قلوي خواص لري . هغه حلقي چې د يوه څخه زيات دنايتروجن اتومونه لري دهغي دقوي قلوي خواصو علت دادئ چې دحلقي يواځې د يو نايتروجن ازاد الکترونونه د π الکترونود Sextett په حالت کې شريک دي اودنايتروجن نوره اتومونه دپروتون درانيولو(نصب کولو) لپاره اماده دي.

دپيرازول او اميدازول مالګې کتيونونه (Kationen) لاندې ساختماني ميزوميري لري:



Pyrazolhydrochlorid Imidazolhydrochlorid

دبلې خواپيرازول او اميدازول تيزابي خواص هم لري، دمثال په توګه دپيرول په څيرد پتاشيم مالګې جوروي. دپيرازول او اميدازول انيون چې دپروتون ورکولو په واسطه منځ ته راځي هم دميزوميري په واسطه ثابتيږي.



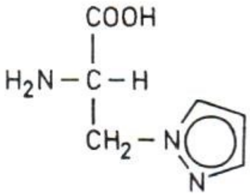
Pyrazolyl Potassium Imidazolyl Potassium

ددې څخه دې نتيجې ته رسيږو چې ددواړو مالګو کوم مشخص نايتروجن نه په کتيون اونه هم په انيون کې مثبت اويا منفي چارج لرى، بلکه دواړه نايتروجن په تيزابي اوهم په القلى محلول کې معادل دي. داپدې معنى چې پروتون دنايتروجن ديوه اتوم څخه بل اتوم ته ځاي بدلولي شي.

له همدې سببه دپيرازول ددريم – اوپنځم – مشتقاتوکومه ساختماني ايزوميرى نشى موجوديدلى اوپه همدا ډول داميدازول مشتقات، چې په 4 او5 موقيعت کې معوضه ولري، سره ورته دي.

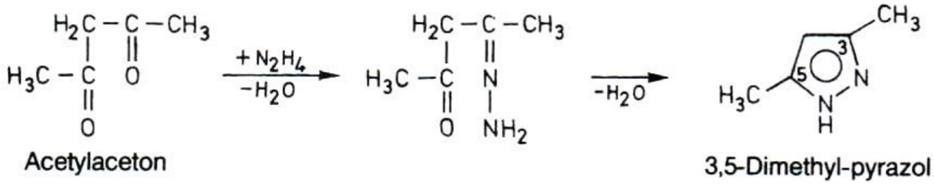
1.9.14. دپیرازول **Pyrazole** گروپ :

L.Fowden په کال 1959 کې دپیرازول یومشتق β-{1-pyrazolyl}-alanin دهندوانې دتخم څخه جداکړ، چې د Histidin امینواسید یوساختمانی ایزومیردئ.



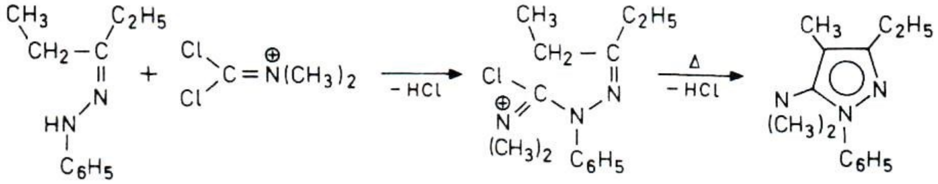
1.1.9.14. استحصال :

1- دپیرازول مشتقات د 1,3-Diketo مرکباتو اوهیدرازین څخه حاصلیږي، دمثال په توگه د Acetylaceton اوهیدازین څخه 3,5 – Dimethyl-Pyrazole لاس ته راځي:

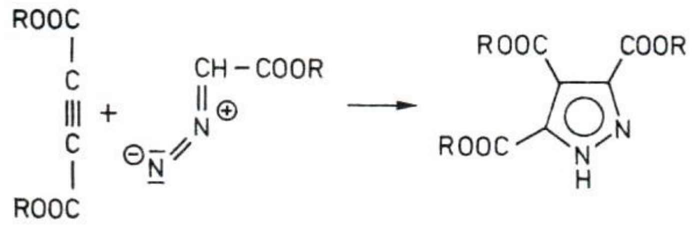


په ورته توگه پیرازول د Malonaldehyddiacetal اوهیدازین څخه لاس ته راوړل کیږي (د تعامل محاصله ٪70).

2- تعویض شوی 5-Aminopyrazole یوکیمیا پوه Viehe په کال 1974 کې د Dichlormethyleniminium مالگې او Hydrazone څخه حاصل کړ، دمثال په توگه:



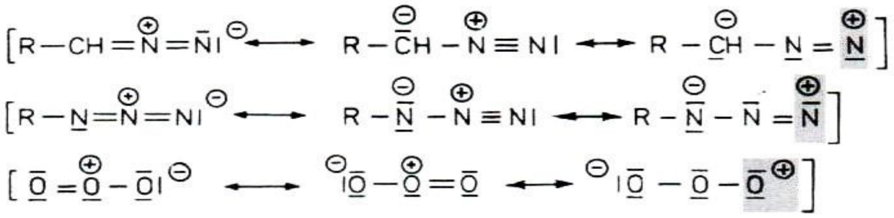
3- د Acetylendicarboxylicacidester او Diazoacetic ester دتعامل څخه Pyrazole-3,4,5-Tricarboxylic acidester حاصلیږي.



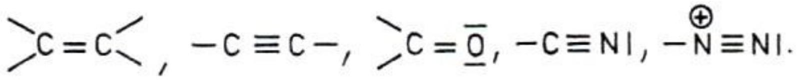
دتعامل جریان د 1,3-dipolare Addition سره مطابقت لري، نوله همدې کبله لازمه ده چې د 1,3-dipolare Addition تعاملات تشریح شي.

4- 1,3-Dipolare Cycloaddition یا (3+2)-Cycloaddition:

داوزونید(Ozonid) جوړیدل په Alkene کې او همدارنګه دداې ازومیتان تعامل دایتلین مشتقاتو او اسیتلین سره ددې ډول تعاملاتو له جملې څخه دي. 1,3-Dipol چې یودرې اتومه میزومیري سیستم دئ دیوي دوه ګونې اویادرې ګونې اړیکې (رابطه) سره چې د Dipolarophil په توګه عمل کوي، یوه پنځه ضلعي حلقه جوړوي. د 1,3-Dipol په توګه دمیزومیري په واسطه ثابت مرکبات لکه Diazomethane، Azide اویا Ozon چې دلاندې قطبی (پولار) سرحدی فورمولو په واسطه تشریح کیدلی شي، عمل کوي:

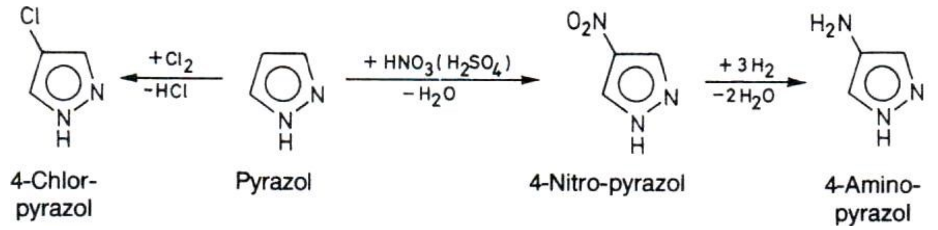


لاندې سیستمونه چې دوه ګونې اودرې ګونې اړیکې لري د Dipolarophil په توګه عمل کوي:

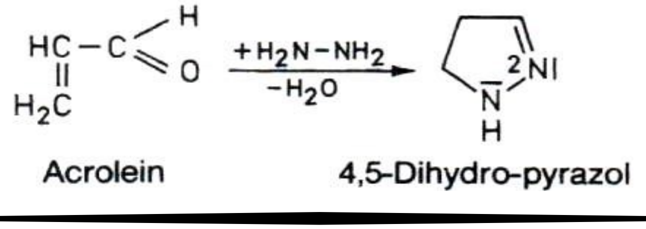


په 1,3-Dipolare Cycloaddition کې ددوو پاي π اړيکو په واسطه دوی نوی سگما (σ) اړيکی منځ ته راځي. دکنيتکی تجاربو نه څرګنده شوی ده چې د سگما دواړه اړيکی په يوه وخت اويوه مرحله کې جوړيږي. که چېرې تعامل په يوه مرحله کې اجرا نشی اوکومه منځنی مرحله ولري نو تعامل د Cycloaddition-(3+2) له جملې څخه دئ.

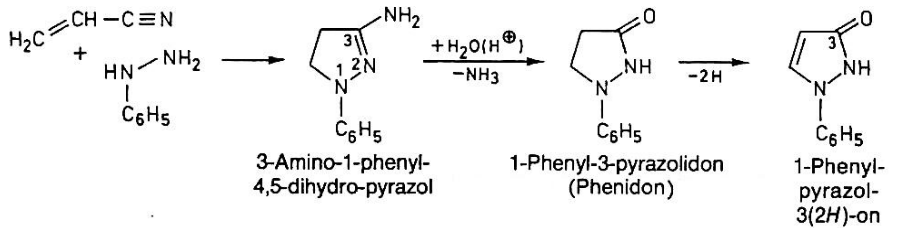
2.1.9.14. دپيرازول خواص: پيرازول يوه ضعيفه قلوی ده، دپيريدين په شان بوی لري اودويلی کيدو ټکه ئي 70°C دئ. داکسيدانت اوهم دقوی تيزابو په مقابل کې مقاوم دي اود پولي ميريزيشن عمليه نه اجراکيږي.
په پيرازول کې د NH ګروپ الکترون ورکوونکی اودومي نايتروجن چې دوه ګونه اړيکه لری، ضعيف الکترون رانيوونکی اثرلري. په عمومي توګه دکاربن پراتومواوپه 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 چې دارجاع وروسته په 4-Amino-Pyrazole بدليږي.



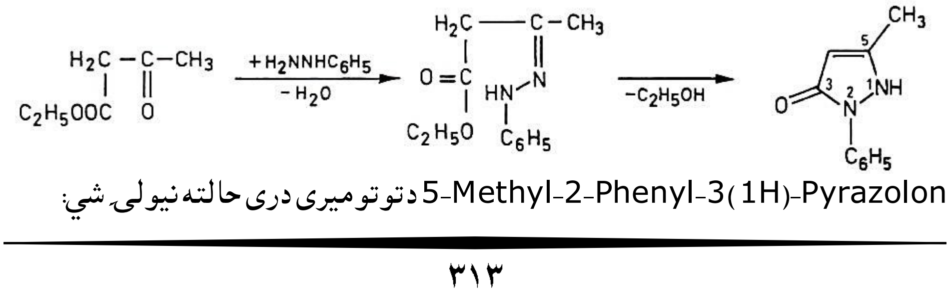
پيرازول دارجاع کوونکو موادو په مقابل کې تر يوی اندازی پوری مقاوم دی، ليکن دتازه توليد شوی هايدروجن(Na اوالکول څخه) په واسطه ورو په 4,5-Dihydro-Pyrazole اوړي. اخيری مرکب په ښه توګه د Acrolein اوهيدازين د تعامل څخه لاس ته راځي (1):



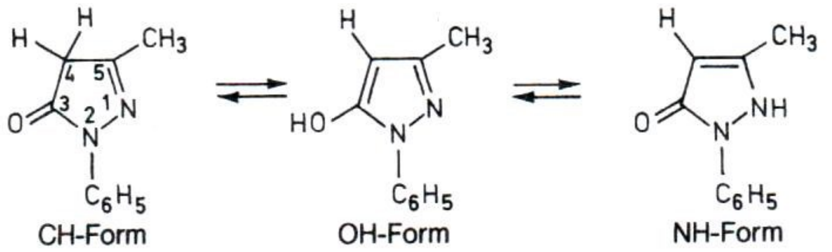
4,5-Dihydro-Pyrazole دپیرازول په پرتله قوی قلوی خاصیت لري، د اکسیدانت دمثال په توګه دبرومین په واسطه په اسانۍ Dehydrogenation کیږي او پیرازول تولیدیږي. دپیرازول دکتلستی هایدروجنیشن(Pd) څخه Pyrazlolidine لاس ته راځي.
څرنګه چې Pyrazolidine اوهم Dihydropyrazole په اسانۍ دی هایدروجنیشن(Dehydrogenation) کیږي، نوله همدې خواصو څخه په ګته اخستیلو سره دهغوی نه دفلمونودانکشاف (Photographic development) لپاره استفاده کیږي، ددې مقصد لپاره زیادتره د(Phenidon) 1-Phenyl-3-Pyrazolidon څخه کاراخیستل کیږي. دغه مرکب په القلی چاپیریال کې د Acrylnitril او Phenylhydrazin دتعامل او ورپسی دتیزابی هایدرولایز په واسطه حاصلیږي.
دPhenidon ددې هایدروجنیشن څخه 1-Phenyl-Pyrazole-3(2H)-on لاس ته راځي.



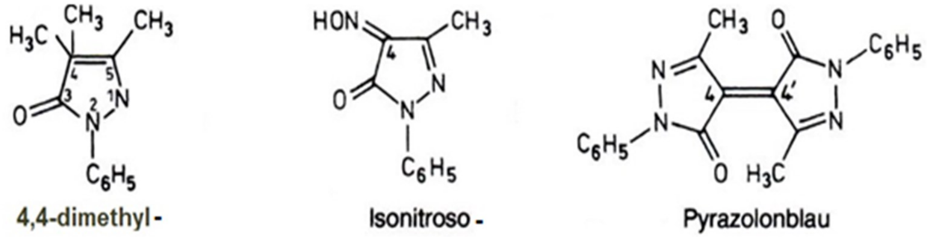
2.9.14. دپیرازولون (**Pyrazolon**) مشتقات:
د4,5-Dihydro-Pyrazole څخه د Pyrazolon مهم مرکبات مشتق کیږی. دوی دحلقوی کندینزیشن په واسطه دهیدازین مشتقاتو او β-Ketoacidester څخه حاصلیږي، دمثال په توګه دفینیل هیدرازین اواسیت اسیتک ایسترڅخه داوبو او الکولو جداکولوورو سته 5-Methyl-2-Phenyl-3(1H)-Pyrazolon لاس ته راځی (L.Knorr,1883).



5-Methyl-2-Phenyl-3(1H)-Pyrazolon دتوتومیری دری حالته نیولی شي:



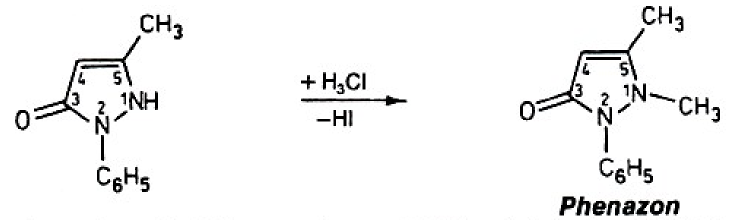
په غیرقطبی محللوکې لکه کلوروفارم په زیاته پیمانه د CH-Form وجودلری، لیکن په اوبلن محلول کې ٪90 د NH-Form او ٪10 د OH-Form په توازن کې برخه لري. د CH-Form څخه د -4,4-Dimethyl، د-Isonitroso مرکب اوهم د Indigoide رنګه مواد Pyrazolonblau مشتق کیږي.



د-4,4-Dimethyl مشتق د CH-Form څخه د Dimethylsulfat په واسطه په القلي چاپیریال کې او Pyrazolonblan د $Fecl_3$ اکسیدیشن په واسطه حاصلیږي.

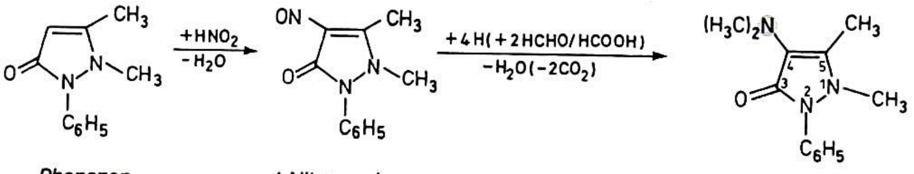
د OH-Form څخه د O-Methyl او O-Acyl مرکبات، د NH-Form څخه د N-Alkyl مرکبات مشتق کیږي.

Phenazon چې پخوا د Antipyrin په نامه یادیده ، د -5-Methyl-2-Phenyl 3(1H)-Pyrazolon د N- میتایلیشن څخه دمیتایل ایوداید سره دمیتانول په محلول کې دسانتي ګیراد 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

فينازون د سانتي ګراد په 114° درجو ويلي کيږي، په اوبو او ايتانولو کې په اسانۍ حليږي او تريخ خوند لري. دغې او بلن محلول $FeCl_3$ سره نصواري سور رنګ نيسي.
Phenazon. دفينازون څخه حاصليږي (Pyramidon) Aminophenazon لومړی د HNO_2 په واسطه نايتريزيشن کيږي او ورپسې دارجاع په واسطه دامينو په ګروپ بدليږي. دغې د ميتايليشن څخه دفورم الديهايد په واسطه دفورميک اسيد په موجوديت کې امينوفينازون لاس ته راځي.

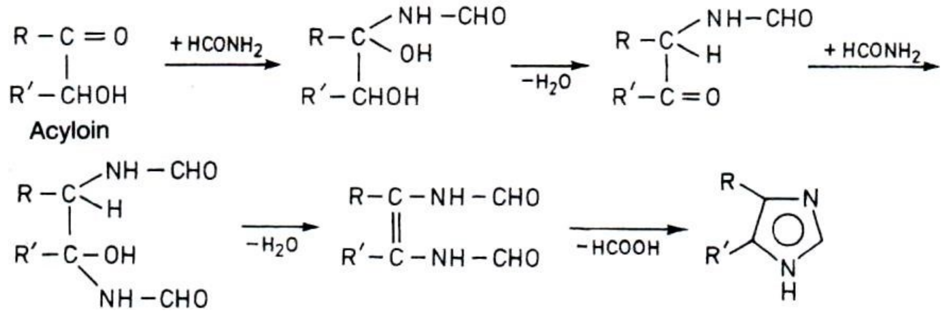


(4-Dimethylamino-1,5-dimethyl
-2-phenyl-3(1H)-Pyrazolon)

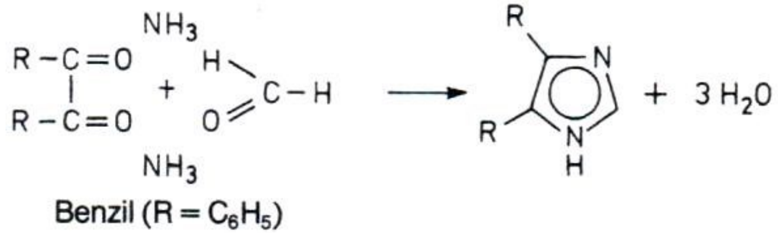
3.9.14. دامیدازول **Imidazole** ګروپ:
دامیدازول حلقوي سیستم په زیاتو طبیعي موادو او په خاصه توګه په پورین Purine کې پیدا کیږي.

1.3.9.14. استحصال:

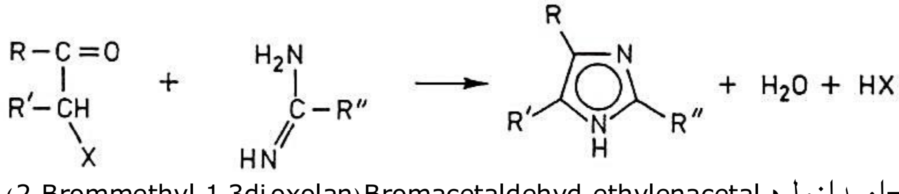
1- په 4 او ۵ موقیعت کې تعویض شوی امیدازول د Acrolein او Formamid د تعامل څخه د تودوخې په 150-180°C کې په ښه محاصله حاصلیږي (Bredereck, 1953; Novelli ,1939) د تعامل میخانکیت په لاندې ډول دئ:



2- د Formamid او Formaldehyd د تعامل څخه د بنزیل Benzil اویا تعویض شوی Benzil(1,2-Diketon) سره د تودوخې په 180-200°C کې امیدازول اویا 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:

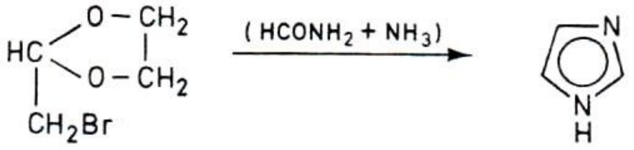


3– د α-Halogenketon او Amidine د کند ینزیشن څخه (H.Beyer,1970).



4– امیدازول د Bromacetaldehyd-ethylenacetal (2-Brommethyl-1,3di oxolan)

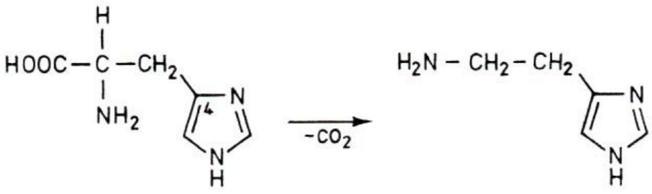
او Formamid څخه دتودخې په 180°C کې، دامونيا دګاز د تيريدو په واسطه لاس ته راځي (محاصله نږدې ٪60).



Bromacetaldehyd-ethylenacetal Imidazol

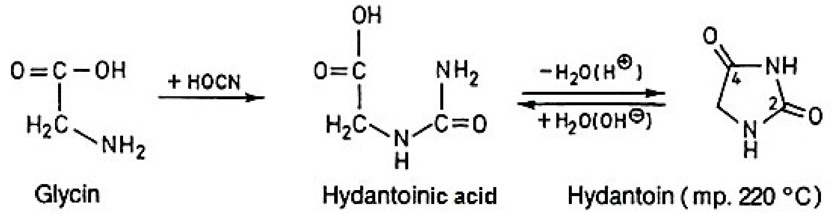
2.3.9.14. خواص: اميدازول يوه بې رنګه ماده ده چې دويلې کيدو ټکه ئې 90°C دئ، په اوبو اويتانول کې په اسانۍ حليږي اودمعدنی تيزابو سره ثابتی مالګې جوړوي. داميدازول قلوی خاصيت دپيرازول Pyrazole په پرتله قوی ده، چې دهغې علت د Amidine په حلقوی جوړښت پوري اړه لري. په Imidazole کې دکاربن پراتومو د پاي (π) الکترونی کثافت د پيرول په پرتله کم دئ. الکتروفيلي تعويضي تعاملات زياتره په 4 او **5** موقيعت کې اجراکيږي دمثال په توګه هلوجنيشن، نايتريشن اوسلفونيشن.

4.9.14. داميدازول **Imidazole** مهم مشتقات:
داميدازول څخه دHistidin امينواسيد مشتق کيږي. -[β-(4-Imidazolyl)-alanin]L(-)-Histidin د پروتين اساسی جز دئ او د هغې مقدار د وينی په پروتين کې ٪11 دئ، له همدې سببه L-Histidin د وينی څخه جدا کيدلی شي. ددغه امينو اسيد څخه د ځينو مکروبو په واسطه کاربن دای اکسايد جدا کيږی او په Histamin(β-(4-Imidazolyl)ethylamine] بدليږي.

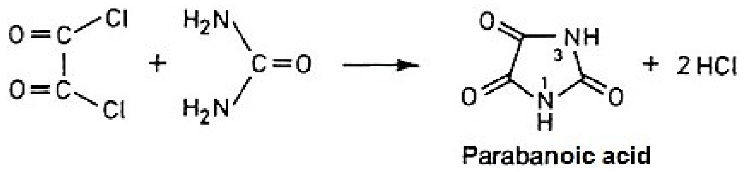


L-Histidin (تجزيه کيدل 287 °C) Histamin (mp. 85 °C)

Hydantoin (2,4-Imidazolidindion) د ګلیسین Glycin او پتاشیم سیانات څخه لاس ته راوړل کیږي.



Parabanoic acid (2,4,5-Imidazolin-Trion) د اوکزالیل کلوراید Oxalylchlorid او یوریا څخه حاصلیږي.



10.14. پنځه ضلعي حلقې د دوو مختلفو هیترو اتومو سره:

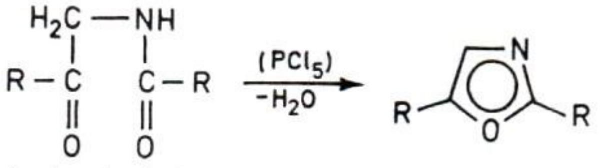
دغه ډول پنځه ضلعي حلقې د Furan یا Thiophen څخه مشتق کیږي، چې په هغې کې دبیتا (β) یا الفا(α) موقیعت Methin (-CH) ګروپ دنایتروجن په واسطه عوض شي. دهغې اړوند اساسي مرکبات د Oxazol , Isoxazol, Thiazol, Isothiazol په نامه یادیږي.

دغه ډول ټول حلقوی سیستمونه د π الکترونو دغني هیترواروماتو له جملې څخه شمیرل کیږي.

1.10.14. داوکزازول (**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 د اسیلیشن شوي Aminoketon او PCl_5 یا تیونیل **کلوراید** $SOCl_2$ **د تعامل څخه** لاس ته راځي (Gabriel).



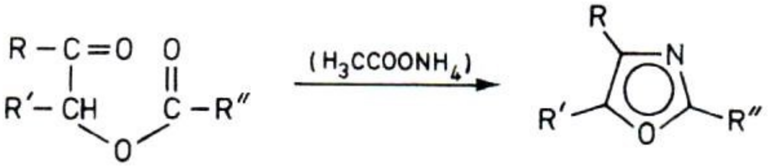
Acylaminoketon

اسیلیشن شوی امینوکیتون په ښه توګه د Hydroxyiminoketon او د جست یوډرو څخه په اسیتک اسیدکې، او د اسیت انهایدراید په موجودیت کې حاصلیږي دمثال په توګه:

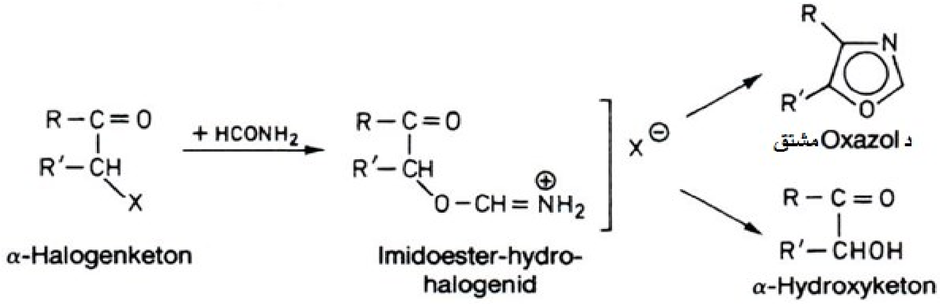
$$H_3C{-}CO{-}\overset{H}{C}{=}NOH + 2(H_3CCO)_2O + H_3CCOOH + 2Zn \rightarrow H_3C{-}CO{-}CH_2{-}NH{-}CO{-}CH_3 + 2(H_3CCOO)_2Zn$$

Hydroxyiminoaceton		Acetylaminoaceton

2- د اسیلیشن شوی Acyloin او امونیم 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 تړلوسره 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.

2.10.14. د **Isoxazole** ګروپ:

دIsoxazole دري مشتقات چې په طبیعت کې ډیرکم پیدا کیږي:

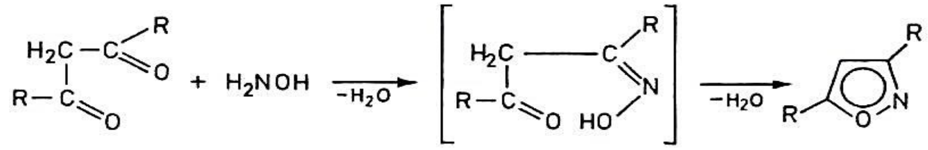
، [(R)-4-Amino-3-isoxazolidinon] cycloserin

(α-Amino-2,3-dihydro-3-oxo-5-isoxazol aceticacid) Ibotenic acid

اوMuscimol [5-(Aminomethyl)-3(2H)-isoxazolon] دي Cycloserin انتی بیوتیک خواص لري.

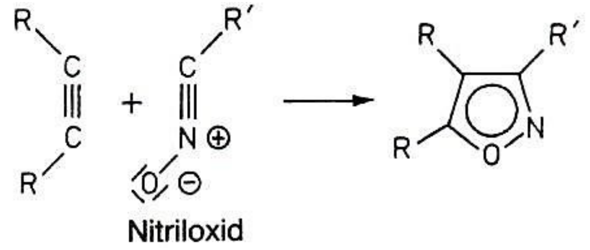
1.2.10.14. استحصال :

1- دايزوكزازول مشتقات د 1,3-Dicarbonyl مركباتواو Hydroxylamin څخه حاصليږي د مثال په توګه:

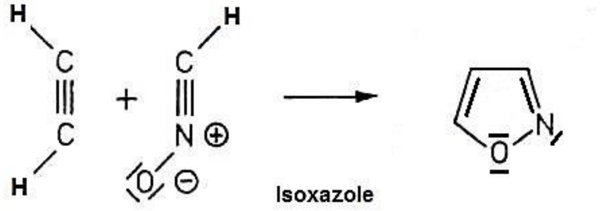


دغه ميتود د Pyrazole داستحصال ميتود ته ورته دئ. د Malonaldehyddiacetal د ګرمولو څخه Isoxazole لاس ته راځي.

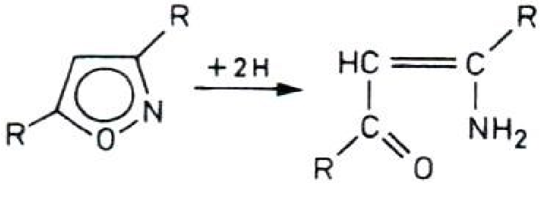
2- د 1,3-dipolare Cycloaddition په واسطه داسيتلين اويا دهغې د مشتقاتواو Nitriloxide څخه:



که چېرې سيانيک اسيد اکسيد(HCNO) داسيتلين سره يوځای شي نو Isoxazole جوړيږي.



2.2.10.14. خواص: ايزوکزازول د پيريدين په شان بوی ورکوونکي مايع ده چې دايشيدو ټکه ئي 95°C دئ. دغه حلقوی سيستم د تيزابو په مقابل کې ثابت دئ ليکن دقلوی په واسطه جدا کيږي. دارجاع په واسطه دايزوکزازول حلقه حلاصيږي دمثال په توګه:



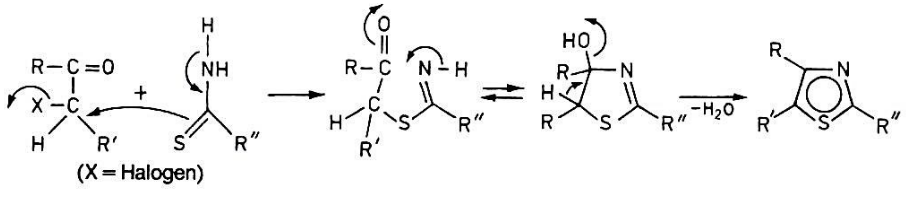
(β-Aminoketon)

3.10.14. د تيازول **Thiazol** ګروپ:

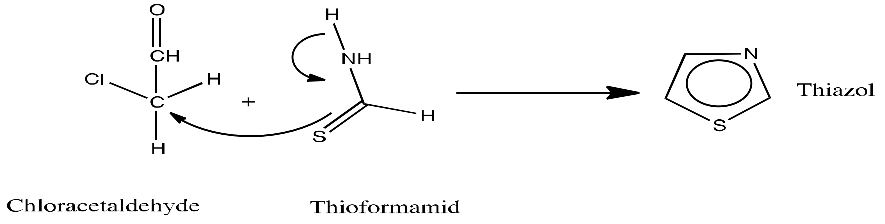
د تيازول حلقه د ويټامين B1 ساختمان اساسی جز دئ او د کوانزايم Coenzyem Carboxylase په حياتی کيميا کې ډير اهميت لري. سربيره پردې د Thiazolidin حلقه د پنسيلين Pencillin په ساختمان کې هم موجوده ده.

1.3.10.14. استحصال:

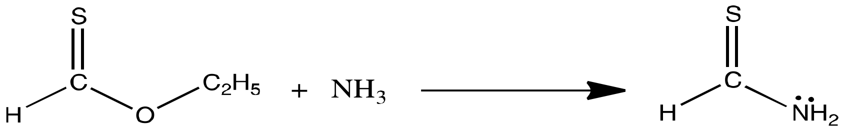
1. د Hantzsch thiazolsynthese: دالفا- هلوجن کيتون او د مختلف ډول thioamid د تراکم څخه د تيازول مشتقات حاصليږي. لومړی په يوه نکليوفيلي تعويضي تعامل کې هلوجن د سلفر په واسطه عوض کيږي او د څو مرحلو وروسته بی غير ددې چې کوم منځنی مرکب جدا شی، د تيازول مشتق لاس ته راځي. دتعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ:



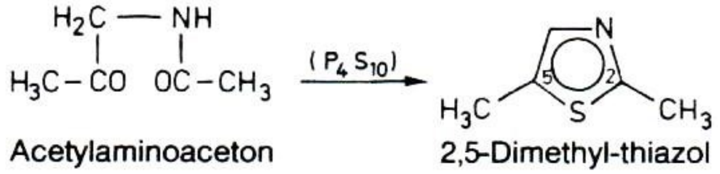
په خپله تیازول د کلورا سیت الدیهاید او تیوفورم امايد څخه لاس ته راوړل کیږي.



تیوفورم امايد د تیوفورمیک اسید ایتایل ایسترا او امونیا د تعامل څخه د تودوخې په 0°C کې حاصلیږي(د تعامل محاصله ٪90).

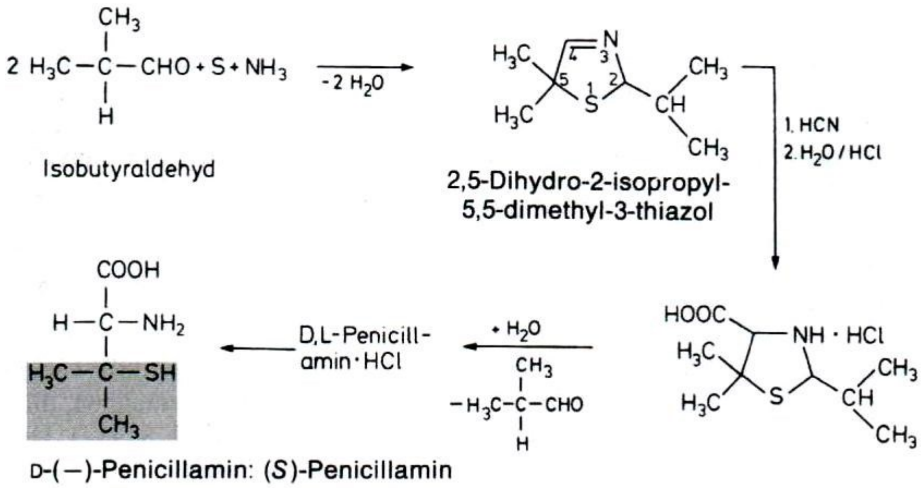


2. د ګابریل (Gabriel) د طریقې پر اساس د تیازول مشتقات د اسیتلین شوی امینو الدیهايد یا امینوکیتون او تیترافاسفور دیکاسلفید(Tetraphosphorus-deca-sulfid) د تعامل څخه لاس ته راځي د مثال په توګه:



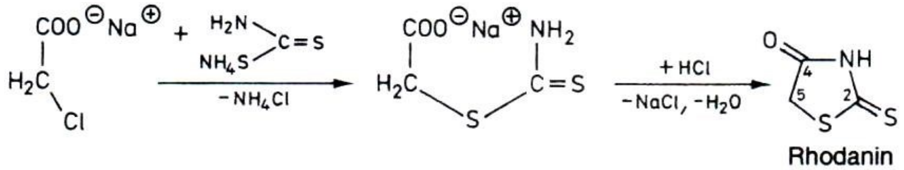
دغه میتود د تیوفین مشتقاتو د استحصال طریقې ته چې د 1,4-Dioxo مرکباتو څخه حاصلیږي، ورته ده.

3. د 2,5-Dihydro-thiazole مشتقات د سلفر او امونیا ګاز د تعامل څخه د مناسبو کربونیل مرکباتو د مثال په توګه د Isobutyraldehyd سره لاس ته راوړل کیږي. ددې تعامل له مخې په صنعت کې D-penicillamin حاصلیږي(د Asinger میتود).



د Thiazolidine حلقي جدا كيدل په D,L-Penicillamin باندې د Isobutyraldehyd د جدا كيدو په واسطه د اوبو د بخار سره (Azeotrope Destillation) ترسره كيږي.
د رسيمات مخلوط جدا كيدل د مالګې د جوړېدو وروسته ديوى Chirale قلوي د مثال په توګه د L-Lysin په واسطه اجرا كيږي.

4. Rhodanin-synthese: د كلورا سيتک اسيد د سوډيم مالګه Ammoniumdithiocarbamat سره تعامل كوى او جوړشوئ منځنى مركب د مالګى تيزابو په واسطه په Rhodanin سكليزيشن كيږي.



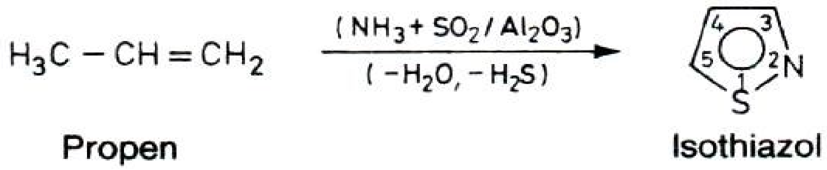
Rhodanin (2-Thioxo-4-thiazolidinon) په 5 موقعيت كې د ميتلين $-CH_2-$ يو فعال ګروپ لرى چې له همدى سببه د الديهايداو نيتروزو مركباتو لپاره د معيار په توګه او همدارنګه د زياتو مركباتو د استحصال لپاره ورڅخه ګټه اخيستل كيږي.

2.3.10.14. د تیازول خواص: تیازول یوه مایع ده چې د ایشیدو ټکه ئي 117°C دئ او په خپلو خواصو کې پیریدین (B.p.115°C) ته ډیر ورته دئ. تیازول په اوبلن محلول کې حنثی اثر لری، لاکن د معدنی تیزابو سره ثابتی مالګې جوړوي چې په اوبو کې تر یوه حده هایدرولایز کیږي. الکتروفیلي تعویضي تعاملات لکه نایتریشن،هلوجنیشن،سلفونیشن یواځې هغه وخت په 5 موقعیت کې ممکن دي، چې د تیازول حلقې په 2 موقعیت کې الکترون ورکوونکې ګروپونه لکه NH_2 یا OH چې +M-Effect لري او الکتروني کثافت په حلقه کې زیاتوی، وجود ولري.

4.10.14. د ایزوتیازول **(Isothiazol)** ګروپ: ایزوتیازول او Thiazole د پیریدین سره د غسې ورته والي لری لکه تیوفین د بنزین سره.

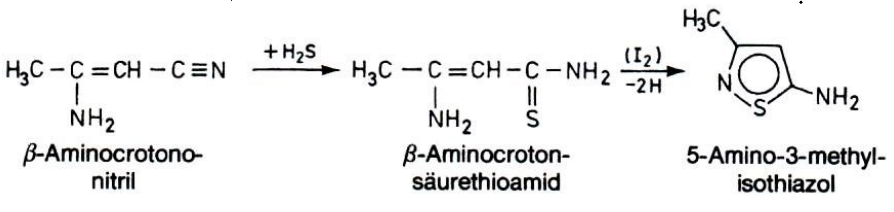
1.4.10.14. د ایزوتیازول استحصال:

1. ایزوتیازول په بنه توګه د propen،امونیا او سلفردای اکساید د تعامل څخه دفعال الومنیم اکساید پر سطح د تودوخې په 200°C کې حاصلیږي.

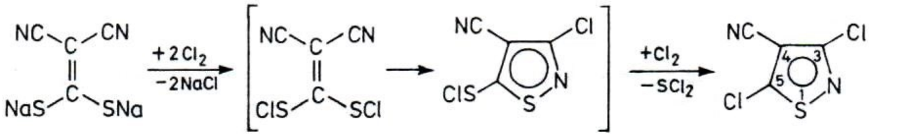


په دغه طریقه کې هغه الکین چې د درو څخه زیات کاربن ولری هم استعمالیدلی شي.

2. د H_2S او Diacetonitril (β-Aminocrotononitril) د تعامل څخه β-Aminocrotonic acid thioamid جوړیږي چې د اکسیدیشن په واسطه (ایودین په پیریدین کې) په 5-Amino-3-methyl-isothiazole بدلیږي.



3. دايزوتيازول سيستم د استحصال يوه ساده طريقه د 1,1-Dicyan-2,2-dimercapto-ethylens د سوډيم مرکباتو کلوريشن دئ په تيترا کلورميتان کې، چې د هغې په نتيجه کې 3,5-Dichlor-4-Cyan-isothiazole حاصليږي.



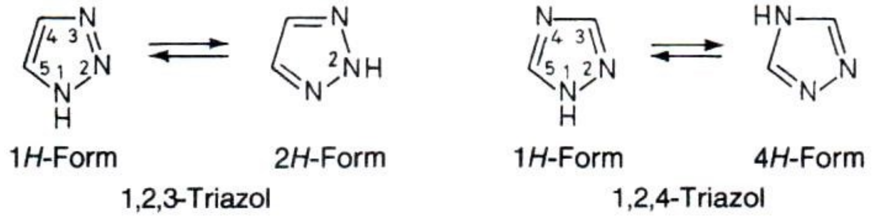
3,5-Dichlor-4-cyan-isothiazol

پورتنی مرکب د امونيا سره په اړوند 5-Amino-isothazole مشتقاتو بدليږي.

2.4.10.14. د ايزوتيازول خواص: ايزوتيازول د اوبو په شان روښانه او حنثي مايع ده، د ايشيدو ټکه ئی 115°C دی د پيريدين په څير بوی لری او د نورو عضوی محللو سره په ښه توګه مخلوط کيږی. الکتروفيلي تعويضي تعاملات زياتره په 4 موقعيت کې اجرا کيږی لکه هلوجنيشن،نايتريشن او سلفونيشن. 4-Nitro-isothiazole د Fe/Hcl په واسطه په 4-Amino-isothiazole ارجاع کيږي. -4 او 5- امينو ايزوتيازول کيدای شي دی ازوتيرت (Diazotier) شي او د ازو (-Azo) رنګه موادو د جوړولو لپاره ورڅخه کار واخيستل شي.

11.14. پنځه ضلعي حلقې د دوو يا زياتو هيترواتومو سره:
په دغه سلسله کې اکثره هغه هيتروسکليکی پنځه ضلعي حلقې شاملی دي چې د نايتروجن دری، څلور او يا پنځه اتومونه (Pentazol, Tetrazol, Triazole) اويا دا چه د نايتروجن دوه اتومه او يو د اکسيجن اويا سلفر اتوم (Thiadiazole, oxadiazol) ولري.

1.11.14. د تری ازول **Triazole** ګروپ:
که چيری د نايتروجن دری اتومونه په پنځه ضلعی حلقه کې څنګ پر څنګ واقع وي نو د 1,2,3-Triazol اوکه د نايتروجن يو اتوم د نورو اتومو څخه ديوه CH ګروپ په واسطه جدا شوی وی نو د 1,2,4-Triazol په نامه ياديږي. دواړه حلقوی سيستمونه د π الکترونو د غني هيترواروماتو له جملی څخه شميرل کيږي او لاندې Tautomere فورمونه لري.

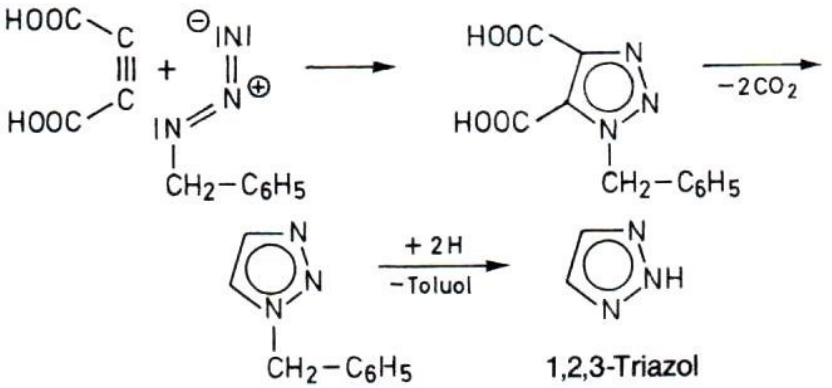


د فزیکی تجاربو د نتایجو له مخې څرګنده ده چې د 1,2,3-Triazole په تعادل کې د 2H-Form او د 1,2,4-Triazole په تعادل کې د 1H-Form په زیاته پیمانه وجود لري.

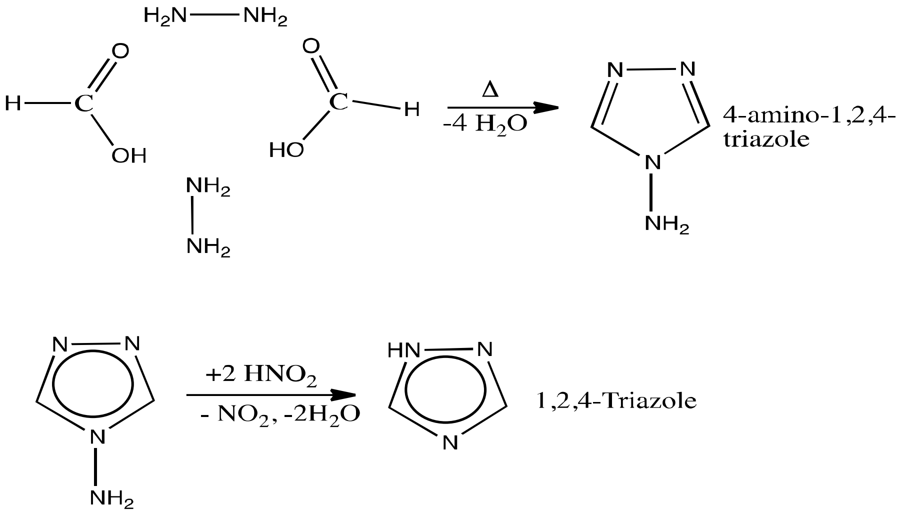
2.11.14. استحصال :

1. 1,2,3-Triazole د 1,3-dipolare cycloaddition په واسطه د Acetytendicarboxylic acid او Benzylazid څخه حاصلیږي.

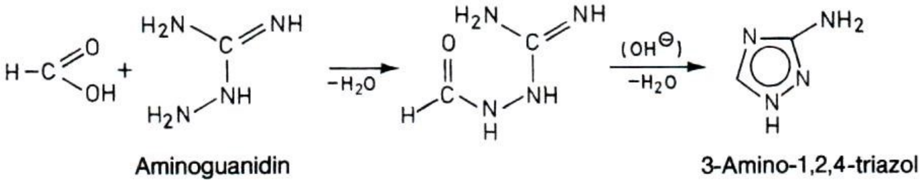
لومړی 1-Benzyl-1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylic acid جوړیږي چې په مقداری توګه په 1-Benzyl-1,2,3-Triazole دی کربوکسیلیشن کیږی. د اخیري مرکب د هایدروجنیشن څخه د تودوخې په 150°C کې 1,2,3-Triazole لاس ته راځي (77٪).



2. 1,2,4-Triazole په ساده ډول د 4-Amino-1,2,4-Triazole د دیس امینیشن (Desamination) څخه د HNO_2 په واسطه حاصلیږي 4-Amino-1,2,4-Triazole د تودوخې په واسطه د فورمیک اسید او هیدرازین څخه لاس ته راځي (محاصله ٪80).

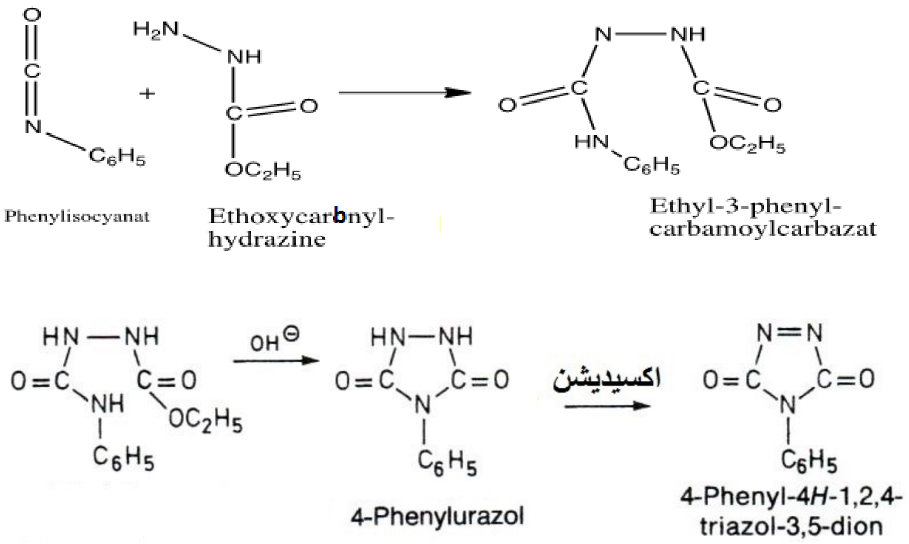


Thiele او Manchot په کال 1898 کې 3-Amino-1,2,4-Triazole(Amitrol) د امینو ګوانیدین او فورمیک اسید څخه د تودوخې او ورپسې د القلي سکلیزیشن په واسطه حاصل کړ.



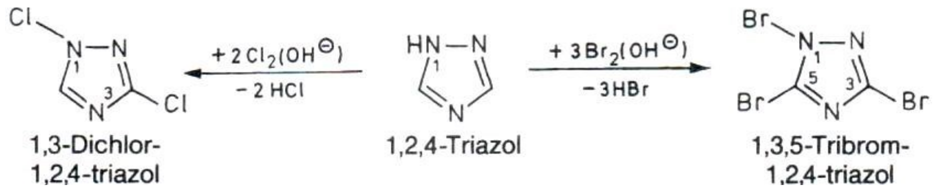
د 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dion مرکب ډیر اغیزمن (موثر) Dienophil دئ. دغه مرکب د Ethoxycarboxylhydrazine او Phenylisocyanat څخه حاصلیږي.لومړی دغه دواړه مرکب په اسانۍ په -Ethyl-3

phenylcarbamoylcarbazat بدليږي چې په القلي محلول کې په يوه حلقوي مرکب 4-Phenylurazole (4-Phenyl-4H-1,2,4-triazolidine-3,5-dion) اوړي.
اخيرى مرکب د Tert-Butylhypochlorit په واسطه په 4-Phenyl-4H-1,2,4-Triazol-3,5-dion اکسيدى کيږي:



3.11.14. خواص او استعمال: 1,2,3-Triazole يوه بى رنګه، اوبه جذب کونکي (hygroscopic) ماده ده، د ويلى کيدو ټکه يې 23°C او د ايشيدو ټکه ئي 204°C/0,98bar دى. 1,2,4-Triazole د سانتي ګيراد په 121° درجو کې ويلى کيږي او په 260° درجو کې په ايشيدو راځي. دواړه مرکبات د π الکترونو غنى هيتروارومات دي او د Amphoter حاصيت لري.
د اکسيدى کوونکو او ارجاع کوونکو موادو په مقابل کې مقاومت لري. د Pyrrol، Pyrazol او Imidazol په نسبت ئى د π الکترونو کثافت د کاربن پراتوم کم دئ، له همدى سببه تراوسه پورى يواځې کم شمير الکتروفيلي تعويضي تعاملات د کاربن پر اتوم اجرا شوى دي د مثال په توګه هايدروکسى متيليشن

(Hydroxymethylation) د فورم الديهايد په واسطه اويا هلوجنيشن چې د تيزاب جذب کوونکو موادو په موجوديت کې ترسره کيږي:

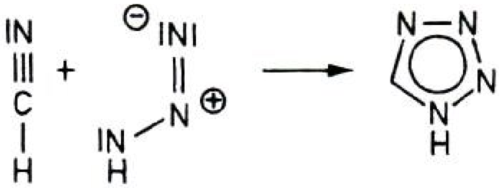


د هلوجن شوی مرکباتو څخه په خاص ډول د N-Chlor، N-Brom او N-Iod-1,2,4-triazole مرکبات د ډيری دلچسپی وړدي،داځکه چی د N-Bromsuccinimid په پرتله ئي د نايتروجن اتوم هلوجن په اسانۍ جدا کيږی، چې له همدی سببه د هلوجن کوونکو موادو په توګه ورڅخه ګټه اخيستل کيږي. دالکتروفيلي تعويضي تعاملاتو ترڅنګ تعويضي نکليوفيلي 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.

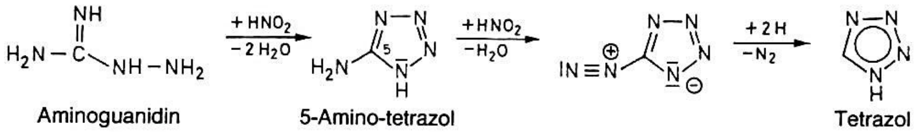
12.14. د تيترازول **Tetrazole** ګروپ:

دتيترازول حلقوی سيستم دڅلورواتومونايتروجن اويواتوم کاربن څخه جوړدئ 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.

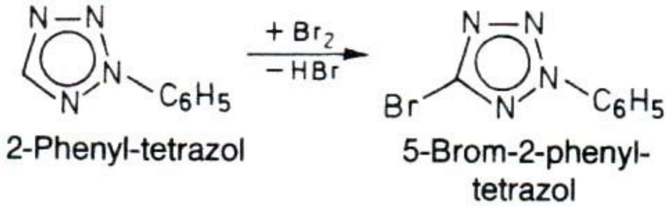
1.12.14. استحصال: 1,2,3-Triazole ته ورته د 1,3-dipolare Cycloaddition په واسطه دبی اوبو Cyanic acid او HN_3 څخه حاصليږي.



تيترازول په ښه توګه د 5-Amino-tetrazole څخه، چې دامينوګواندين او HNO_2 څخه جوړيږي، لاس ته راوړل کيږي. 5- امينوتيترازول د Diazotation وروسته د ايتانول په واسطه ارجاع کيږي.

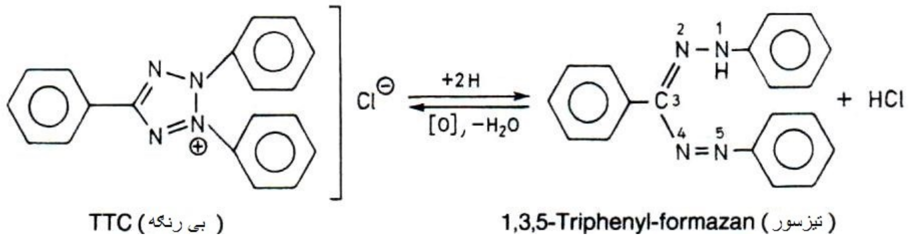


2.12.14. خواص: تيترازول بي رنګه کرستل جوړوي، دويلی کيدو ټکه ئي 156°C دئ او اوبلن محلول ئي تيزابي (pKa=4,89) اثر لری اوثابتې معدنی مالګي جوړوي. يواځې ډيرکم N-تعويض شوی تيترازول مستقيما پرکاربن برومنيشن کيږي دمثال په توګه:

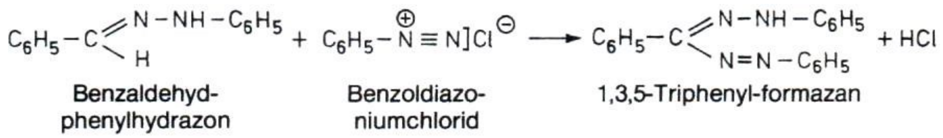


دتيترازول مالګې (Tetrazolium-salt) : ددې مالګو څخه Triphenyl tetrazolium chlorid (TTC) دارجاعي انديکاتور په توګه په بيالوژۍ کې ډيراهميت

پيداکړ، داځکه چې په نباتاتوکې دارجاع په واسطه په تيزسور 1,2,5-Triphenyl-Formazan چې دهوا د اکسيجن په مقابل کې مقاوم دئ، بدليږي:

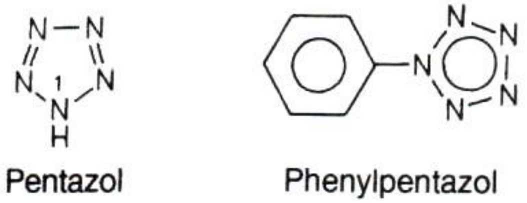


ددې پرخلاف دتيترازول مالګې د Formazane څخه د دي هايدروجنيشن په واسطه حاصليږي. Formazane دDiazonium مالګې او Aldehydhydrazonen دپيوندکولو(Koppling) څخه لاس ته راځی، چې په هغې کې دالديهايد ګروپ هايدروجن د داى ازونيم بقيې سره عوض کيږي دمثال په توګه:



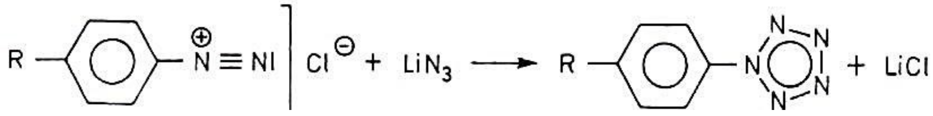
دپنتازول Pentazole ګروپ:

پنتازول په زړه پورې پنځه ضلعي حلقه ده چې يوازې دنايتروجن اتوموڅخه جوړه ده، له همدې کبله homocyclic جوړښت لري.



دپنتازول دفینیل مشتقاتو موجودیت دکنیتیکي تحقیقاتو په واسطه چې د R.Huisgen له Benzenediazonium Chlorid او Lithiumazid په تعامل کې د خواپه کال 1956 کې ترسره شول، اوهم دهغو تجاربو په واسطه چی د ^{15}N ایزوتوپ سره اجراشوی، ثبوت شو.

وروسته I.ugi په 1958 کې دهمدې طریقی پراساس تعویضي فینیل پنتازول په کرستلي حالت جدا کړل.

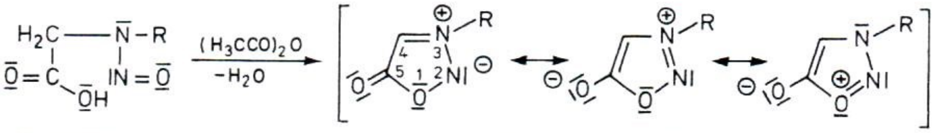


لدې څخه دې نتیجی ته ورسیدل چې هغه معوضي چی +M-Effect لري لکه -P- Dimethylamnio اویا -P-Ethoxy دمرکب پرثبات قوی اثرلري.

P-Dimethylaminophenyl-Pentazole زیړرنګی ورق ډوله کرستلونه جوړوی چې دسانتي ګیراد په °54-50 درجوکې تجزیه کیږي. Arylpentazole د 10°C- د پاسه دډیرضعیف تماس سره انفلاق کوي.

14.14. Sydnone (1,2,3-Oxadiazole) :

Sydnone هغه مرکبات دي چې په پنځه ضلعي حلقه کې یواتوم آکسیجن اودوه اتومه نایتروجن د 1,2,3-Oxadiazole په ترتیب سره ولري . دلومړي ځل لپاره -N- Phenylsydnone د Eral او Mackney په واسطه په کال 1935 په سیدني (Sydney) کې دتودوخي په واسطه د N-Nitroso-N-Phenyl-glycin او Acetanhydrid څخه حاصل شو .

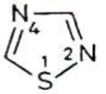


N-Nitroso-N-phenyl-glycin

N-Phenyl-sydnon ($R = C_6H_5$)

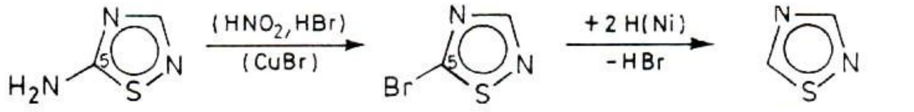
Sydnone د mesoionic مرکباتوله جملي څخه شميرل کيږي. داهغه پنځه ضلعي هيتروارومات دي چې ددوی ساختمان يوائې دقطبی (پولار) سرحدی فورمولوپه واسطه تشريح کيدلی شي. دا ډول مرکبات لوړ دپيول مومنت لری اوپه اسانی په څلرم موقعيت کې دالکتروفيلي مرکباتو په واسطه تعويض کيږي.

15.14.د **Thiadiazole** گروپ: 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.لـنـديـز :

دپنځه ضلعي هيتروارورماتو لکه فوران، پيرول اوتيوفين ساختماني فورمولونه د Cyclopentadienid-Anion په څير دی چې په هغې کې يوبيګانه اتوم(O,NH,S) دکرب انيون (Carbanion) پرځای راځي. په پنځه ضلعي هيتروارورماتوکي دهريوه کاربن يوالکترون اودهيترواتوم دوه الکترونونه داروماتيکي پاي – الکترونين زيکستيت په جوړولوکې برخه اخلي.دغه 6π الکترونونه دحلقي په پنځواتوموباندې ويشل کيږي چې په نتيجه کي دهرکاربن دپاي الکتروني کثافت ديوه څخه زياد دی. له همدې کبله فوران، پيرول اوتيوفين د پاي(π) الکترونو د غنی هيتروارورماتو 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. پـوښـتـنـې :

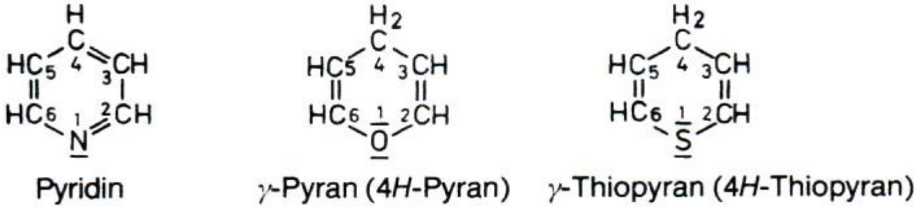
1. په عمومي توګه پنځه ضلعي هيتروارومات دپای الکترونو دکثافت پراساس له څه ډول هيترواروماتو څخه شميرل کيږی؟
2. دپيرول دميزوميری سرحدی فورمولونه وليکئ؟
3. د Paal-Knorr دطريقی له مخې فوران څرنګه لاس ته راځي؟
4. دتيوفين دمشتقاتو داستحصال يوه طريقه وليکئ؟
5. د Hantzsch دطريقی پراساس دپيرول مشتقات څرنګه لاس ته راځي؟
6. په عمومي ډول د ازول (Azole) هيتروارومات د (1,3-Dipolare Cycloaddition) تعاملاتو په واسطه څرنګه حاصليږي ديوه مثال په واسطه يې توضيح کړي؟
7. پيرول ديوه اساسی مرکب په توګه په کومو موادو کې پيداکيږي؟
8. دپيرول د کتلستی هايدروجنيشن څخه کوم مرکبات لاس ته راځي؟
9. پورفين (Porphin) څه ډول حلقوی سيستم ته ويل کيږي، دهغې حلقوی ساختمان رسم اوتوضيح يې کړی؟
10. فورفورال (Furfural) د Pentose څخه څرنګه لاس ته راځي دتعامل ميخانکيت يې وليکی؟
11. دبنزين حلقه دپيرول سره په نظری توګه په څو ډوله يوځای (تراکم) کيدلی شی، دساختمانی فورمولو په واسطه يې توضيح کړئ؟
12. انډول څه ډول ساختمان لري داستحصال يوه طريقه يې وليکی؟
13. داندیګو (Indigo) ساختمانی فورمول وليکی اوپه صنعت کې څرنګه لاس ته راوړل کيږي؟
14. داندیګواساسي کروموفور چې داندیګو دتيز رنګ سبب ګرځی، څه ډول ګروپونه لري؟
15. ددې لپاره چې داندیګوڅخه په صنعت کي درنګ کولولپاره ګټه واخيستل شی، انديګوبايدکوم فورم ولري اوڅنګه ترسره کيږي؟
16. داندولزين (Indolizine) ميزوميری سرحدی فورمولونه وليکی؟
17. د Perkin دسنتيزله مخې په صنعت کې Cumarone څرنګه لاس ته راځي؟
18. د 1,2,3-Triazole او 1,2,4-Triazole دتوتوميري فورمولونه وليکی؟
19. دتيترازول (Tetrazole) داستحصال يوه طريقه وليکی؟
20. Sydnone څه ډول مرکباتوته ويل کيږی توضيح يې کړی؟

پنځلسم فصل

شپږضلعي هيتروارومات

15 . سريزه :

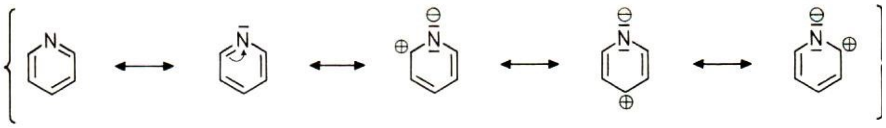
د دغې هيتروسکليک سلسلې مهم او اساسي مرکبات پيريدين ، پيران او تيوپيران دي چې ساختماني فورمولونه يې په لاندې ډول دي: ،



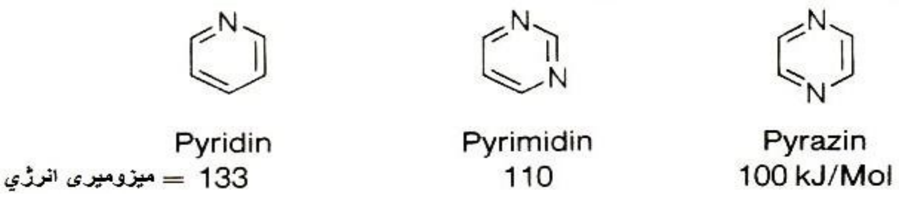
په حلقه کې 2 او 6 موقعيتونه د α او ά د 3 او 5 موقعيتونه د β او β́ په څېر هم ښودل کيږي. پيريدين او پيران د طبيعي موادو د ساختمان يو مهم جزدئ.د pyrane ـ γ دايشيدو ټکی (B.P.) 80°C او د Thiopyran ـ γ دا يشدو ټکی B.p=30°C/16mbar ده.

1.15. د شپږ ضلعي هيتروارومـاتوساختماني فورمول اوارومـاتيکې خواص:

پيريدين او په عمومي ډول Azine د بنزين څخه مشتق کيږي .دبنزين دحلقې د کاربن يواتوم اويا څواتومونه د نايتروجن په واسطه عوض کيږي. څرنګه چې د نايتروجن داتوم برقي منفيت (Electronigativitat) د کاربن په پرتله زيات ده نو دحلقې π− الکترونونه دځان خواته کشوي اودحلقې د الفا (α) اوګاما (γ) موقعيت کاربنونه مثبت چارج کيږي چې دميزوميرۍ د سرحدي فورمولو څخه په ښه توګه څرګندیږي:

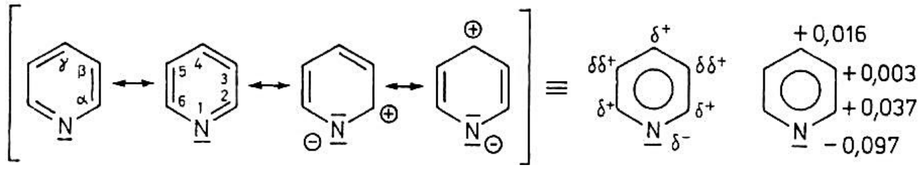


دپنځه ضلعي هيترو اروماتو پر خلاف شپږ ضلعي هيتروارومات دمثال په توګه پيريدين د π- الکترونو د غريبو هيترو اروماتو څخه دي (π - deficient heteroaromatics).
داځکه چې په شپږحلقه يي هيتروارروماتو کې دکاربن او نايتروجن هريو اتوم يو الکترون د π-Elecronensextet د جوړلو لپاره ورکوي. اما څرنګه چې د نايتروجن برقي منفيت زياد دی نود π- الکتروني کثافت دکاربن پراتومو د هيترو د اتوم په پرتله کم دئ اود π- الکترونونه دحلقې پراتومو باندي په مساوي ډول نه ويشل کيږي.
دپيريدين او Azine د ميزوميری انرژی د بنزين (151 kj/mol) په پرتله کمه ده.



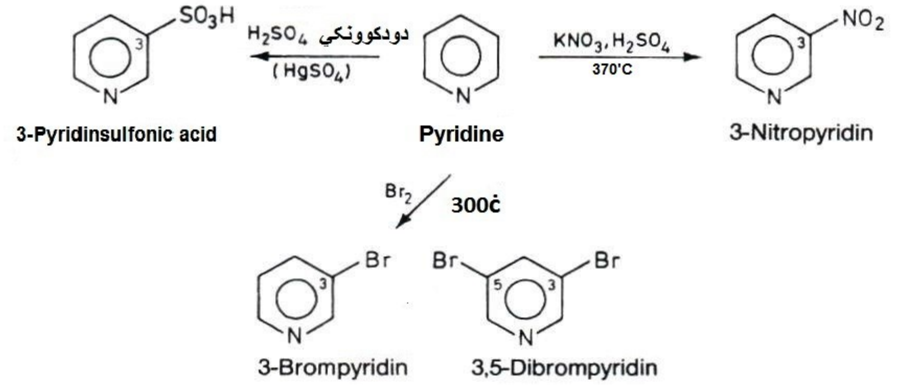
په پيريدين کې د C–N د اړيکي اوږدوالی 0.134 nm ده چې د - C = N د دوه ګوني (0.128nm) او د C- N - د يو ګوني اړيکي (0.147 nm) ترمنځ واقع ده او د CC ټولی اړيکي د بنزين په څير (0.139nm)دي.

2.15. دپيريدين **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.
دپيريدين ماليکول د بنزين په څير6 ديلوکلايز شوی پای الکترونونه لري چې دلاندې سرحدي فورمولو په واسطه تشريح کيدلی شي.



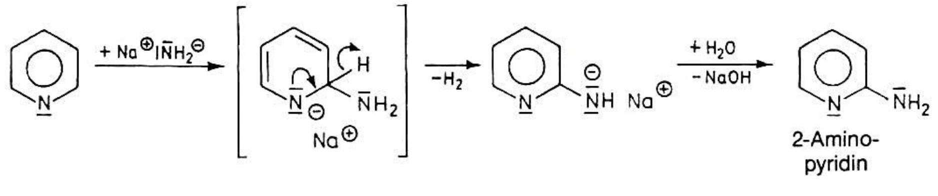
دوه اولي فورمولونه د کیکولي Kekule دبنزین فورمولو سره مطابقت کوی، سر بیره پردې الکترونیګاتیف نایتروجن د پای (π) الکترونونه دځان خواته کش کوي چې دهغې په نتیجه کې الکترونی کثافت دکاربن پراتومو په حلقه کې کمیږي اودمالیکول دقطبی کیدو سبب ګرځي چې دیپول مومنت یې $7,5.10^{-30}$cm دئ. دغه ایفکت د پیریدن په قطبی(پولارشوی) سرحدی فورمولو کې په ښه توګه څرګندیږی ،چې له همدې سببه پیریدین دپای (π) الکترونو د فقیرو هیترو اروماتو له جملې څخه شمیرل کیږي.

1.2.15. د پیریدین خواص: **پیریدین یوه ضعیفه قلوی ده چې بدبوی** لری،دایشدوټکی ئي 115°C ده، داوبو سره په هر تناسب ګډیږي. د پیریدین pyridine قلویت (pka =5.2) دپیپریدین Piperidine (pka=11.12) په پرتله ډیر کم دئ.
که پیریدین د الکتروفیلي معیارو سره یوځای شي نود پیریدین مالګې جوړیږي او د نایتروجن اتوم مثبت چارج نیسي چې دحلقی π الکترونونه په ډیر قوی شکل دځان خواته کشوی اوپه خاص ډول په ۲، ۴ او ۶ کاربن باندې الکترونی کثافت ډیر کمیږي. له همدی سببه الکترفیلی تعویضي تعاملات په پیریدین باندې په ډیر مشکل د سختو شرایطو لاندې اجراکیدلی شی هغه هم یواځې د حلقې په ۳ او ۵ موقعیت کې.
دمثال په توګه د پیریدین د برومینشن څخه د سانتي ګیراد په 300 درجوکې -3- Brom Pyridineد یو کم مقدار 3.5 – Dibrom-Pyridineتر څنګ حاصلیږي.
همدارنګه دپیریدین د سلفونیشن څخه د دودکونکی ګوګړو دتیزابو سره د $HgSO_4$ په موجودیت او 230°C کې Pyrdine–3–sulfonic acid (محاصله ٪70) لاس ته راځي.
دپیریدین د نایتریشن څخه د پتاشیم نایتریت سره د دود کونکې ګوګړو تیزابو کې د سانتي ګیراد په 370°C درجو کې 3-Nitro-Pyidine حاصلیږي. د فریدل ـ کرفت تعاملات د پیریدین سره نشی اجرا کیدلی (8).



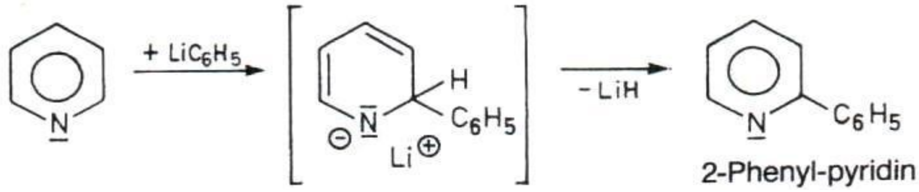
د دې پرخلاف نکلیو فیلی تعویضي تعاملات د پیریدین حلقې په 2 او6 موقعیت کې د انیونو د مثال په توګه د $\overset{\ominus}{N}H_2$ او $\overset{\ominus}{O}H$ په واسطه د بنزین حلقې په پرتله په اسانۍ اجرا کیږي.

2.2.15 د **Tschitschibabin** تعامل: د پیریدین د مستقیم امینیشن لپاره پیریدین د سودیم اماید سره په دای میتایل انیلین اویا مایع امونیا کې تر هغه وخته پورې تودووخه ورکول کیږي چې د هایدروجن ګاز ازادیدل بندشي .دتعامل 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 هایدرایدانیون $I\overset{\ominus}{H}$ جداکیږي او سمدستي د NH_2 دګروپ دیوه پروتون سره یوځای کیږی او د هایدروجن مالیکول جوړوي. لومړی د 2-Aminopyridine د سودیم مالګه جوړیږي چې د هغې د هایدرو لایز وروسته 2-Aminopyridine (محاصله ٪80 – 75) حاصلیږي.

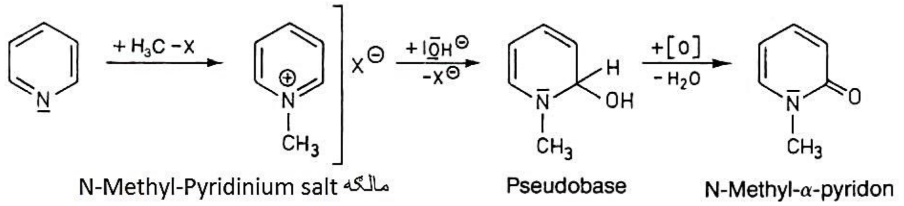


که چیری امینیشن دوام وکړي نو 2.6-Diaminopyridine تولیدیږی چې د تعامل محامله ٪90 – 80 دئ . که د پیریدین 2 او 6 موقعیتونه ډک وي نوپدې حالت کې د -4 Aminopyridine مشتق لاس ته راځي.

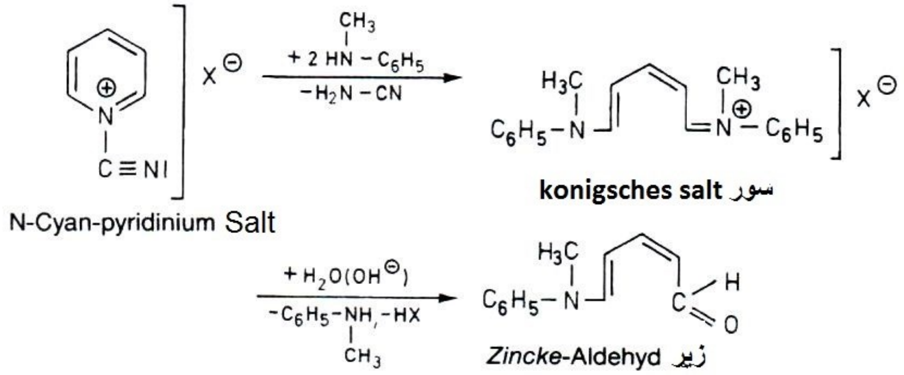
په ورته ډول د Phenyllithium او n- Butyllithium تعامل د پیریدین سره د نایتروجن په اتموسفیر کې تر سره کیږي او پدې توګه دفینیل اویا د n-Butyl ګروپو نصب کیدل د پیریدین په دوهم کاربن باندې ممکن کیږي (k.ziegler) د مثال په توګه:



3.2.15. د N- Alkyl- Pyridinium مالګې: دغه مالګې د پیریدین او الکایل هلوجند د تعامل څخه حاصلیږي څرنګه چې د N-Alkylpyridinium په مرکباتو کې د نایتروجـن اتوم د مثبت چارچ له کبله د حلقې الکـترونی کثافت د پیریدین په پرتله کم دئ نو له همدې سببه د هایدرو اکساید آیون نکلـیوفیل د حلقې پر دوهم کاربن نصب کیږي او دیوه آیونی مرکب څخه د غسی مرکب جوړیږي چې اتومي اړیکی لری او Hantzsch هغه د " Pseudobase" یعنې د غلطی قلوی په نامه ونبوده. دغه مرکب د K3(CN)6Fe Potassium hexacyano ferrate د اکسیدیشن په واسطه په -N-Methyl-α pyridon بدلیږي د مثال په توګه:



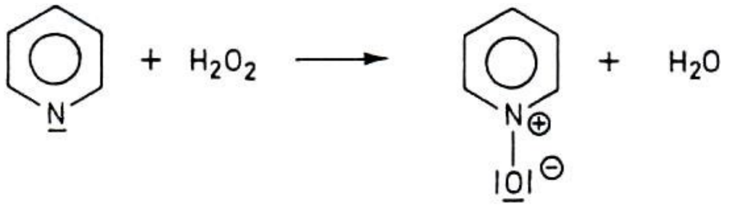
که چیری دپورتنئ مالګي په مرکب کې د نایتروجن پر اتوم یو قوی الکترون را نیونکئ ګروپ دمثال په توګه سیانید CN– نصب وي نود نکلوفیلی معیارپه واسطه حلقه خلاصیږي او وریسي د حلقې نایتروجن جداکیږي. دغه تعامل د مثال په توګه د Zincke- Aldehydپه استحصال کې لیدل کیږي. د Zincke- Aldehyd داستحصال لپاره N- cyan-pyridiniumbromid چې دپیریدین او بروم سیان څخه لاس ته راځي د N- Methylainilin سره یوځاي 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.



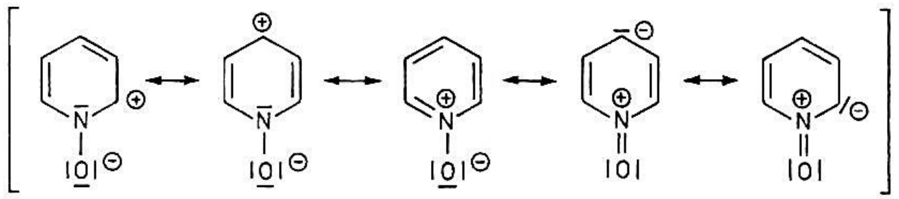
4.2.15. دپیریدین استعمال: پیریدین د یوه ښه محلل په توګه د ځینو غیر عضوی مالګو او ډیرو عضوی مرکباتو لپاره استعمالیږي. همدارنګه پیریدین د اسایلیشن په تعاملاتو کې کتلستی اثر لری او هم آزاد شوي HX پرځان نصب کوي او د Pyridinium مالګه جوړیږي. ددې لپاره چې دایتانولو دڅښلو څخه ممانعت وشی نو پیریدین د اخلال کونکي 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:

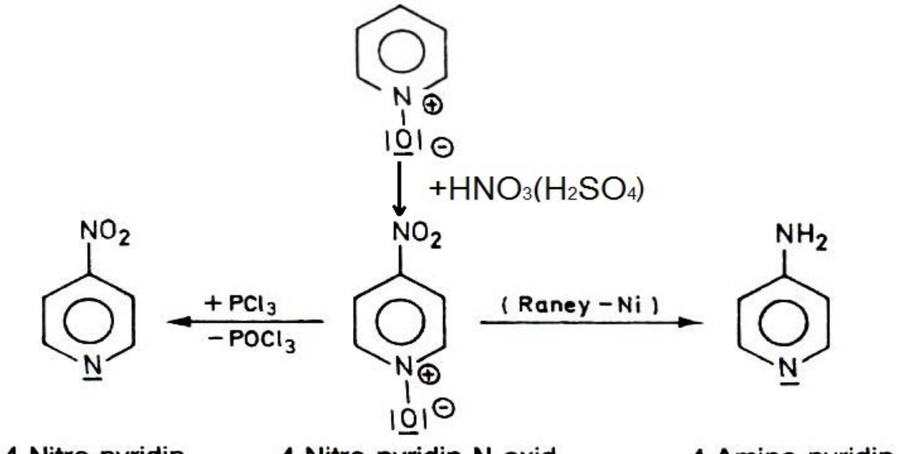


په Pyridine–N–oxide کې نکليوفيلي تعويضي تعاملات په 2 او 4 موقعيت کې برتری لري، ليکن الکتروفيلي تعويضي تعاملات د پيريدين پرخلاف په 4 موقعيت کې اجرا کيدلی شی، دا ځکه چې د ماليکول پولاريزيشن (قطبی کيدل) د دي سبب ګرځي دالفا (α) او ګاما (γ) موقعيتونه مثبت اوهم منفي چارج ونيسی.

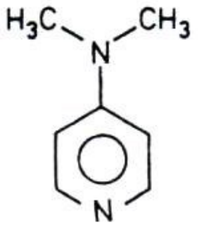


Pyridin-N-oxid

که پيريدين - N - اکسايد 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 چيری Pyridine –N- oxide ته د Raney – Nickel سره په بی اوبو اسيتک اسيد او اسيت انهايدرايد 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).

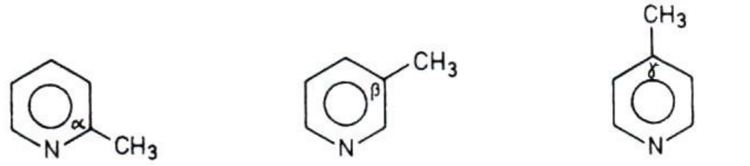


دپیریدین مشتق (DMAP) 4- Dimethylaminopyridine په اسایلیشن کې دکتلست په توګه استعمالیږي.



4-Dimethylamino-
pyridin

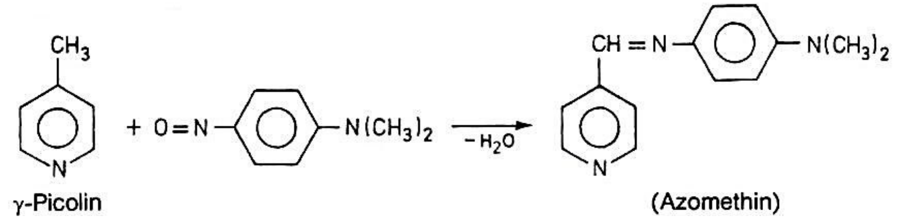
1.3.15. (**Methyl – pyridine**) **Picoline**: پیکولین (میتایل پیریدین) دري ساختماني ایزومیري لري:



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 څير دهغوی څخه يو ماليکول اوبه جدا کيږي او د کنديزيشن محاصله لاس ته راځي. په صنعت کې α-Picoline او فورم الديهايد څخه لومړی دالدول په څير يو منځنی مرکب جوړيږي چې د يوه ماليکول اوبو جدا کيدو وروسته په 2-Vinylpyridin اوړي.

د 2-Vinyl-Pyridine او Butadien د Copolymerisation څخه يوه الاستيکی ماده جوړيږي چې ډيره چسپناکه ده او د نيلون دانساجو(ټوکر) لپاره د چسپوالي ښه قابليت لري او د ټاير جوړولو فابريکو کې ورڅخه ګټه اخسيتل کيږي. په ورته ډول د γ-Picoline او P-Nitroso- dimethylaniline د کنديزيشن څخه د Azomethine اړوند مرکب حاصليږي.



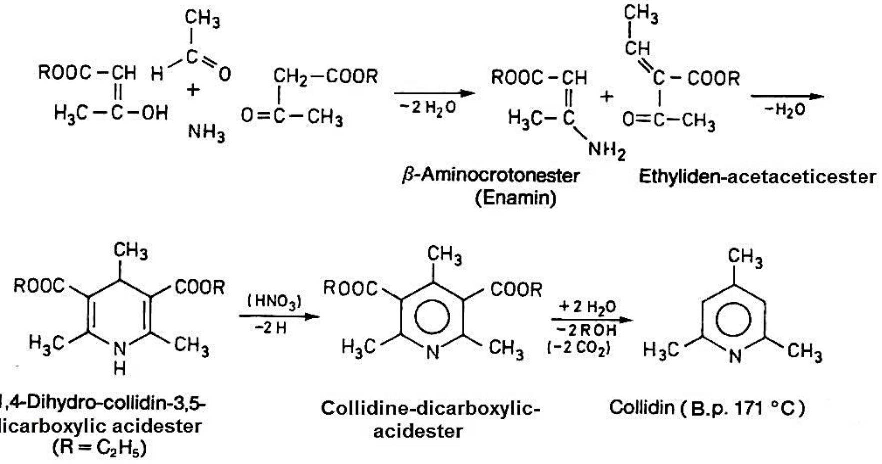
β-Picoline پدې ډول د کنديزيشن تعاملات نشی اجرا کولی.

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 (کنديزيشن) اجرا کوي.

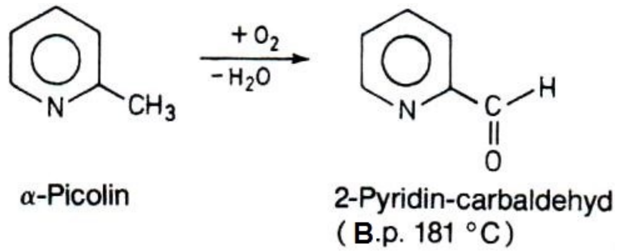
دتعامل جريان د مثال په توګه د اسيت اسيتک ايستر، اسيت الديهايد او امونيا په کنديزيشن کې تشريح کيږي. د تعامل ميخانکيت په لاندې ډول دئ:

د اسيت استيک ايستر يو مول د يوی خوا د کنوفيناګل Knoevenagel د ميخانکيت پر اساس د اسيت الديهايد سره Ethyliden-acetacetic ester جوړوی او له بلي 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 هغي سره جوحت د Cyclisation عمليه هم تر سره کيږي چې د هغې په نتيجه کې 1.4–Dihydro–collidine–3.5–dicarbonicacidestsr حاصليږي.

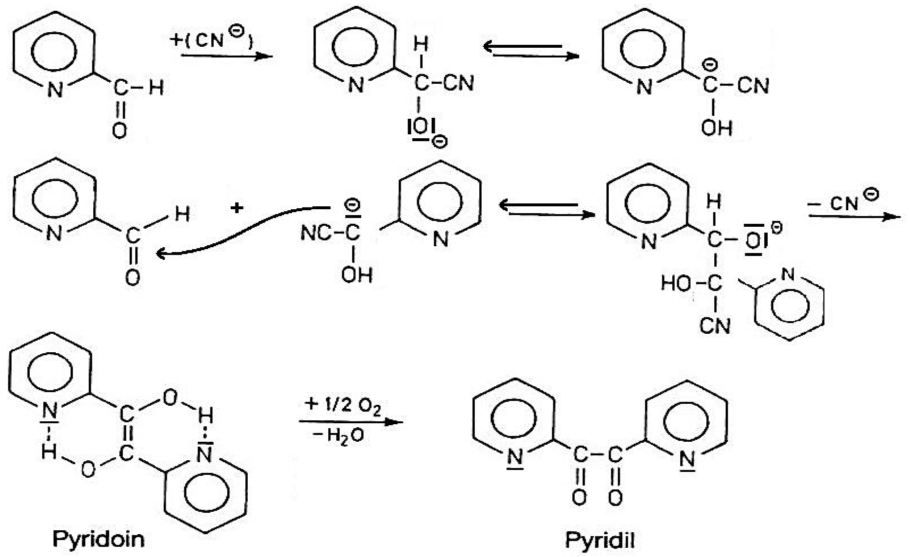
داخيري مرکب داکسيديشن ځخه د HNO_3 په واسطه Collidine dicarboxylic acid ester جوړيږي چې د هايدرولايز او ورپسي دی کاربوکسيليشن وروسته په Collidine اوړي:



2.3.15. Pyridinaldehyde: د پيريدين الديهايد د اړوند Picoline ځخه دهوا د اکسيديشن په واسطه د V_2O_5 په موجوديت کې حاصليږي د تعامل محاصله ٪40 ده(Mathesاو Sauermilch) دمثال په توګه:

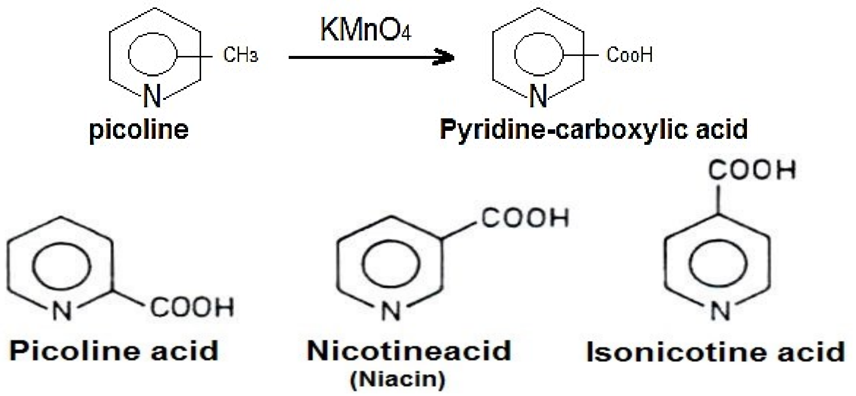


د بنزالديهايد او Furfural په څیرد Pyridine – carbaldehyd -2 دوه ماليكوله د سيانيدانيون ($\overset{\ominus}{C}N$) په موجوديت کې په اسانۍ په Pyridoin كنديزيشن كيږي. البته دغه مركب د هايدروكسی كيتون په شكل نه پاتی كيږي او د هايدروجن اړيکوپه واسطه چې دماليكول دثبات سبب ګرځي د Endiol-Doppelchelat ساختمان نيسي چې تيز نارنجی رنګ لري. كه چيری د دغه مركب د ميتانول محلول څخه هوا تيره كړو نو په Pyridil بدليږي.



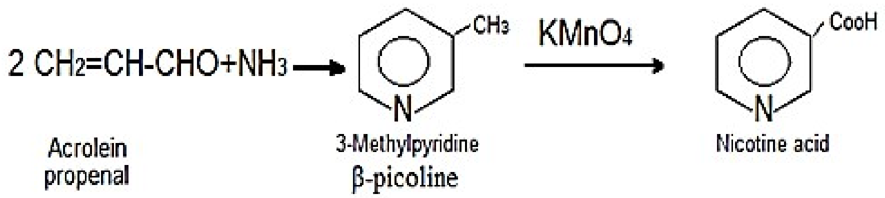
3.3.15.پیریدین کربوکسیلیک اسید (Pyridine –carboxylic acid) :

دالفا (α -) ، بيتا (β -) اوګاما ɣ - Picoline د اکسيديشن څخه د $KMnO_4$ په واسطه Picoline acid ، Nicotine acid او Isonicotine acid حاصليږي.



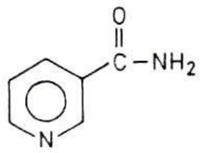
د پيريدين کربوکسيليک اسيد Decarboxylation د بنزوئيک اسيد په پرتله په اسانۍ اجرا کيږي .ددې کربوکسيليشن چټکوالی دکربوکسيل ګروپو په موقعيت پوری اړه لري چې د چټکوالي سلسه ئې په دې ډول ده 3 < 4 < 2 .

Nicotine acid(Niacin) 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 کارا خيستل کيږي. څرنګه چې د پيريدين ځينو مشتقاتو خاص اهميت پيدا کړ نو دکيميا پوهان پدې لټه کې شول چې د هغوي د استحصال طريقي پيدا کړی دمثال په توګه:



Nicotin amid (Pyridine–3 carboxylic acid amid) يو انسانی Antipellagra–Vitamin

دئ چې د پوستکي د ناروغیو د تداوی لپاره پکاریږي او هم دغه مرکب په حیاتی کیمیا کې ډیر ارزش لري ځکه چې دانزایمو اساسی ماده چې په وجود کې د هایدروجن دانتقال سبب ګرځی تشکیلوی زیاتره دتي ورکوونکو (پستاندار) حیواناتو په ځګر اوعضلاتو کې، خمیره، شیدو اودغله جاتو په غوزه (جوانه) کې پیدا کیږي.

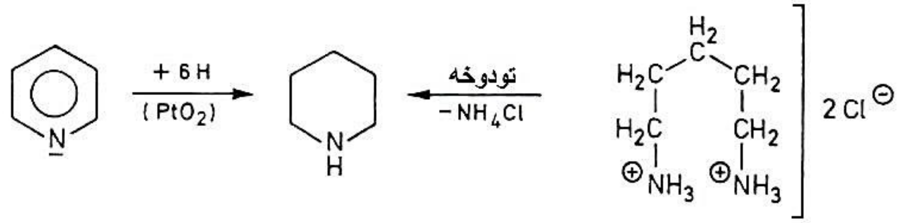


Nicotinamid
Nicotinacidamid

Isoniazid) Isonicotinacidhydrazid) یو دیر مهم مرکب دئ چې د هر ډول او هري مرحلي نری مرض (توبرکلوز) د تداوي لپاره استعمالیږي. دغه دوا د نری مرض دنورو دوګانو سره یو ځای استعمالیږي.

4.3.15. پیپریدین **Piperidine** (**Hexahydropyidine**) :

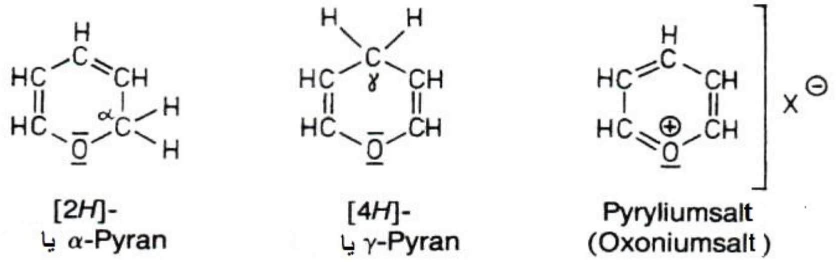
پیپریدین یوه بی رنګه مایع ده چې دایشیدوټکه ئی 106 °C ده. پیپریدین یا د پیریدین دکتلستي هایدروجنیشن څخه د پلاتین پرسطح او یا د تودوخې په واسطه د Pentamethylendiamin-dihydrochlorid څخه چې دامونیا یو مالیکول دامونیم کلوراید په شکل جدا کیږي حاصلیږي.



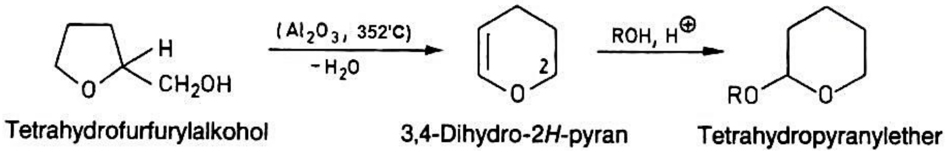
Pyridin Piperidin Pentamethylendiamin-dihydrochlorid

د پیریدین پرخلاف پیپریدین د دوهمي الیفاتیکی امین په څیر 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 ګوني اړيکي لري يعنې دالفا‒α اوګاما ‒ɤ Pyrane څخه الفا‒ اوګاما ɤ-Pyron او همدارنګه د Pyrylium مالګې مشتق کيږي.

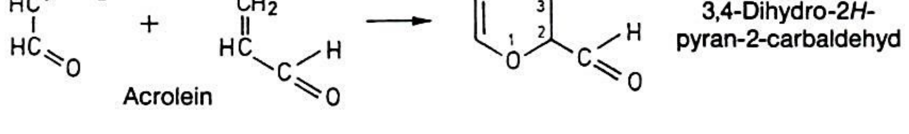


3.4–Dihydro–2H-Pyrane د Tetrahydrofurfurylalkohol څخه د Al_2O_3 پرسطح لاس ته راوړل کيږي.

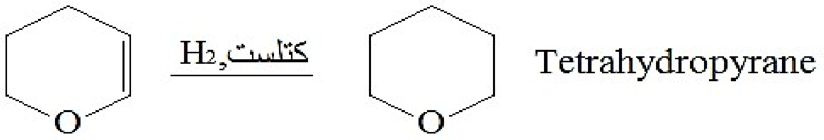


3,4 -Dihydro–2H–Pyrane داولی، دومي او فينولي OH ‒ ګروپو لپاره د ښه ساتونکي ګروپ په توګه استعماليږي .داولي- ،دومي الکولو او دفينولو سره دتيزابي کتلست په موجوديت کې په اسانی Tetahydropyranylether حاصليږي چې د قلوی په مقابل کې ثابت دي او د نريو (رقيق) تيزابو سره په اسانی دوباره جدا کيدلی شي.

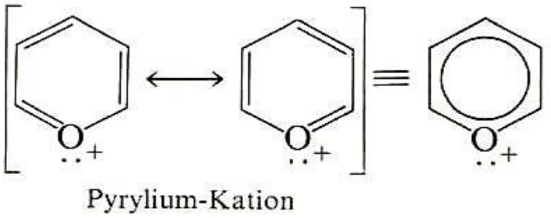
3,4–Dihydro–2H–Pyrane–2–Carbaldehyd ددیلز‒ الډر Diels- Alder تعامل په واسطه د Acrolein څخه لاس ته راوړل کيږي. د Acrolein يو ماليکول د Dien اوبل ماليکول يې د Dienophil په توګه عمل کوي.



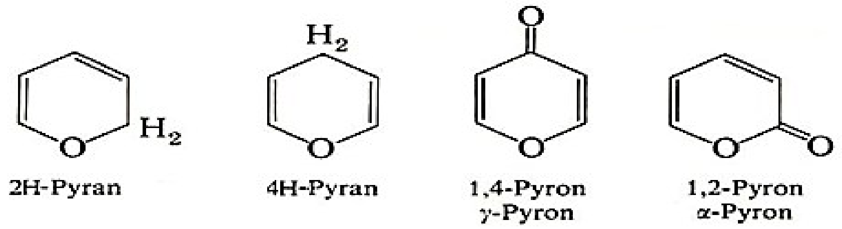
د Dihydropyrane دکتلستی هایدروجنیشن څخه Tetrahydropyran حاصلیږي چې له هغې څخه د کاربوهایدریتو او یا قندی موادو په کیمیا کې Pyranose مشتق شوي دي.



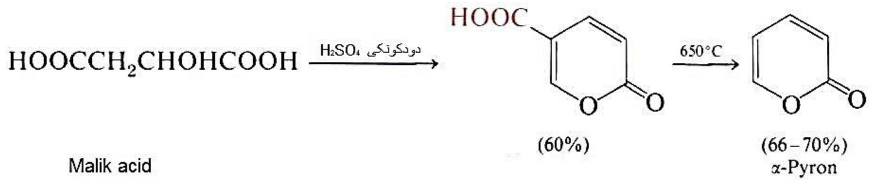
1.4.15. Pyrone او د **Pyrylium** مالګې: د Pyrylium کتیون حلقوی سیستم یو د اکزونیم Oxonium مالګه ده چې بنزوئیدی ریزونانس لري.



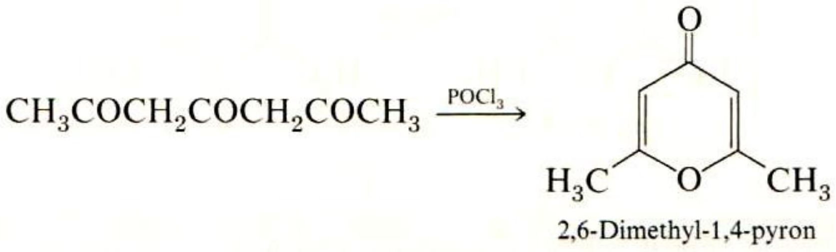
2H–Pyran او یا 4H–Pyran یوحنثی اساسی حلقوی سیستم دئ چې د هغې مهم مشتقات یو غیرمشبوع کیتون 1.4 – Pyron (γ- Pyron) او غیر مشبوع لکتون 1.2– Pyron (α-Pyron) دي.



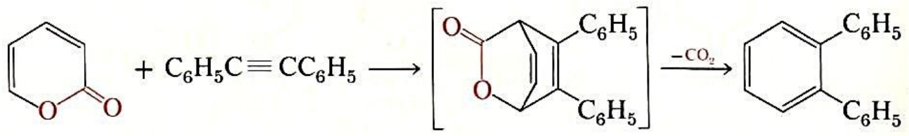
که چیر مالیک اسید Malic acid د دودکونکي ګوګړو تیزابوسره یوځای شي نو – 1.2 Pyron –5–carboxylic acid جوړیږي چې په تودوخه کې ددې کربوکسیلیشن Dearboxylation وروسته په α – Pyron بدلیږي.



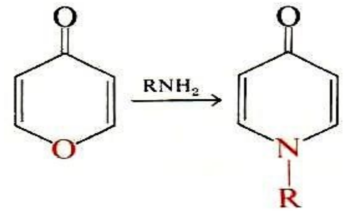
γ - Pyron د 1.3.5 – Triketon د انیترامالیکولار Intramolekular سکلیزیشن Cyclisation څخه حاصلیږي د مثال په توګه:



α – Pyron یو Dien دئ او د مناسبو (وړ) Dienophil سره د Diels- Alder تعامل اجرا کولی شي. منځنی مرکب د تودوخې په واسطه دي کربوکسیلیشن کیږي او پدې ډول د بنزین مشتقات حاصلید لی شي د مثال په توګه:



Pyrone د امونیا او اولی امین سره په اسانی په اړوند Pyridonen بدلیږي.



5.15. د بنزين متراكم شوى حلقې د پيريدين او **ګاما** - پيرون سره :

د بنزين حلقې اورتوکندينزيشن (Orthokondensation) د پيريدين حلقې سره په دوه قسمه اجرا کيږي چې د هغې څخه دوه اساسي مرکبات Quinoline او Isoquinoline توليديږي(15) .

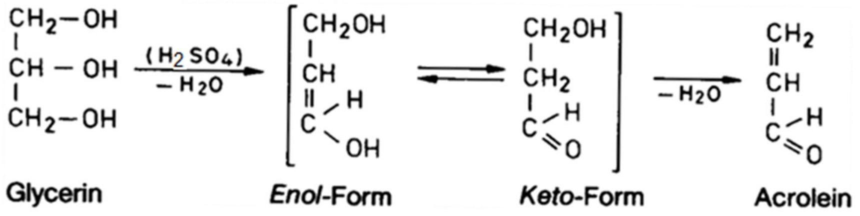
د دواړوساختماني ايزومير حلقوى سيستمونه د اساسي تنې (اسکليت) په توګه په الکالوئيد Alkaloid کې وجود لري. Isoquinoline (Pka = 5.42) د Quinoline (Pka = 4.90) څخه د قوي قلويت په واسطه توپير کيږي. د دوى اړيکې د نفتالين ماليکول ته ډيرى ورته دي.

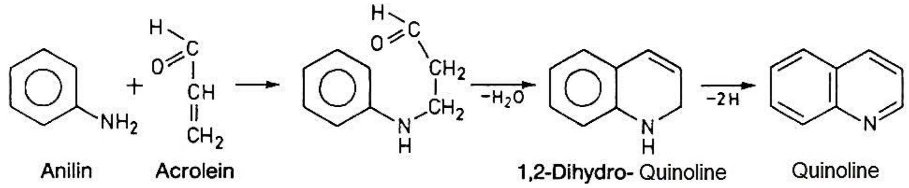
1.5.15. د **Quinoline** ګروپ :

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 :

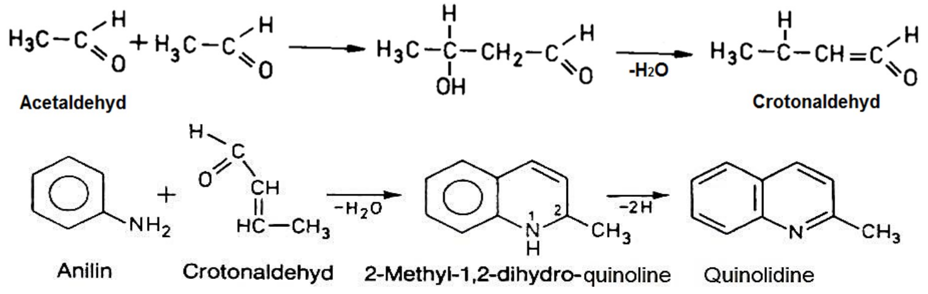
1- Skraup Quinoline Synthese: انيلن ته د بى اوبو ګليسرين، دګوګړو غليظو تيزابو او$FeSO_4$ سره د نيترو بنزين په موجوديت کې چې د Dehydrogenation په توګه استعماليږي، تودوخه ورکول کيږي. لومړى د ګليسرين څخه د اوبو د جدا کيدو په واسطه Acrolein حاصليږي چې دانيلين سره په 1.2 – Dihydro – Quinoline کندينزيشن کيږي. په اخيرکې د Dehydrogenation عمليه اجرا کيږى او Quinoline لاس ته راځي.





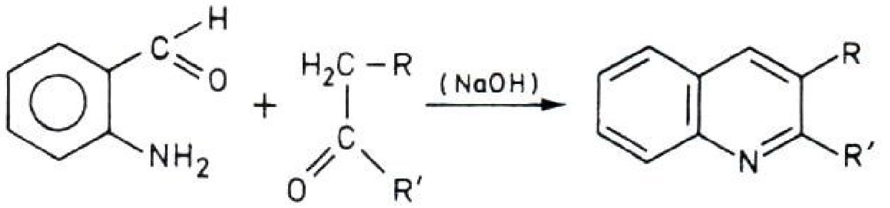
2 - Doebner–v.Miller–quinolonesynthese:

د Skraup طریقې 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.

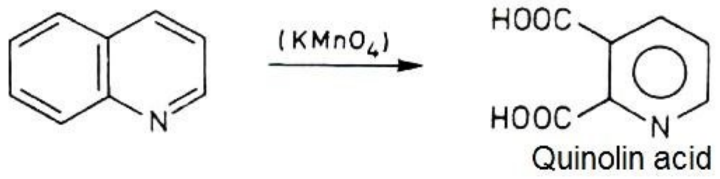


Friedlander – synthese -3:

ددې طريقې اساس د α–Aminobenzaldehyd القلی کند ينزيشن (تراکم) دالديهايد اوياکيتون سره، چې دکيتو ګروپ ترڅنګ د-CH2- فعال ګروپ ولري تشکيلوي د مثال په توګه:

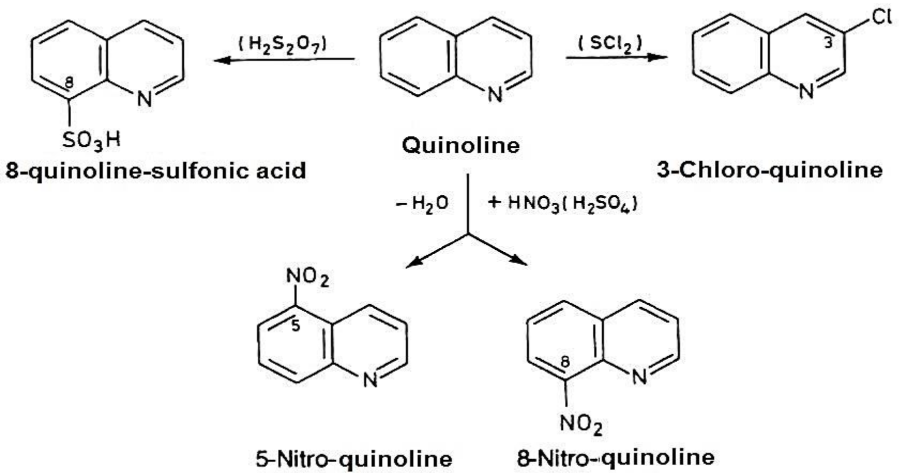


2.1.5.15. خواص او استعمال: قينولين يوه بې رنګه، تيز بوی ورکونکې مايع ده چې د سانتي ګيراد په 237° درجو په ايشيدو راځي او د هغې قلويت نږدې دانيلين سره برابر دئ. د پتاشيم پرمنګنات KM_nO_4 د اکسيديشن په واسطه په Pyridinedicarboxylic acid-2.3 (Quinolin acid) بدليږي.

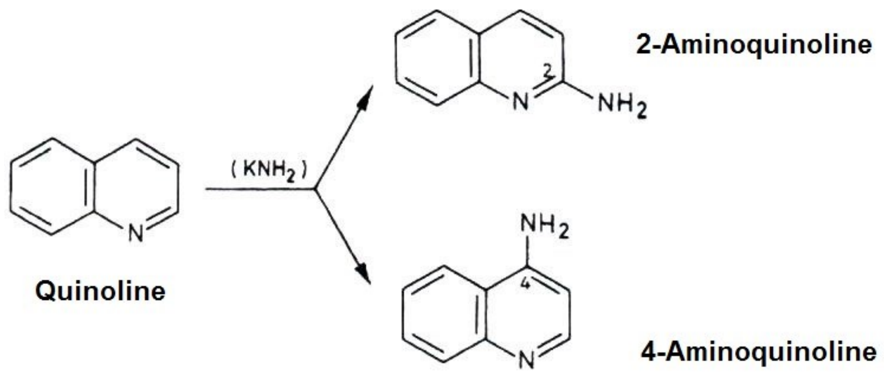


د قينولين د کتلستی هايدروجنيشن په واسطه لومړی د هيتروسيکل حلقه او ورپسی دبنزين حلقه مشبوع کيږي او دهغې څخه Tetrahydroquinoline او Decahydroquinoline حاصليږي. دواړه مرکبات دومي امين دي او Piperidin ته ورته دي.

الکتروفيلي تعويضي تعاملات د Quinoline سره د Pyridine په پرتله په اسانۍ اجرا کيږي. الکتروفيلي معيارونه په ښه توګه دبنزين پرحلقه نصب کيږي د مثال په توګه د قينولين دنايتريشن څخه (53٪)5- Nitroquinoline او (47٪) 8–Nitroquinoline او دسلفونيشن څخه ئي 8– Quinoline – sulfonic acid داصلی مرکب په توګه حاصليږي. يو اځې دقينولين دهلوجنيشن څخه 3–Halogenquinoline لاس ته راځي.

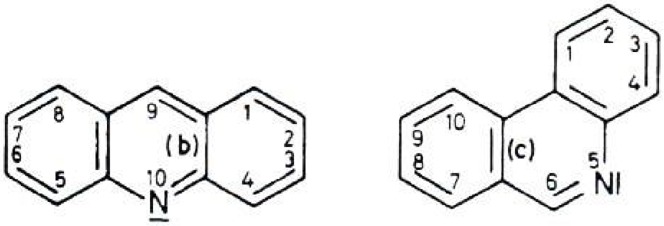


نکليوفيلي معيارونه لکه پتاشيم امايد ، پتاشيم هايدرواکسايد او فينيل ليتيم د پيريدين په څير په ښه توګه د قينولين پر دوهم کاربن نصب کيږي، مګر د ځلرم کاربن سره هم تعامل کوي، د مثال په توګه د قينولين او پتاشيم امايد دتعامل څخه 2- او-4 Aminoquinoline حاصليږي.



6.15. دبنزو قينولين **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.

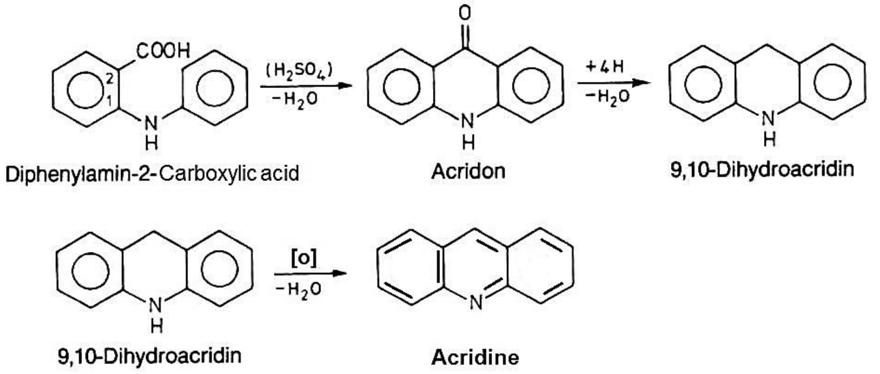


Acridin Phenanthridin

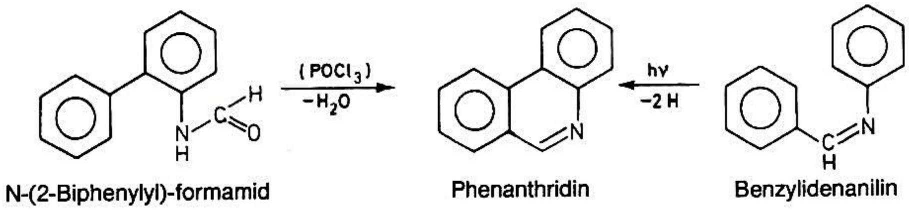
په دواړه حلقوی سيستمو کې نمره وهنه دهيترو اتوم څخه نه شروع کيږي Aciridinc د″ a ،، نوم ايښودني له مخې د Aza-anthracen –10 په توګه هم ښودل کيږي.

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 ،زيړ رنګی محلول ئي آبی فلوريسنس (Fluoreszenz) لري.

په صنعت کې Acridine په ښه توګه د Dihydroacridine - 9.10 داکسيديشن څخه حاصليږي. د 9.10-Dihydroacridine داستحصال لپاره Diphenyeamin–2–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. فـيـنـا نـتـريـديـن **Phenanthridine** : د Bischler–Napieralski تعامل له مخې فينانتريدين د N- (2- Biphenyl)-formamid څخه د تودوخې په واسطه د $POCl_3$ سره لاس ته راځي. له بلې خوا فينانتريدين د Benzylidenanilin د ډي هايدروجنيشن څخه د hv په واسطه هم حاصلیږي.



فينانتريدين د نريو (رقيق) ايتانولو څخه کرستل کيږي، دويلی کيدو (M.p) ټکه ئي 108°C دئ، په اوبلن محلول کې آبی فلوريسنس لری او ضعيفه قلوی ده(Pka= 5.58).

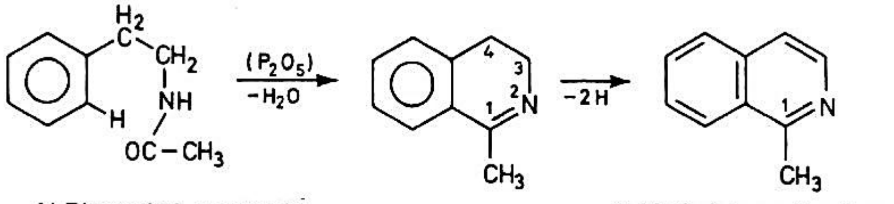
7.15. ایـزوقـیـنـولـیـن **Isoquinoline** ګروپ:

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 :

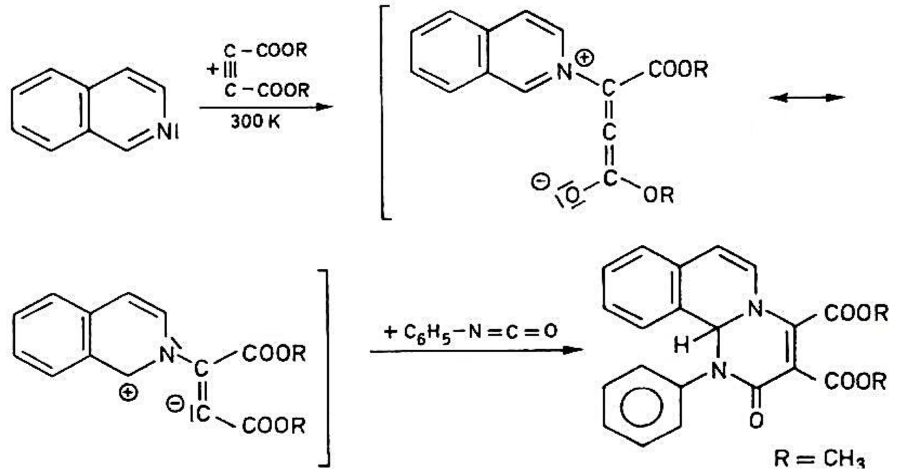
1– د Bischler–Napierlski تعامل(1983):

N – Acyl –β – Phenylethylamin د تودوخې او اوبو جدا كوونكو موادو لكه P_2O_5يا $POCl_3$په موجوديت كې په بنزين اويا تيترالين كې دمحلل په توګه داينترا ماليكولارسيكليزيشن (Intramoleculare cyclisation) په واسطه په – 3.4 Dihydro – isoquinoline بدليږي، چې له هغې څخه د پتاشيم پرمنګنات د اكسيديشن او يا د پلاديم د دې هايدروجنيشن په واسطه د ايزو قينولين اړوند مشتقات حاصليږي. د مثال په توګه د N–phenethylacetamid څخه 1–Methyl–isoquinoline لاس ته راځي:



N-Phenethyl- acetamid 1-Methyl-Isoquinoline

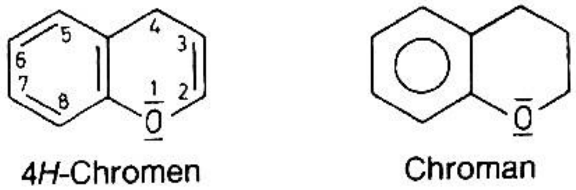
2.7.15. د ايزوقينولين **1.4 –Dipolar cycloaddition**: دكاربن حلقود جوړښت لپاره د Diels–Alder تعاملات ډير زيات استعماليږي، ليكن د 6 ضلعي هيتروسكليک حلقو دجوړولو لپاره ډيرلږ په كاروړل كيږي. ددغسی حلقو دسنتيز لپاره زياتره د – 1.4 dipolareCycloadition څخه كار اخيستل كيږي، د مثال په توګه ايزوقينولين د Phenylisocyanat اوAcetylendicarboxylic aciddimethylester سره تعامل كوي چې له هغې څخه يو زيړ رنګی كرستلي مركب حاصليږي.



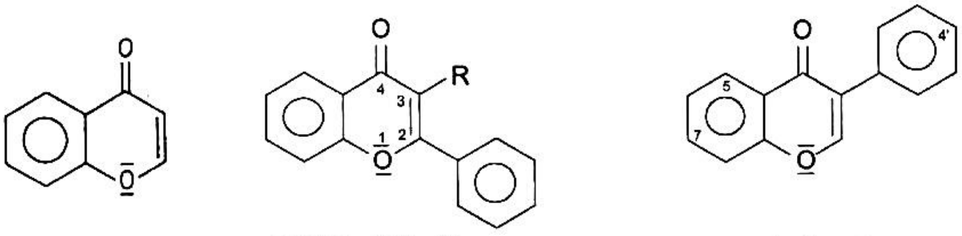
دتعامل جريان پدې توګه توضيح کيږي چې لومړی -Acetylen dicarboxylicacidester الکتروفيل دايزوقينولين پرنايتروجن چې نکليوفيلي خواص لرى نصب کيږي اود هغې څخه Zwitter ion (dualion) جوړيږي، چې دهغې سرحدى فورمول Dipol -1.4 لري. دغه dualion د فينيل ايزوسيانات سره چې يو Dipolarophil دئ يوځاى کيږى اويو شپږ ضلعى هيتروسکليکى حلقوى مرکب حاصليږي.

8.15 د **Chromane** ګروپ:

دبنزين حلقې داورتو کنديزيشن څخه د γ-Pyrane حلقې سره 4H-Chromen جوړيږي، چې دهغې د dihydro مشتق Chromane دئ. کرومان دويلنې په شان بوى لرى، ايشيدو ټکه ئي 215°C دئ.

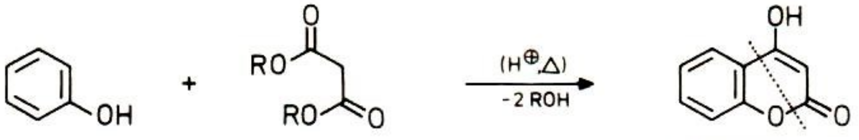


ددغه اصلي مرکباتو څخه
Flavon (2-phenyl – chromon),chromon (Benzo-ɤ-pyron)، 3–Hydroxy–flavon(flavonol) او Isoflavon (3-phenylchromon) نوره هم مهم شميرل کيږي.



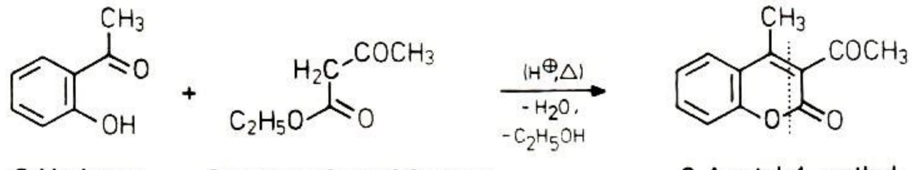
Chromon
Flavon (R = H)
3-Hydroxyflavon (R = OH)
Isoflavon

Chromone او Cumarine (Benzo[b]- α- pyrone) د Benzopyrone (Benzo[b]-ɤ-pyrone) په شکل پيدا کيږي. کومارين د کرومون ساختماني ايزوميرده.
Cumarine د Friedlander – pechmann - synthese له مخې د فينول او مالونيک اسيد داى ايستر څخه لاس ته راوړل کيږي.



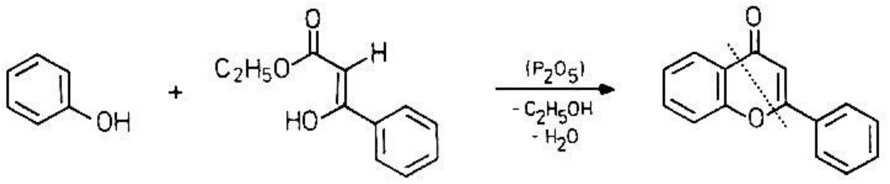
4-Hydroxycumarin

همدارنګه د 2-Hydroxy-acetophenon او اسيت اسيتک اسيد ايستر څخه هم حاصليږي.



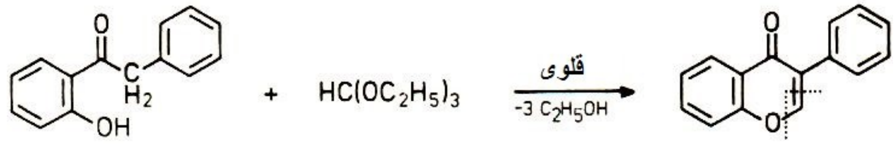
2-Hydroxy-acetophenon
Acetacetic acidester
3-Acetyl-4-methyl-cumarin

Chromone دالکتروفیلي سیکلیزیشن په واسطه دفینول او β-oxoester څخه حاصلیدلی شي.
Flavone(2-Phenylchromone)د فینول او Benzoylaceticacidethylester څخه لاس ته راوړل کیږي (Simonis-synthese).



Benzoylaceticacid ethylester(Enol-Form) Flavon

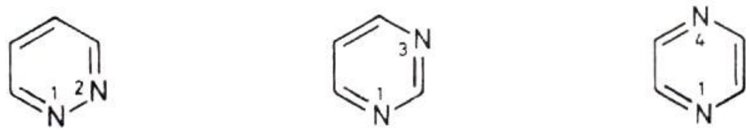
دIsoflavone(3-Phenylchromone)د استحصال یوه ساده طریقه د O-Hydroxydeoxybenzoine فورمیلشن (CH نصب کیدل) دئ د Orthoformicacidtriethylester په واسطه، چې وروسته الکتروفیلي سیکلیزیشن اجرا کیږي.



2-Hydroxydeoxybenzoin Isoflavon

Flavone او Isoflavone په ډیرو زیاتو بوټو کې پیدا کیږي.

9.15. شپږ ضلعي حلقې د دوو هیترواتومو سره:
که چیرې د پیریدین حلقه د نایتروجن یوبل اتوم هم ولري نولاندې دري Diazine جوړیږي چې تر ټولو مهم یې Pyrimidine دئ (21).

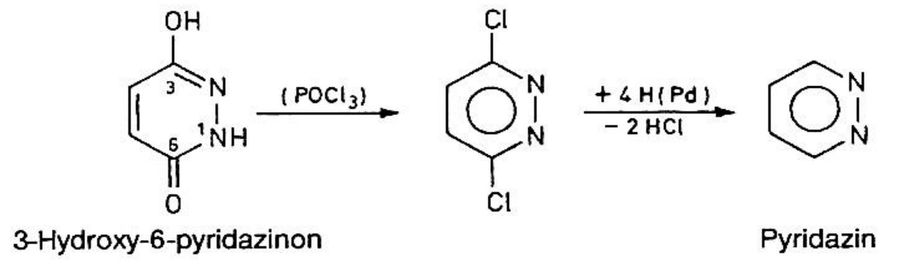


Pyridazin (1,2-Diazin) Pyrimidin (1,3-Diazin) Pyrazin (1,4-Diazin)

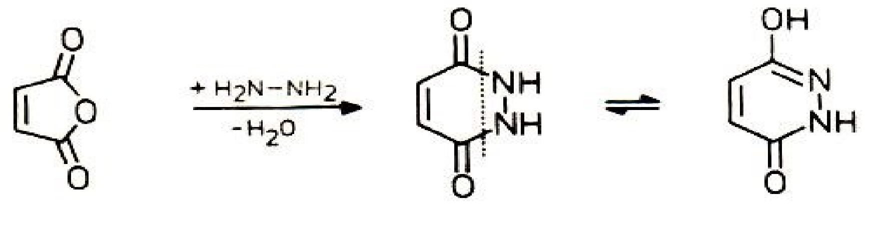
دپیریدین په څیر دغه حلقوی سیستمونه هم د الکترونیګاتیف نایتروجن له کبله دهغو هیتروارروماتو د جملې نه شمیرل کیږي چې د π الکترونو له پلوه فقیر دي. له همدې سببه الکتروفیلي تعویضي تعاملات په ډیرمشکل اجراکیدلی شي. دغه تعاملات هغه وخت تر سره کیدلی شي چې حلقه الکترون ورکوونکي (+M-Effect) ګروپونه لکه - NH2 ،OH ، SH،OR او یاSR ولري. څرنګه چې د نایتروجن دومي اتوم د(-M) معوضوپه څیر عمل کوی، نو همدا وجه ده چې د (Pyridazine Pka=2.24) ، (Pyrimidine ، Pka=1.30)او (Pyrazine ، Pka= 0.65)قلویت د پیریدین (Pka=5.25)په پرتله کم دئ.

1.9.15. دپیریدازین (**Pyridazine**) ګروپ:

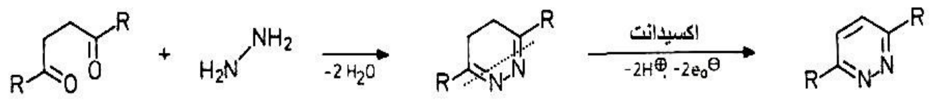
پیریدازین د پیریدین په شان بوی لري، دایشدو ټکه ئي 208°C دئ او په اوبو کې په اسانی حلیږي. د دې مرکب د استحصال لپاره 3-Hydroxy-6-Pyridazinon د $Pocl_3$ سره تعامل ورکول کیږي او وروسته د هایدروجنیشن عملیه اجرا کیږي:



3-Hydrox–6–pyridazinon د مالیک اسید انهایدراید Maleicacidanydrid او هیدرازین څخه لاس ته راوړل کیږي.

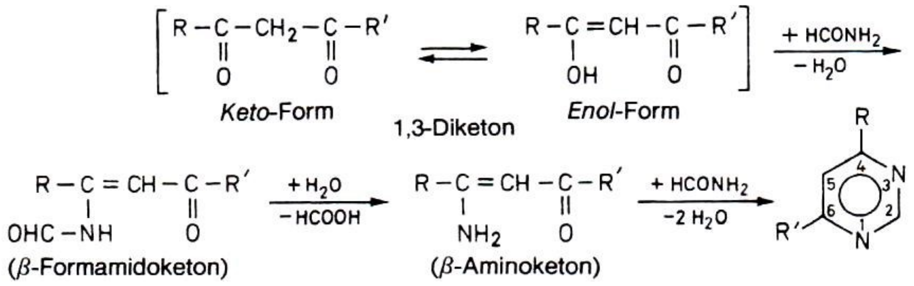


معوضي لرونکي پیریدازین د 1.4-Diketon مرکباتو او هیدرازین د سایکلو کندینزیشن (Cyclokondensation) څخه د یوه اکسیدانت په موجودیت کې حاصلیږي.

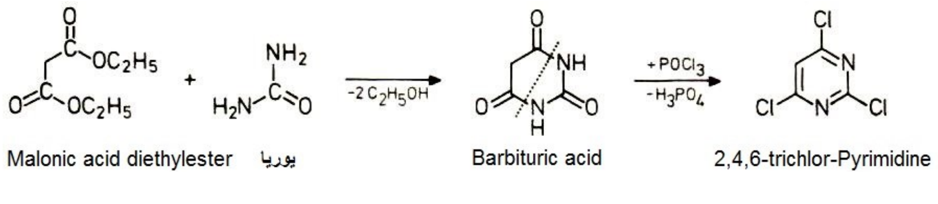


2.9.15. دپیریمیدین **Pyrimidine** ګروپ: پیریمیدین د ځینو مهمو طبیعی موادو لکه ویتامین B1، پورین Purine او د نکلیئو اسید څخه د تجزیه شوي موادو اساس جوړوي.

1.2.9.15. استحصال: دپیریمیدین مشتقات چې په 4 او 6 موقعیت کې معوضی ولری د Diketon - 1.3 او فورم امايد څخه د تودوخې (180 – 200 °C) په واسطه حاصلیږي (Bredereck – Gompper – Synthese,1957). د تعامل جریان په لاندې ډول توضیح کیدلی شي.

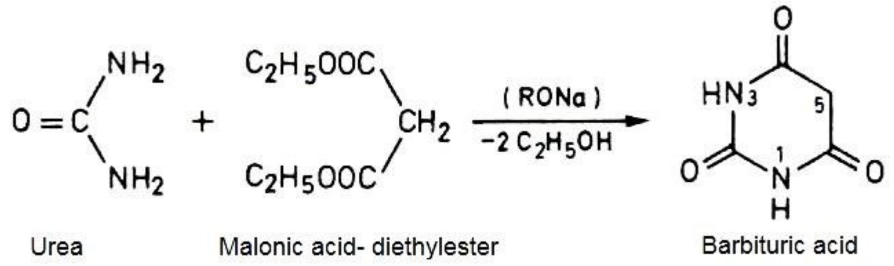


دپیریمیدین مشتقات د مالونیک اسید دای ایتایل ایسترا و یوریا څخه هم لاس ته راوړل کیږي.



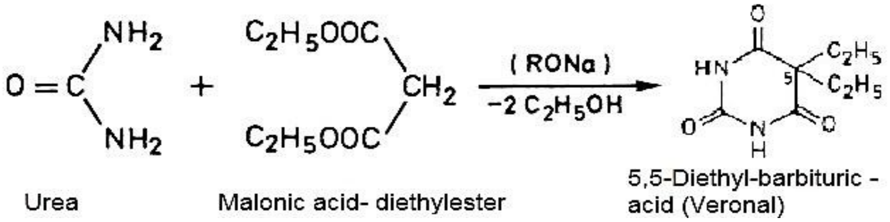
2.2:9.15. خواص: پيريميدين يوه کرستلي ماده ده چې د سانتي ګيراد په 22°C درجو کې ويلې کيږي، په اوبو کې د خنثی محلول په شکل حليږي او د معدني تيزابو سره مالګه جوړوي. الکتروفيلي معيارونه د پيريميدين حلقې يو اځې په پنځم کاربن باندی نصب کيږي. که چيرې حلقه الکترون ورکوونکي (الکترون دوناتور) ګروپونه ولري نو الکتروفيلي 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 کنډينزيشن څخه د سوديم الکولات اويا مګنيزيم الکولات په موجوديت کې حاصليږي.



باربيتوريک اسيد بې رنګه منشور ډوله کرستلونه جوړوي، دويلې 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.

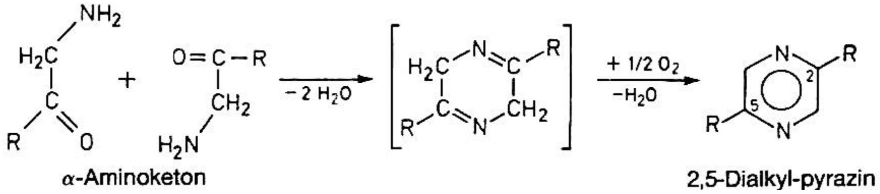
پورتني تعامل ته ورته ددای الکايل مالونيک اسيد دای ايتايل ايستر اويوريا څخه 5.5 – Dialkye – barbituric acid جوړيږي، د مثال په توګه د دای ايتايل – مالونيک اسيد دای ايتايل ايسترا و يوريا څخه 5.5 - دای ايتايل با ربيتوريک اسيد حاصليږي چې دويلې کيدو ټکه ئي 191°C دئ، پخوا په جهان کې د ويرونال Veronal (باربيتال Barbital) په نامه مشهوره وه او په طبابت کې د خوب دوا په توګه استعماليده.



که چیرې په Veronal کې د ایتایل یو ګروپ په فینیل عوض شي نو دغه مرکب لومینال (Luminal) نومیږي او د خوب دوا په توګه استعمالیږي.

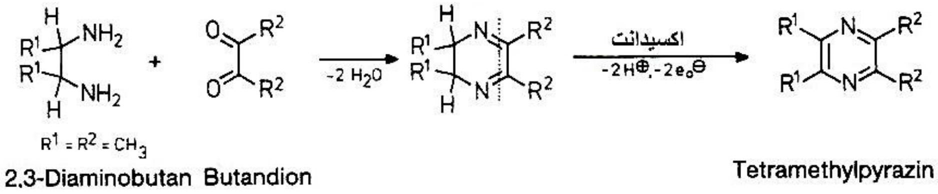
3.9.15. د پیرازین (**Pyrazine**) ګروپ:

پیرازین د Gutknecht – condensation له مخې د α – Aminoketon د اکسیدیشن څخه د هوا د اکسیجن په واسطه حاصلیږي د مثال په توګه:



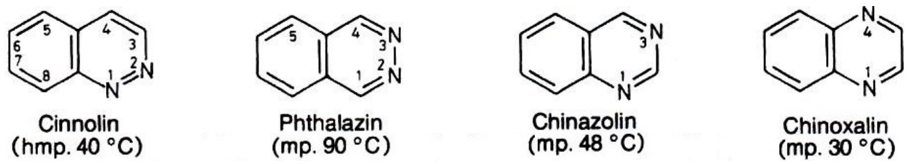
Pyrazine د دي هایدرجنیشن په واسطه هم د Piperazine(Hexahydropyrazine) څخه د مس کرومیت پر سطحه او په لوړه تودوخه کې لاس ته راوړل کیږي.

د پیرازین د استحصال اسانه طریقه د 1.2–Dicarbonyl مرکباتو او 1.2-Diamin څخه دیوه اکسیدانت په موجودیت کې ده، د مثال په توګه د Butandion او 2.3 - Diaminobutan څخه Tetramethylpyrazine حاصلیږي.



10.15. د بنزودای ازین **Benzodiazine** ګروپ:

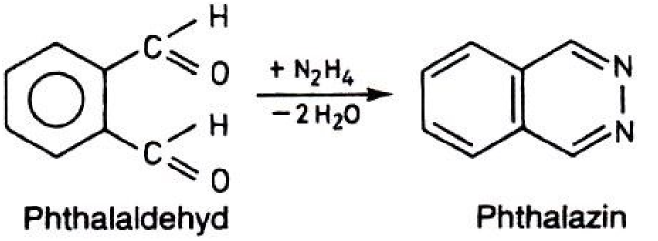
ددې سلسلې مهم نمایندګان مروج (معمولی) نومونه لري او په لاندې ډول یې نمره وهل کیږي.



د دغو څلورو حلقوی سیستمو یعنې د Diazanaphtaline څخه یو اځې ځیني مشتقات دیادونې وړدي.

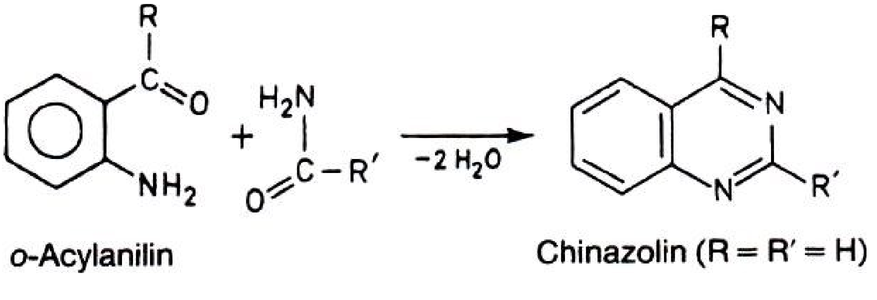
1.10.15. فتالزین:

دفتالزین Phthalazine مرکب د فیتال الدیهاید او هیدرازین دکندینزیشن څخه حاصلیږي.

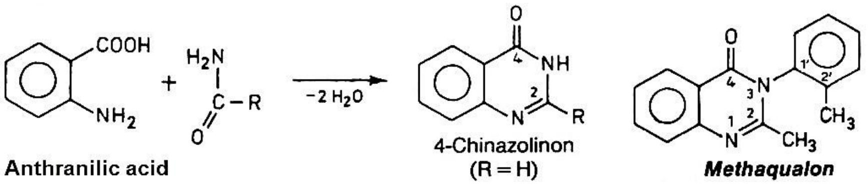


2.10.15. شینازولین:

شینازولین chinazoline د o-Acylaniline اوAcidamid د تعامل څخه لاس ته راوړل کیږي.



په ورته ډول د انترانیلیک اسید Athranilic acid او اسیدامید Acidamid څخه د تودوخې په واسطه Chinazolinon – 4 جوړیږي.



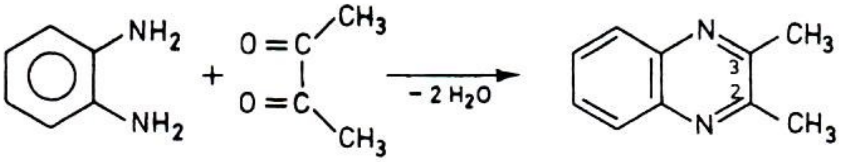
Anthranilic acid

4-Chinazolinon
(R = H)

(Methaqualon) 2–Methyl–3–(o–tolyl)–4(3H)–chinazolinon د خوب دوا په توګه استعمالیږي.

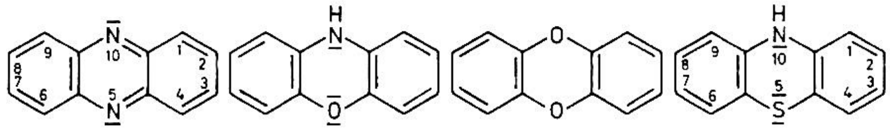
3.10.15. شینوکزالین :

شینوکزالین (chinoxaline) د o–Phenylendiamin او 1.2 – Diketon دکندینزیشن څخه حاصلیږي د مثال په توګه:



o-Phenylendiamin	Biacetyl	2,3-Dimethyl-chinoxalin

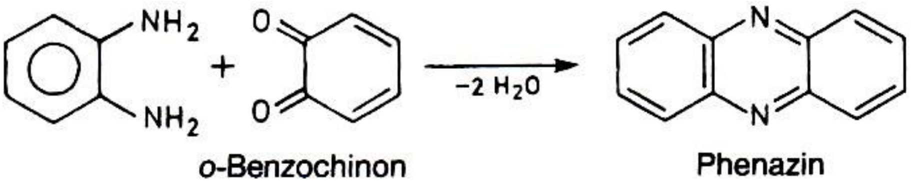
د phenazine، phenoxazine، Dibenzo –p– dioxine او Phenothiazine مرکبات په ترتیب سره د Pyrazine، 1.4–oxazine، 1.4–Dioxine او 1.4– Thiazine داي بنزو (-dibenzo) متراکم شوی حلقوی سیستمونه دي چې ساختمانی فورمولونه ئې په لاندې ډول دي:



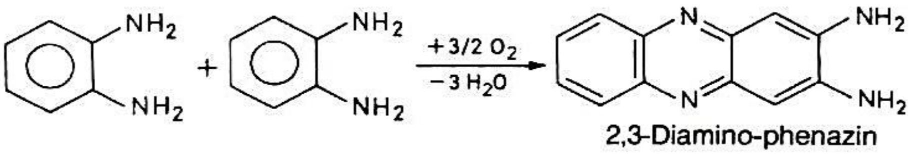
Phenazin	Phenoxazin	Dibenzo-*p*-dioxin	Phenothiazin

Phenazine .11.15 (5.10 – Diaza – anthracen ، Dibenzopyrazine) :

فینازین ستنی ډوله زیړ کرستلونه لري، دویلی کیدو ټکه ئي 171°C دئ، د o-phenylendiamin او o–Benzochinon د کندینزیشن څخه لاس ته راځي:

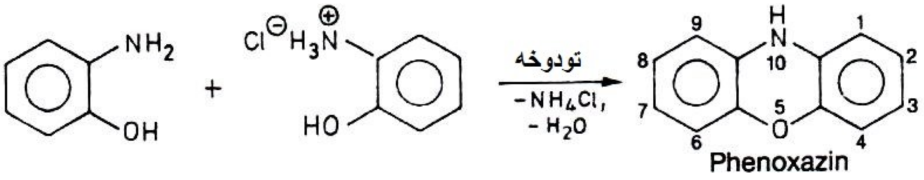


که چیري o-Phenylendiamin د اسیتک اسید په محلول کې د $FeCl_3$ په واسطه اکسیدی شي، نود کندینزیشن عملیه اجرا کیږي او 2.3 – Diamino –phenazine حاصلیږي.



phenoxazine .12.15 (Dibenzo – 5.10 oxazine) :

فینوکزازین یوه بی رنګه ماده ده چې د سانتي ګیراد په °156 درجو کې ویلی کیږي، د O-Aminophenol او د هغې د هایدروکلوراید څخه د تودوخې په واسطه لاس ته راځي (Gliman¸Moore 1957):

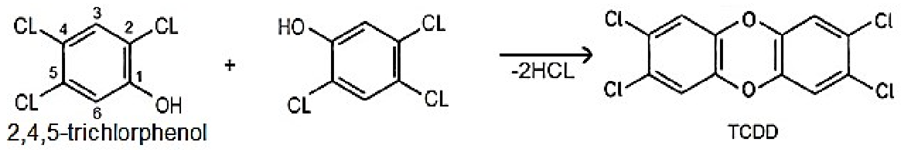


په خپله 1.4 – oxazine یوائې د مشتقاتو په توګه پیدا کیږي.

Tetrahydro – 1.4- oxazine (Morpholine) چې دايشيدو ټکه يې 128°C دئ دمعيار او محلل په توګه استعماليږي. 1.4- Thiazine يوه بې رنګه مايع ده چې د سانتي ګيراد په 76° درجو کې په ايشيدو راځي.

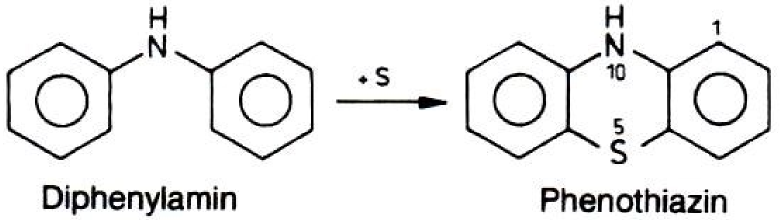
13.15. 2.3.7.8 – Tetrachlordibenzo – p – dioxine (TCDD) :

TCDD په صنعت کې د 2.4.5 - Trichliorphenol دکند ينزيشن څخه حاصليږي، ډير ذهري مرکب دئ چې د پوستکې د زخمو سبب ګرځي او دهغې علاج په ډير مشکل سره کيږي.



Phenothiazine (Dibenzo – 5.10 – thiazine):

فينوتيازين يوه بې رنګه ماده ده، دويلې کيدو ټکه ئې 180°C دئ او د Diphenylamin او سلفر څخه د تودوخې په واسطه لاس ته راځي.



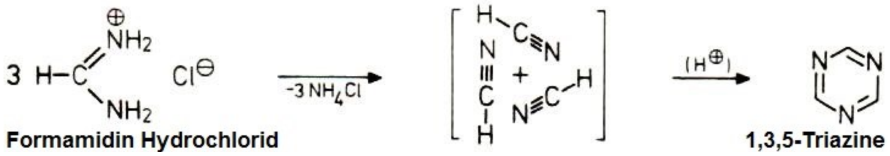
14.15. شپږضلعي حلقې د دري هيتروتومو سره :

1.14.15. تـري ازيـن (**Triazine**): د Triazine دري ساختماني ايزوميرونه په لاندې ډول دي:

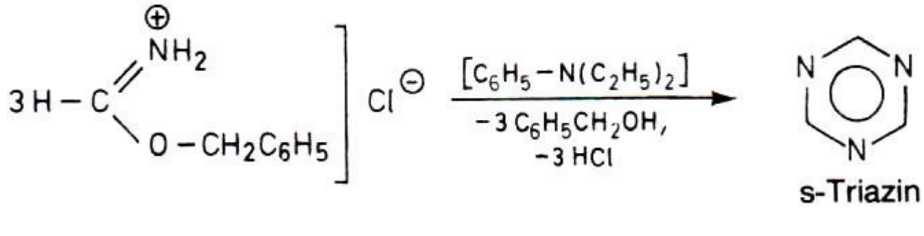
د دغو درو هيتروسکليک مرکباتو څخه يوازې 1.3.5 – Triazine چې S-Triazine هم نوميږي، مهم شميرل کيږي.

1.1.14.15. استحصال:

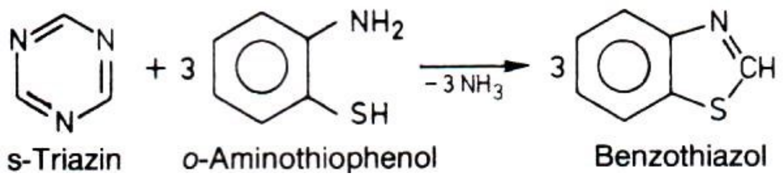
1.3.5 - Triazine په ښه توګه د HCN هايدروجن سيانيد د تريميريزشن څخه د تيزابي کتلست په موجوديت کې حاصليږي. غوره ده چې HCN د تعامل په جريان کې د Formamidin – Hydrochlorid څخه حاصل شي.



همدارنګه د O – Benzyl – imido – formiat – hydrochlorid او N,N – Diethylaniline دخلا تقطير په واسطه د سانتي ګراد په 80°C درجو کې 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: 1.3.5 - Triazine بې رنګه کرستلونه لري، دويلي کيدو ټکه ئي 86°C دئ او په عضوي 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 1.3.5 – Triazine 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 o- Aminothiophenol 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 دې چې د تعويض عمليه ترسره شي د استعمال شومعيارونو 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 حلقې:

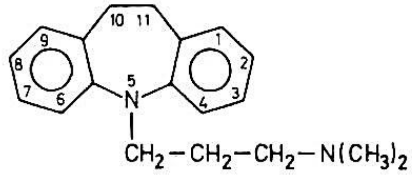
1.15.15. **Benzazepine:** د Benzazolen او Benzazine پرخلاف د بنزين سره متراکم شوی دN هيتروسيکل اوه ضلعي حلقې،دري حلقوي Benzazepine داخيری لسيزي راپدې خوا په بشپړه توګه ترڅيړنې لاندې ونيول شول،همدارنګه اوه ضلعي حلقوي سيستمونه د دووهيترو اتوموسره لکه Benzodiazepine, Benzoxazepine او Benzothiazepine.څرنګه چه دغه هيتروسيکل حلقوی سيستمونه فوق العاده

فارماکولوژي اثر لري او د کيميا پوهانو ډيري دلچسپۍ سبب وګرځيد ، نو له همدې سببه ئي په ډيره چټکۍ انکشاف وکړ د مثال په توګه.

5-(3-Dimethylamino-propyl)-10.11–dihydro–5H-dibenz [b,f]azepine)

(Imipramin) دخواشينۍ ،روحي فشار(Depression) له منځه وړلولپاره استعماليږي. 5H–Dibenz [b,f] azepin–5–Carbonamid

(Timonil ،Tegretal،Carbamazepin)يو مهم Antiepileptika ده او د ميرګي مرض له منځه وړولو لپاره پکاريږي.



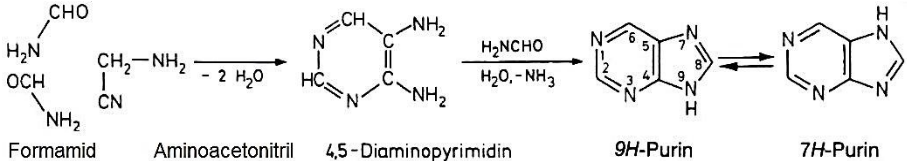
Imipramin

Carbamazepin

16.15.دوه حلقه يي هيتروسيستم **(Bicyclic Heterosystem)** :

پدې فصل کې هغه مرکبات ترڅيړنې لاندې نيول کيږي، چې په هغې کې دوه مختلف هيتروسيکل ديوه او بل سره متراکم شوي وي. دهغې له جملې څخه ځينې طبيعي مواد، په تيره بيا Purine ،Pterine او Riboflavin شميرل کيږي.

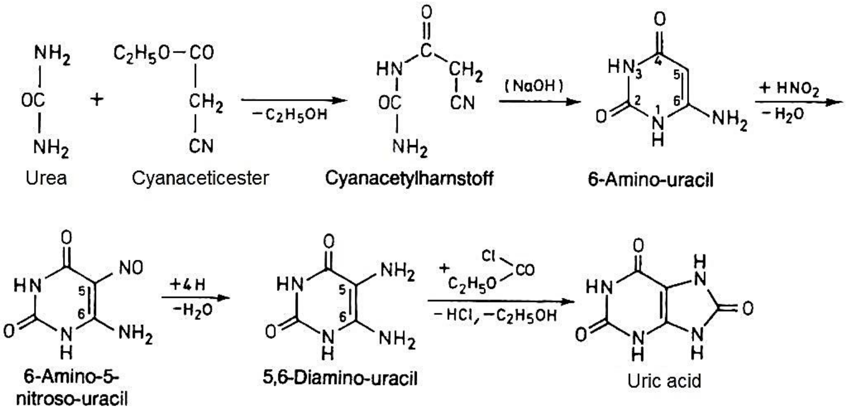
1.16.15. Purine :پورين يو دوه حلقه ئي سيستم دئ چې د Pyrimidin او Imidazol حلقو څخه جوړشوی دئ او په حيواناتو او بوټو کې پيدا کيږي.اساسي مرکب Purine يوه بی رنګه ماده ده چې دويلي کيدو ټکه يئ 217°C دئ، په طبعيت کې په آزاد ډول نه پيدا کيږي. E.Fischer په 1898 کال کې اول وارد Uric acid څخه او Bredereck په 1962 کال کې په ساده ډول دAminoacetonitril او Formamid څخه لاس ته راوړ(6).



که چيري 7 او 9 موقعيتونه معوضی ونلري نو پورتني د توتوميري تعادل منځ ته راځي.
Purine يا Imidazo[4,5 – d] Pyrimidine يو اروماتيکي π 10 الکتروني سيستم لري چې د هغې څخه لاندې مهم مرکبات مشتق کيږي.

2.16.15. Uric acid :

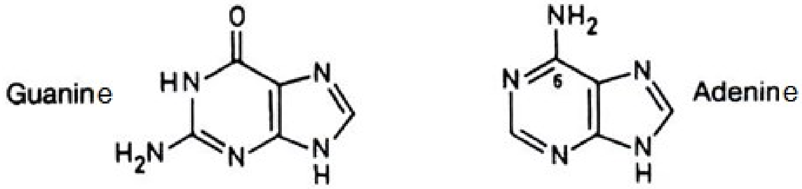
Uric acid په کال 1776 کې Scheele او د هغې څخه په مستقل ډول Bergman د مثانه په تيګو (ډبرو) کې کشف کړل.دانسانانو اوتي ورکونکي حيواناتو ميتيازی (ادرار)يو اځي لږ مقدار Uric acid لري، سره له دې هم کيدای شي چې په بندونو (مفصل) کې د کښته کشيناستلو (رسوب) په واسطه د نقرس ناروغۍ سبب وګرځي، او همدارنګه په مثانه اويا پښتورکي (بډوډی) کې تيګي جوړي کړي چې اکثره ئي د uric acid د سوديم اوامونيم مالګي دي.د استحصال لپاره زياتره د Uric acid اوهمدارنګه د Purine نورو مشتقاتو د استحصال لپاره زياتره د Traube د طريقې څخه کار اخيستل کيږي.
Traube – synthese: د يوريا او Cyanaceticester د کنډينزيشن څخه سيان اسيتايل يوريا جوړيږي چې د قلوی سره په 6 – Amino - uracil سيکليزيشن کيږي. د غه مرکب د HNO_2 سره په 5.6 – Diamino - uracil بدليږي چې د کلورفورميک اسيد ايتايل استر سره د قلوی په موجوديت کې په اړونداوريتان (urethane) اوړي. داخيري مرکب څخه د تودوخې په واسطه الکول جدا کيږي او uric acid حاصليږي.



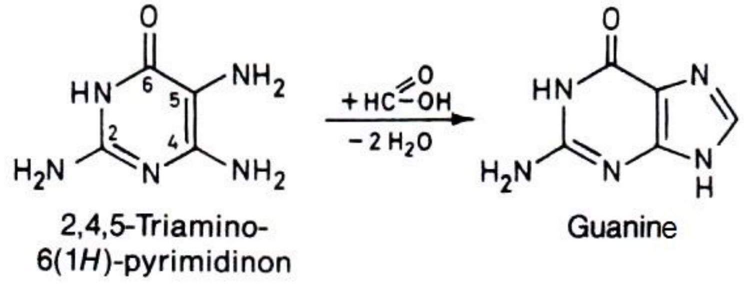
.3.16.15 Xanthin او **Hypoxanthin**: دغه مواد په وینه، متیازو (ادرار) او ځګر کې پیدا کیږي.

.4.16.15 Guanine او **Adenine** :

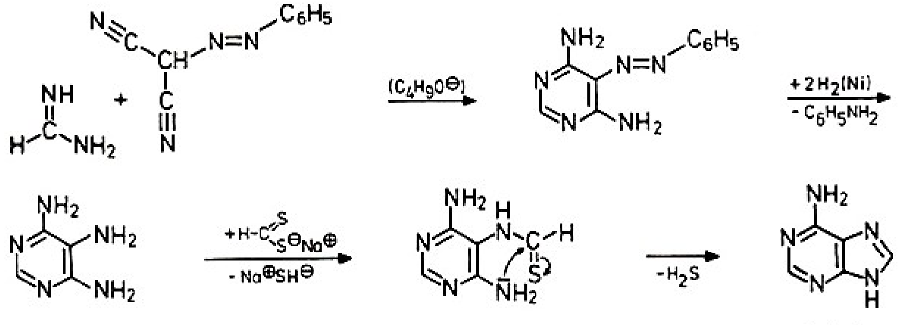
ګوانین د تي ورکوونکو حیواناتو په شیدو او فاضله موادو کې پیدا کیږي. 6-Amino – (6-Amino purine) Adenine په زیاتو طبیعي موادو کې په ازاد ډول پیدا کیږي د مثال په توګه د چاي په پاڼو، د چغندر (لبلبو) په شیره، خمیره او ځینو خرمیږي (سمارق) کې.



Guanine او Adenine د نوکلیک اسید د جوړښت اساسي مرکبات دي، سربیره پردې Adenine د مهمو Coenzyme یوه برخه ده. د Purine د استحصال لپاره په عمومي توګه د 4.5 – Diamino - pyrimidine او یا د هغې له مشتقاتو څخه کار اخیستل کیږي، چې د اسیلیشن (Acylation) وروسته په 5 - Acylamino مشتقات بدلیږي، دغه مرکب د تودوخې په واسطه په اړوند Purine سیکلیزیشن کیږي د مثال په ډول:



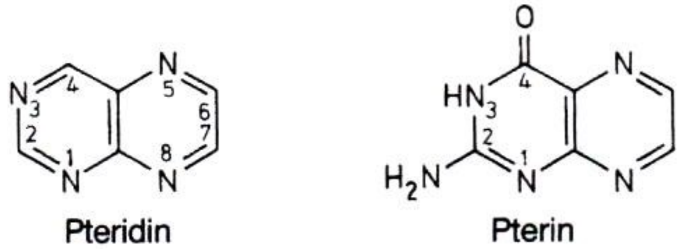
د فورميک اسيد پرځاي فورم اميدهم استعماليدلی شي.
د ToDD دطريقي له مخې د Adenine داستحصال لپاره Formamidine د Phenylazomalo dinitril سره تعامل ورکول کيږي چې له هغې څخه 4.5 – Diamino – 5 – phenylazopyrimidine جوړيږي. دغه مرکب دهايدروجينشن وروسته په 4.5.6 – Triaminopyrimidine بدليږي چې د Dithioformiat په واسطه د Imidozol حلقه تړل کيږي او Adenine لاس ته راځي.



Adenine

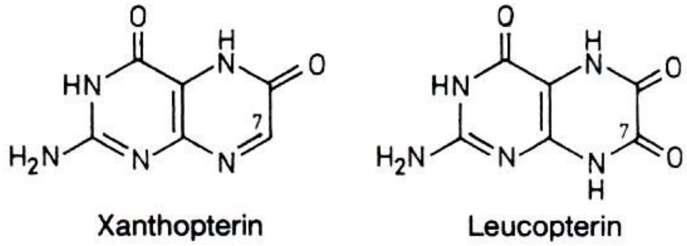
17.15. Pterine :

پتيريدين pteridine يو دوه حلقه ئي سيستم دئ چې په جوړښت (ساختمان) کې purine ته 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) نوميږي اود نورو خزندګانو (حشراتو) څخه جدا شول.د pteridine په ماليکول کې يوه د pyrimidine اويوه د pyrazine حلقه داورتو (Ortho) په ډيرمتراکم (کندينزيرت) شوي دي. هغه سلسه مرکبات چې د Pteridine څخه مشتق شوي دي د Pterine په نامه ياديږي. دطبيعي Pterine اساسی مرکب 2 – Amino – 4(3H) - pteridinon دئ.



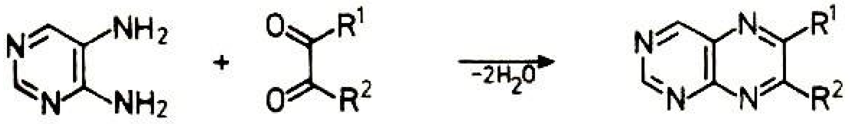
Pteridin Pterin

زیږرنګي xanthopterine (7 –Desoxy – leucopterine) , $C_6H_5N_5O_2$ اوبې رنګه Leucopterine ، $C_6H_5N_5O_3$ مهم Pterine شمیرل کیږي.

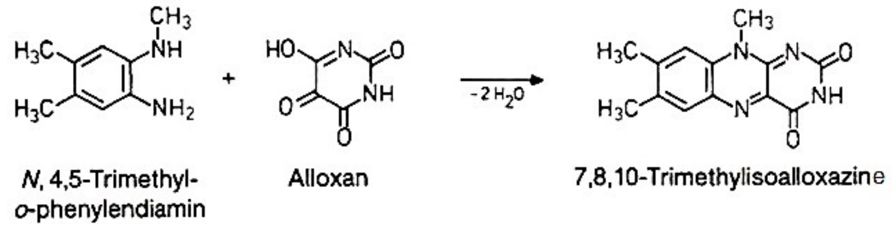


Xanthopterin Leucopterin

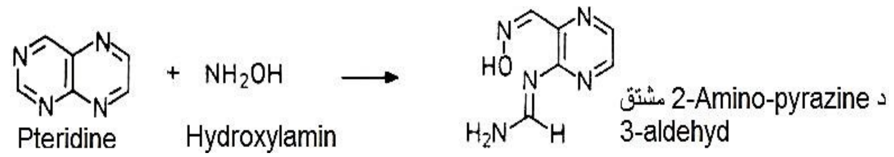
د Chinoxaline او Phenazine سنتیزته ورته Pteridine هم د-4.5 Diaminopyrimidine او Dicarbonyl - 1.2 مرکباتو د سایکلو کندینزیشن څخه لاس ته راوړل کیږي:



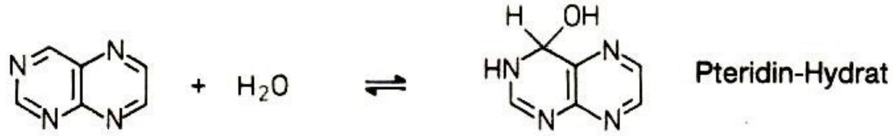
په ورته ډول Alkyisoalloxazine - 10 د 0-phenylendiamine او Alloxane څخه حاصلیږي. الوکزان Alloxane د uric acid داکسیدیشن څخه د ښوري تیزابو په واسطه لاس ته راځي.



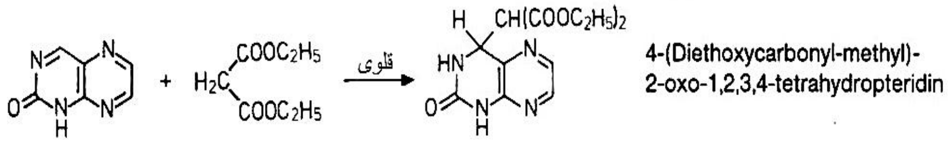
په یوه تیزابي او یا القلي محلول کې د Pteridine د مرکب د Pyrimidine حلقه په بنه او غوره توګه خلاصیږي د مثال په ډول:



نکلیو فیلی تعاملات د Pteridine مشتقاتو سره اجراکیدلی شي. د یوه ضعیف نکلیوفیل دمثال په توګه د اوبو په واسطه د Pteridine مرکب د Pyrimdine حلقې سره جمعی تعامل ترسره کیږي.

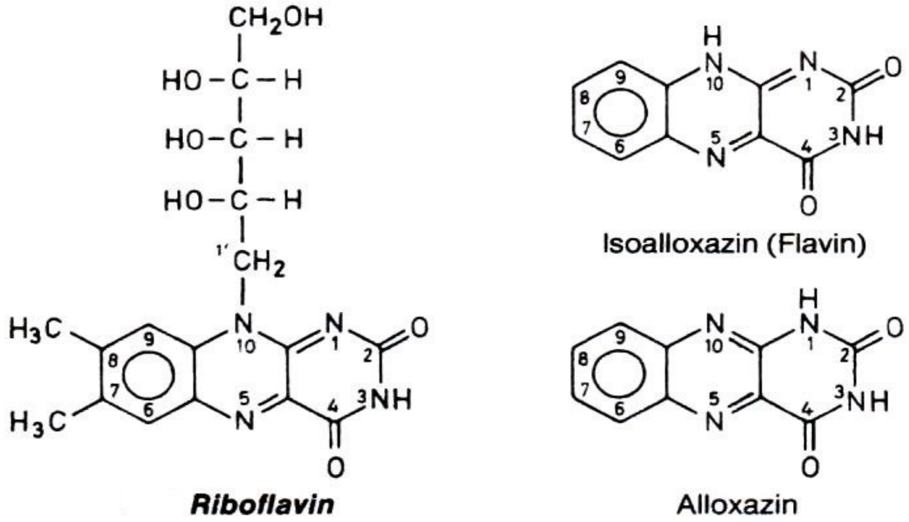


اویا د مالونات (Malonat) په واسطه د C- Nucleophil په توګه:



18.15. Flavine (Isoalloxazine) :

د Flavine او یا Isoalloxazine حلقوي سیستم چې د Benzopteridine مشتقاتو په توګه هم ښودل کیږي تر ټولو زیات په Riboflavin (Vitamin B 2) کې پیدا کیږي.



Riboflavin (Lactoflavin) زیړ رنګه مواد دي چې په طبعیت کې په زیاته پیمانه پیدا کیږي، په اوبو کې حلیږي او د هغې محلول قوی زیړشین فلوریسنس (Fluoreszenz) لري. R.Kuhn ، P.Gyorgy او Th.wagner - Jauregg په 1933کال کې Riboflavin د پنیراوبو او دهګۍ د سپین څخه جدا کړ. د 1000 لیترو د پنیراوبو څخه نږدې 70mg ریبوفلاووین لاس ته راغلل. د هغې ساختمان دوه کاله وروسته د R.kuhn او karrer له خوا د سنتیز په واسطه په ثبوت ورسید.

دهغې له مخې Riboflavine یو 7، 8 – Dimethyl – 10 – (D- 1‘– ribityl) flavine دئ.

پدې مرکب کې د قندی الکولو (D - Ribit) ، 1‘ - C د Flavine حلقې د نایتروجن سره، چې لسم موقعیت لري، تړلئ ده.

19.15. لـنـډیـز :

د شپږ ضلعي هيتروارماتو مهم او اساسي 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 هيتروارو ماتو پر خلاف شپږضلعي هيتروارومات د مثال په توګه پيريدين د پاي π - الکترونو دغريبو هيترو اروماتو څخه دي، داځکه چې په شپږضلعي هيترو اورماتوکې د کاربن او نايتروجن هريواتوم يو الکترون د Elektronensextet - π دجوړولو لپاره ورکوي. اماڅرنګه چې د نايتروجن برقی منفيت زياد دی نود پاي (π) الکترونی کثافت د کاربن پراتومو د هيترو د اتوم په پرتله کم دي او دپاي 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 هیتروارروماتو مهم او اساسی مرکبات کوم دي، د هغوی نومونه او ساختمانی فورمولونه ولیکی؟
2. ولي شپږ ضلعي هیترو ارومات د پای الکترونو دغریبو هیترو اروماتو څخه شمیرل کیږي؟
3. د پیریدین دمیزومیري سرحدی فورمولونه رسم کړئ؟
4. که پیریدین د الکتروفیلي معیارو سره یوځای شي نومعوضه د پیریدین په کوموموقعیتو کې نصب کیږي او ولې؟
5. نکلیوفیلي تعویضي تعاملات د پیریدین حلقې په کومو موقعیتو کې اجرا کیږي؟
6. 2-Aminopyridine د Tschitschibabin تعامل پراساس څرنګه لاس ته راځي د تعامل میخانیکیت یې واضح کړي؟
7. په عمومي توګه پیریدین د څه لپاره استعمالیږي؟
8. د(Picolin(Methyl - pyridine ساختمانی ایزومیرکوم دي دهغوي نومونه او ساختمانی فورمولونه ولیکی؟
9. Collidine څرنګه لاس ته راځي د تعامل میخانکیت یې ولیکي؟
10. د Pyridine - carboxylic acid دري ساختمانی ایزومیر کوم دي او څرنګه لاس ته راوړل کیږي؟
11. د α-pyran او γ-pyran ساختمانی فورمولونه ولیکي؟
12. د Acrolein د دیلز –الډر (Diels-Alder) تعامل څخه کوم مرکب لاس ته راځي ؟
13. دبنزین حلقې اود پیریدین د کندینزیشن څخه کوم مرکبات تولیدیږي؟
14. د Skraup دطریقي پراساس Quinoline څرنګه لاس ته راځي دتعامل میخانکیت یې ولیکي؟
15. د بنزین حلقه د قینولین حلقې سره څرنګه تراکم کولي شي او کوم مرکبات حاصلیږي؟
16. Flavone او Isoflavone ساختمانی فورمولونه ولیکي 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 دڅه لپاره استعمالیږي او څرنګه استحصالیدلی شي ؟
20. دبنزودای ازین (Benzodiazine) سلسلې مهم نمایندګان کوم دي د هغوی مروج (معمولی) نومونه او ساختمانی فورمولونه ولیکئ؟
21. د تری ازین(Triazine) ساختمانی ایزومیر څه ډول دي؟

ا خځلیکونه :

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 پېژندنه:

ښاغلی پوهنوال د وکتور ګل حسن ولیزی د ولي خان زوی د خوست ولایت د تریزیو او علیشرو ولسوالۍ د زیړی غنډۍ کلي او سیدونکی دی. نوموړی په ۱۳۳۱ هجري لمریز کال کې د خوست په ولایت کې نړۍ ته سترګې پرانیستې دي. لومړنۍ زده کړې یې د خوست د تریزیو لومړنۍ ښوونځی او منځنۍ زده کړې 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 ازمویني 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 اخیستنی سره د آلمان د بُن (Bonn) پوهنتون ته د ماسټري دوری د تکمیل لپاره واستول شو. نوموړي د بُن پوهنتون څخه په عضوي کیمیا کې په عالي درجه د ماسټرۍ د یپلوم او دوکتورا (PhD) ترلاسه 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 تر سره 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 وړ خدمتونه کړیدي.
پوهنوال دوکتور ولیزی د ۱۳۹۱/۳/۲۸ راهیسي دلوړو زدکړو وزارت د مالي او اداري مرستیال په توګه دنده ترسره کوي.
نوموړي په ۱۳۹۱ لمریز کال کې نږدې دوې میاشتې د کابل پوهنتون سرپرست رئیس پاتې 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