

სამეცნიერო-პოპულარული ლიტერატურა ქიმიაში

ლ. თალაკვაძე, ნ. ღონღაძე, ე. ელიზბარაშვილი

ჰეტეროციკლური ნაერთების ქიმია



საქართველოს პროფესიონალ ქიმიკოსთა ასოციაცია

თბილისი
2013

სერია სამეცნიერო-პოპულარული ლიტერატურა ქიმიაში

წიგნი N 11

ლ. თალაკვაძე, ნ. ღონღაძე, ე. ელიზბარაშვილი - პეტეროციკლური ნაერთების ქიმია

რედაქტორი: ელიზბარ ელიზბარაშვილი

კომპიუტერული უზრუნველყოფა: ელიზბარ ელიზბარაშვილი

საავტორო უფლებები დაცულია © 2013

გამოცემულია საქართველოს პროფესიონალ ქიმიკოსთა ასოციაციის მიერ

სარჩევი

შესავალი.....	5
1.1. ჰეტეროციკლური ნაერთების ნომენკლატურა	6
1.2. ჰეტეროარომატული სისტემების აღნაგობა.....	11
თავი 2. არომატული ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზის მეთოდები...	16
თავი 3. ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები ერთი ჰეტეროატომით ციკლში.....	21
3.1. ნედლეული. გავრცელება	21
3.2. პიროლი და მისი წარმოებულები	22
3.2.A. მიღება	22
3.2.B. პიროლის ელექტრონული სტრუქტურა	23
3.2.C. პიროლისა ქიმიური თვისებები.....	24
3.3. პიროლინი და პიროლიდინები.....	30
3.4. ფურანი და მისი წარმოებულები	31
3.4.A. მიღება	32
3.4.B. ფურანის რიგის ჰეტეროციკლების პრაქტიკული მნიშვნელობა.....	36
3.5. თიოფენი და მისი წარმოებულები.....	37
3.5.A. მიღება	38
3.5.B. თიოფენისა და მისი წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება.....	41
თავი 4. ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლები ერთი ჰეტეროატომით ციკლში	42
4.1. პირიდინები.....	42
4.2. მიღება.....	42
4.2.A. პირიდინის ქიმიური თვისებები	45
4.3. ჩანაცვლების რეაქციები.....	46
4.3.A. ელექტროფილური ჩანაცვლება	46
4.3.B. პირიდინის ციკლის გახსნა.....	50
თავი 5. ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები ორი ჰეტეროატომით ბირთვში.....	57
5.1. აზოლები.....	57
5.1.A. იმიდაზოლი	58
5.1.B. იმიდაზოლის ქიმიური თვისებები	62
5.1.C. იმიდაზოლების წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება	66
5.1.D. ოქსაზოლი.....	67
5.1.E. ოქსაზოლის ელექტრონული სტრუქტურა.....	68
5.1.F. ოქსაზოლის ქიმიური თვისებები.....	68
5.1.G. ოქსაზოლების და მათი წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება ...	71

5.2. თიაზოლი.....	71
5.2.A. თიაზოლის ელექტრონული სტრუქტურა	72
5.2.B. თიაზოლის წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება	74
5.2.C. პირაზოლი (1,2-აზოლი).....	75
5.2.D. პირაზოლის წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება	83
5.2.E. იზოქსაზოლი	85
5.2.F. იზოქსაზოლის ელექტრონული სტრუქტურა	86
5.2.G. იზოქსაზოლის ქიმიური თვისებები	86
5.2.H. იზოთიაზოლი	88
5.3. ქინოლინები.....	90
5.3.A. ქინოლინის ქიმიური თვისებები	92
5.4. იზოქინოლინი	95
5.4.A. მიღება	96
5.4.B. იზოქინოლინის ქიმიური თვისებები	97
5.4.C. პირიდინის, ქინოლინის, იზოქინოლინის, აკრიდინის და მათი წარმოებულების პრაქტიკული მნიშვნელობა.....	101
თავი 6. ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები ორი ჰეტეროატომით ბირთვში.....	103
6.1. დიაზინები.....	103
6.1.A. პირიდაზინის წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება	109
თავი 7. ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლები სამი ჰეტეროატომით ბირთვში ..	125
თავი 8. ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლები ერთი ჰანგბადის ატომით ბირთვში 127	
8.1. პირილიუმის მარილები და პირონები.....	127
თავი 9. ინდოლები, ბენზოფურანები და ბენზოთიოფენები	140
9.1. ინდოლები	140
9.2. ბენზოფურანები და ბენზოთიოფენები	152
9.3. თიონაფთენი და დიბენზოთიოფენი	155
9.4. კუმარინები და ქრომონები.....	158
თავი 10. ბიციკლური ჰეტეროციკლები.....	165
10.1. პურინები და ალკილპურინები	165
10.1.A. მიღების მეთოდები	165
10.1.B. პურინის ქიმიური თვისებები	166

შესავალი

ჰეტეროციკლური ნაერთები. მათი ბუნებრივი ნედლეულის წყაროები. კარბოციკლური არომატული სისტემები, ჰეტეროარომატული სისტემები. ჰეტეროარომატული ნაერთების ნომენკლატურა (მონოციკლური და პოლიციკლური სისტემები).

ჰეტეროციკლური ენოლეზა ისეთ ციკლურ ნაერთებს, რომელთა წარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს არა მხოლოდ ნახშირბადის, არამედ სხვა ელემენტის ატომებიც.

თეორიულად, ნებისმიერ ატომს, რომელსაც უნარი აქვს წარმოქმნას სულ მცირე ორი კოვალენტური ბმა, შეუძლია მონაწილეობა მიიღოს ციკლის წარმოქმნაში. შედარებით კარგად შესწავლილია და ფართოდაა გავრცელებული ჟანგბადის, აზოტის და გოგირდის შემცველი ციკლური ნაერთები. გარდა ამ ატომებისა, ჰეტეროციკლური ნაერთები შეიძლება შეიცავდნენ აგრეთვე სხვა ელემენტის ატომებსაც, როგორცაა ფოსფორი, სელენი, სილიციუმი და სხვ. (სიტყვა “heteros” ბერძნულად ნიშნავს სხვას, განსხვავებულს, აქედან წარმოდგება მათი სახელწოდებაც – ჰეტეროციკლური ნაერთები).

ჰეტეროციკლური ენოლეზა ისეთ ციკლურ ნაერთებს, რომელთა წარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს არა მხოლოდ ნახშირბადის, არამედ სხვა ელემენტის ატომებიც.

დღეისათვის ორგანულ ქიმიაში პუბლიკაციათა რაოდენობის ნახევარზე მეტი მიძღვნილია ჰეტეროციკლური ნაერთებისადმი, მაგრამ ეს მაინც არ რის საკმარისი და ადეკვატური იმ მნიშვნელობისა, რომელიც ქიმიის მეცნიერების ამ დარგმა მოიპოვა პრაქტიკაში.

ჩვენი დამხმარე სახელმძღვანელო ნაწილობრივ ავსებს ჰეტეროციკლური ნაერთების ქიმიაში ქართულ ენაზე არსებულ ლიტერატურას. მასში განხილულია ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზის მეთოდები, მათი ქიმიური თვისებები და გარდაქმნები.

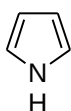
ჰეტეროციკლურ ნაერთებს აქვთ უდიდესი მნიშვნელობა. ისინი დიდი რაოდენობით გვხვდებიან ბუნებაში. ბევრი მათგანი წარმოადგენს მნიშვნელოვანი სამკურნალო პრეპარატების - ალკალოიდების მოლეკულების ძირითად შემადგენელ ნაწილს. ისინი მონაწილეობენ ცილის მოლეკულაში შემავალი ზოგიერთი ამინომჟავების წარმოქმნაში. ჰეტეროციკლები წარმოადგენენ ზოგიერთი ბუნებრივი საღებრის, მაგალითად, მცენარეებში შემავალი მწვანე ნივთიერების - ქლოროფილის საფუძველს. აზოტშემცველი ჰეტეროციკლური სისტემები შედიან ნუკლეინმჟავების შედგენილობაში. გარდა ამისა, ჰეტეროციკლური ნაერთები დიდი მასშტაბით სინთეზირდებიან საღებრებისა და სამკურნალო საშუალებების წარმოებისათვის.

ჰეტეროციკლური ნაერთები შეიძლება ციკლში შეიცავდეს 3, 4, 5, 6- და მეტი რაოდენობით ატომს, თუმცა ყველაზე მეტი მნიშვნელობა აქვს ხუთ- და ექვსწევრიან ჰეტეროციკლებს. კარბოციკლური ნაერთების ანალოგიურად, ეს ციკლები შედარებით ადვილად წარმოიქმნიან და გამოირჩევიან მდგრადობით. ჰეტეროციკლში ასევე შეიძლება იყოს ერთი, ორი ან მეტი ჰეტეროატომი. დიდი მნიშვნელობა აქვთ რთულ ჰეტეროციკლებს, რომლებიც წარმოადგენენ კონდენსირებული ციკლების სისტემას.

1.1. ჰეტეროციკლური ნაერთების ნომენკლატურა

ხუთ- და ექვსწევრიანი ციკლები ყველაზე მნიშვნელოვანი ჰეტეროციკლური ნაერთებია.

მცირე ზომის ან ფართოდ გავრცელებული მარტივი აგებულების ჰეტეროციკლური ნაერთების დასახელებაში უმეტესად იყენებენ მათ ემპირიულ სახელწოდებებს, მაგალითად პიროლი, თიოფენი, პირიდინი და სხვ. ჰეტეროციკლურ ნაერთებს შორის ყველაზე მეტი მნიშვნელობა აქვთ ხუთ- და ექვსწევრიან ციკლებს.



პიროლი



ფურანი



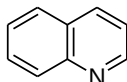
თიოფენი



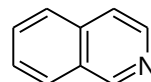
პირიდინი



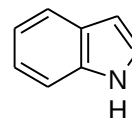
პირიმიდინი



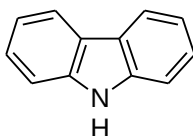
ქინოლინი



იზოქინოლინი

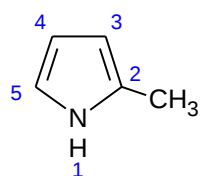


ინდოლი

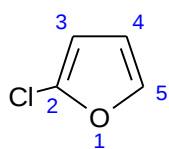


კარბაზოლი

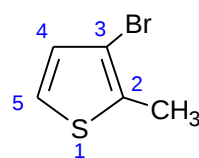
არაკონდენსირებულ ციკლებში დანომრვას იწყებენ ჰეტეროატომიდან. შემდეგ დანომრვას აგრძელებენ უმოკლესი გზით სხვა ჰეტეროატომისაკენ ან ორმაგი ბმისკენ ან ჩანმაცვლებელისკენ.



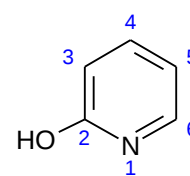
2-
მეთილჰიროლი



2-ქლონფურანი

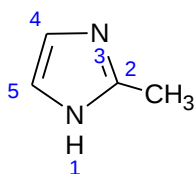


3-ბრომ-2-
მეთილ-თიოფენი

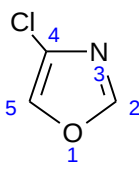


2-ჰიდროქსი-
პირიდინი

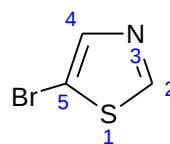
თუ ციკლში ორი ჰეტეროატომია, დანომრვას იწყებენ იმ ჰეტეროატომიდან, რომელიც უკავშირდება წყალბადს, ან რადიკალს. თუ ჰეტეროციკლში არის აზოტის ორი ატომი - მეორეული ($=NH$) და მესამეული ($-N=$), დანომრვა იწყება მეორეული აზოტიდან. თუ ჰეტეროციკლი შეიცავს სხვადასხვა ჰეტეროატომს, მათ შემდეგი რიგის მიხედვით ნომრავენ: O, S, N (უფრო რთული შემთხვევები ცალკე იქნება განხილული).



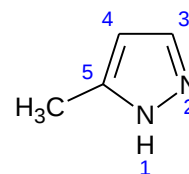
2-მეთილ-1H-
იმიდაზოლი



4-ქლონ-
ოქსაზოლი



5-ბრომ-1,3-
თიაზოლი



5-მეთილ-1H-
პირაზოლი

ჰეტეროატომის ბუნებას აღნიშნავენ თავსართით:
O-ოქსა-, S-თია, N-აზა.

IUPAC-ის ნომენკლატურის მიხედვით, მონოციკლური ჰეტეროციკლების დასახელება ასახავს:

1. ციკლში წევრების რიცხვს
2. ჰეტეროატომის ბუნებას და რაოდენობას
3. ციკლის ნაჯერობას

სამ, ოთხ-, ხუთ- და ექვსწევრიან ციკლებში წევრების რაოდენობა შესაბამისად აღინიშნება: ირ-, ეტ-, ოლ- და ინ-ით.

ჰეტეროატომის ბუნებას აღნიშნავენ თავსართით: O-ოქსა-, S-თია, N-აზა. ნაჯერი ციკლები აღინიშნება სხვადასხვა დაბოლოებით (სუფიქსებით), რომლებიც იმ შემთხვევაში განსხვავდებიან, როდესაც ჰეტეროციკლი შეიცავს ან არ შეიცავს აზოტს, ან განსხვავდებიან თავსართით – პერჰიდრო.

ცხრილი 1. პეტეროციკლების ტერმინოლოგიის ელემენტები ციკლის ზომასა და ნაჯერობაზე დამოკიდებულებით

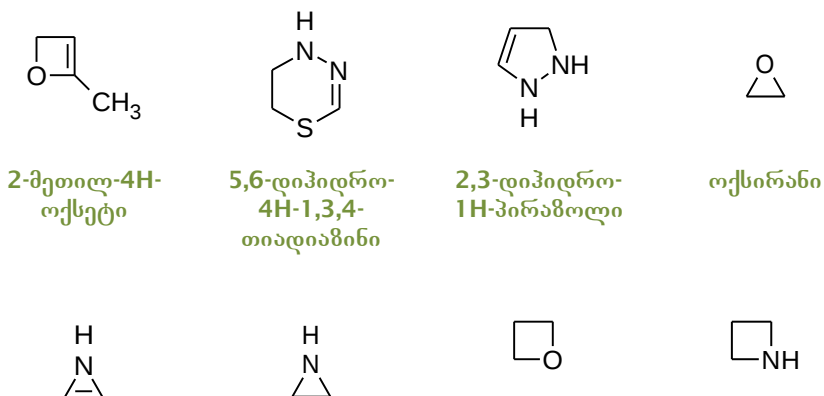
ციკლის სიდიდე	დასახელების ფუძე	ფუძე + სუფიქსი			
		აზოტის შემცველი ციკლი		აზოტის ან შემცველი ციკლი	
		უჯერი ^a	ნაჯერი	უჯერი	ნაჯერი
3	-ირ-	-ირინ	-ირიდინ	-ირენ	-ირან
4	-ეტ-	-ეტ	-ეთიდინ	-ეტ	-ეტან
5	-ოლ-	-ოლ	-ოლიდინ	-ოლ	-ოლან
6	-ინ-	-ინ	-თავს. პერჰიდრო.	-ინ	-ან
7	-ეჰ-	-ეჰინი	^b	-ეჰინი	-ეჰანი
8	-ოკ-	-ოკინი	^b	-ოკინი	-ოკანი
9	-ონ-	-ონინი	^b	-ონინი	-ონონი
10	-ეკ-	-ეკინი	^b	-ეკინი	-ეკანი

შენიშვნა:

^a შეესაბამება ორმაგი ბმების მაქსიმალურ რაოდენობას, კუმულირებული ორმაგი ბმების გარდა.

^b გამოიყენება პერჰიდრო, რომელიც ემატება საწყისი უჯერი ნაერთის ფუძეს და სუფიქსს.

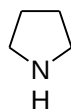
ორმაგ ბმებს აღნიშნავენ რამოდენიმე მეთოდით: მაგალითად, მიუთითებენ ნახშირბადის ან აზოტის ატომებს, რომლებიც არ უკავშირდებიან ორმაგ ბმებს და რომლებიც ატარებენ ე. წ. წყალბადის “ექსტრა-ატომის” სახელს (“1H”, “2H” და ა.შ.). მაგალითად:



როდესაც ფუძესა და თავსართში დასახელებისას ორი ხმოვანი ერთმანეთის გვერდზე აღმოჩნდება - ერთ-ერთი მათგანი იკუმშება. მაგალითად, ეთილენის ოქსიდი უნდა იყოს ოქსაირანი, მაგრამ აქ “ა” იკუმშება და არის ოქსირანი.



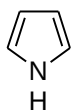
ოქსოლი
ფურანი



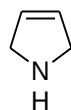
პიროლიდინი



თიოლი
თიოფენი



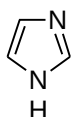
აზოლი
პიროლი



2,5-დიჰიდრო-1H-
პიროლი
პიროლიდინი



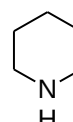
1,3-დიაზინი
პირიმიდინი



1,3-დიაზოლი
1H-იმიდაზოლი



აზინი
პირიდინი



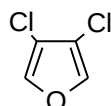
პიპერიდინი

ზოგჯერ ნაწილობრივ, ან სრულად გაჯერებული ციკლები აღინიშნება თავსართით დიჰიდრო-, ტეტრაჰიდრო- და ა.შ.

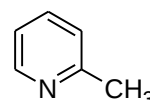


ოქსოლანი
ტეტრაჰიდროფურანი

ხუთწევრიან ჰეტეროციკლებში 2- და 5-მდგომარეობას ხშირად აღნიშნავენ α, α' , ხოლო 3- და 4-მდგომარეობას - β, β' . ექვსწევრიან ჰეტეროციკლებში 2- და 6-მდგომარეობას აღნიშნავენ α, α' , და 3,5-მდგომარეობას - β, β' , ხოლო 4-მდგომარეობა აღინიშნება γ -თი.



β, β' -დიქლოროფურანი

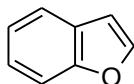


α -მეთილპირიდინი

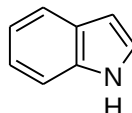
ჰეტეროციკლების დასახელება რთულდება კონდენსირებულ პოლი-ციკლურ ნაერთებზე გადასვლისას, რომლებიც რამოდენიმე ჰეტეროატომს შეიცავენ. ასეთ შემთხვევაში მთავარია სისტემაში განისაზღვროს ძირითადი ციკლი და ალინიშნოს ის ატომები, რომლებიც უშუალოდ მონაწილეობენ კონდენსაციის პროცესში.

თუ კონდენსირებული სისტემა ჰეტეროციკლის გარდა შეიცავს ბენზოლის, ან სხვა ნახშირწყალბადურ ციკლს, მაშინ ძირითადად ითვლება ჰეტეროციკლი. კონდენსირებულ ციკლიანი ნაერთებისათვის ჩვეულებრივ იყენებენ სპეციალურ დასახელებას, მაგალითად, კუმარონი, ინდოლი, აკრიდინი და სხვ. მაგრამ ეს ნაერთები შეიძლება დასახელებულ იქნას იმ ციკლების მიხედვითაც, რომელთაგანაც შედგება მათი მოლეკულები. ამისათვის, ჰეტეროციკლების დასახელებას დასაწყისში უმატებენ თავსართს: ბენზო-, ნაფთო- და ა.შ., რომლებიც პასუხობენ მეორე, არაჰეტეროციკლურ ბირთვებს, მაგალითად :

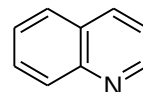
თუ კონდენსირებული სისტემა შეიცავს სხვადასხვა ზომის ჰეტეროციკლებს, მაშნ უპირატესობას ანიჭებენ ყველაზე დიდ ციკლს.



კუმარონი
ბენზოფურანი

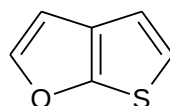


ინდოლი
ბენზოპიროლი



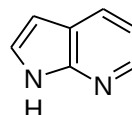
ქინოლინი
ბენზოპირიდინი

თუ კონდენსირებულ სისტემაში ორი ან მეტი ჰეტეროციკლია, მაშინ ძირითად ციკლს შემდეგნაირად არჩევენ: ჯერ შეარჩევენ აზოტის შემცველ ციკლს, ხოლო თუ აზოტი არ არის, მაშინ იმ ციკლს, რომელიც შეიცავს უფრო მეტ ელექტროუარყოფით ატომს.



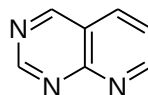
თიენო[2,3-*b*]ფურანი

თუ კონდენსირებული სისტემა შეიცავს სხვადასხვა ზომის ჰეტეროციკლებს, მაშინ უპირატესობას ანიჭებენ ყველაზე დიდ ბირთვს:



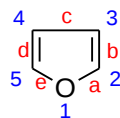
პიროლო[2,3-*b*]პირიდინი

ასევე, თუ ციკლები ერთნაირი ზომისაა, მაშინ ძირითად ციკლად მიჩნეულია ის ჰეტეროციკლი, რომელიც ბირთვში ჰეტეროატომების მეტ რაოდენობას შეიცავს:

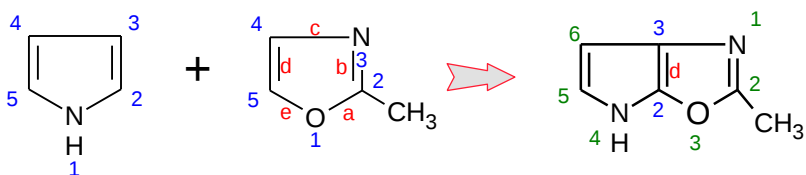


პირიდო[2,3-*d*]პირიმიდინი

კონდენსირებული ბირთვების “შეკავშირების” ადგილების განსაზღვრისათვის აღნიშნავენ კონდენსაციაში მონაწილე როგორც ძირითადი, ისე არამთავარი ციკლის კავშირებს (ბმებს). ამ დროს, მთავარ ჰეტეროციკლში კავშირები აღინიშნება ლათინური ანბანის ასოებით, პირველსა და მეორე ატომს შორის აღნიშნება სიმბოლოთი *a*, მეორე და მესამე ატომს შორის - *b*-თი და ა.შ.



არამთავარ ციკლებში კონდენსაციაში მონაწილე ბმის აღნიშვნა შეესაბამება იზოლირებული ბირთვის დანომრვას - ციფრების უმცირესი მნიშვნელობის გათვალისწინებით. ამგვარად, ქვემოთ მოყვანილი კონდენსირებული სისტემა დაინომრება შემდეგნაირად:



2-მეთილ-4*H*-პიროლო[2,3-*d*][1,3]ოქსაზოლი

სისტემის წარმოქმნაში მონაწილეობს ოქსაზოლის *d*-ბმა (ძირითადი ჰეტეროციკლი) და პიროლის (2,3)-ბმა, ხოლო კონდენსირებულ სისტემაში ჰეტეროატომისათვის შენარჩუნებულია უმცირესი დანომრვის პრინციპი (მწვანე ფერით მოცემული ნუმერაცია).

1.2. ჰეტეროარომატული სისტემების აღნაგობა

“ჰეტეროციკლური ნაერთების” განსაზღვრის კლასიკური ცნება ფორმალურად სწორია და შეესაბამება ორგანული ნაერთების კლასიფიკაციას, მაგრამ იგი სრულად არ ასახავს ჰეტეროციკლის მოლეკულაში ატომების ურთიერთკავშირს, რომელსაც უმეტეს შემთხვევაში მივყავართ თავისებური ქიმიური თვისებების წარმოქმნამდე. რამდენადაც ჰეტეროციკლის განსაზღვრაში აღინიშნება

ნაერთის ორი სტრუქტურული თავისებურება - ციკლისა და ჰეტეროატომისა - ამით უნდა აიხსნას მათი ურთიერთქმედების ხასიათიც.

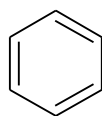
თეორიულმა და ექსპერიმენტულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა რომ, ჰეტეროციკლური ნაერთების ქიმიური ქცევის თავისებურება დამოკიდებულია ჰეტეროატომების (ან ჰეტეროატომის) გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილის და ციკლური სისტემის ელექტრონების ურთიერთქმედებაზე.

ყველა ნაერთი, რომელიც დღეისათვის მიეკუთვნება ჰეტეროციკლურ ნაერთებს, შეიძლება დაიყოს ნაჯერ, უჯერ და არომატულ ჰეტეროციკლებად. ნაჯერი ჰეტეროციკლების მაგალითებია ციკლური მარტივი ეთერები, ლაქტამები, ციკლური ანჰიდრიდები და სხვ. ასეთი ნაერთების ქიმიური თვისებები თითქმის არ განსხვავდება მათი ხაზოვანი ანალოგების ქიმიური თვისებებისაგან.

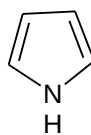
უჯერი ჰეტეროციკლები, მაგალითად, დიჰიდროფურანი, პიროლინები, პირაზოლინები, დიჰიდროპირანები – რამდენაღმე განსხვავდებიან თვისებებით ლიაჭაჭვიანი უჯერი ნაერთებისაგან. ასეთ ჰეტეროციკლურ ნაერთებში შეინიშნება ციკლში ორმაგი ბმისა და ჰეტეროატომის ურთიერთგავლენა მათი განლაგების შესაბამისად. რაც შეეხება არომატულ ჰეტეროციკლებს, მათი სახელწოდებაც გვიჩვენებს, რომ ეს ნაერთები ამა თუ იმ ხარისხით ხასიათდებიან არომატული თვისებებით, განსაკუთრებული ელექტრონული აღნაგობით. მათში ძლიერადაა გამოხატული ციკლური სტრუქტურის ელექტრონების და ჰეტეროატომის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილის ურთიერთქმედება.

ბენზოლში p-ელექტრონები ყველაზე მეტად არის დელოკალიზებული სხვა ორგანულ, მათ შორის ჰეტეროციკლურ ნაერთებთან შედარებით.

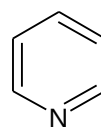
ჰეტეროციკლური ნაერთების უმეტესობა მათი ქიმიური ქცევისა და დადგენილი სტრუქტურის საფუძველზე მიაკუთვნეს არომატულ ჰეტეროციკლურ ნაერთებს. თითოეული ასეთი ჰეტეროციკლისათვის არსებობს ანალოგი არომატულ ნახშირწყალბადებში, სადაც ორმაგ ბმასთან ორი (ან ერთი) CH-ჯგუფი შეესაბამება ჰეტეროატომს. მაგალითად, აზოტის ატომს გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილით. ეს კარგად ჩანს ბენზოლის პიროლთან ან პირიდინთან შედარებისას:



ბენზოლი



პიროლი



პირიდინი

შეუღლებული π -ბმებით ციკლური მოლეკულის წარმოქმნის დროს ჰეტეროატომი სისტემას აძლევს ან მთლიანად გაუზიარებელი ელექტრონების წყვილს (ცვლის რა ამ დროს $=CH-CH=$ დაჯგუფებას - არომატული სისტემის წარმოქმნის პირობური ტიპი), ან აძლევს ერთ p-ელექტრონს, ცვლის რა sp^2 -მდგომარეობაში მყოფ ნახშირბადის ატომს $-CH=$ (არომატული სისტემის წარმოქმნის

პირიდინული ტიპი). ასე, მაგალითად, ბენზოლში ციკლური სტრუქტურა ყველა ორგანულ ნაერთზე მეტი ხარისხით შეიცავს ელექტრონების დელოკალიზაციას. ასეთი დელოკალიზაცია გამოწვეულია არა მხოლოდ ბენზოლის ციკლური ბუნებით. ბენზოლში ნახშირბადის ყველა ატომი ერთ სიბრტყეშია განლაგებული და sp^2 -ჰიბრიდიზაციის შედეგად სავალენტო კუთხეები ამ დროს განიცდიან დაჭიმულობას. ბენზოლის მოლეკულის ბრტყელი აღნაგობის გამო, ტოლი სავალენტო კუთხეების დროს, ბენზოლში ატომთა შორის მანძილიც ასევე ერთნაირია.

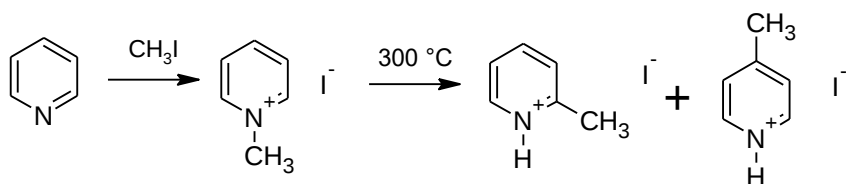
ჰეტეროციკლური
ნაერთები p-
ელექტრონების
დელოკალიზაციის
ხარისხით ჩამორჩებიან
შესაბამის
ნახშირწყალბადებს.

ბენზოლის მოლეკულის სიმეტრია ხელს უწყობს ელექტრონების დელოკალიზაციას, ხოლო ამ სიმეტრიის დარღვევა მოლეკულაში იწვევს ელექტრონების დელოკალიზაციის ხარისხის შემცირებას. ასეთი დარღვევა ხდება ნახშირბადის ატომის ჰეტეროატომით შეცვლის დროს. ეს გასაგებია, რადგანაც ჰეტეროატომის ატომის სავალენტო კუთხეების სიდიდე არ შეესაბამება ნახშირბადის ატომის სავალენტო კუთხეების სიდიდეს, ხოლო ატომებს შორის მანძილი ჰეტეროატომისა და ნახშირბადის ატომს შორის ტოლი არ არის ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილისა ბენზოლში. თუმცა ჰეტეროციკლში შემავალი აზოტის ატომის sp^2 -ჰიბრიდიზაციის დროს ბრტყელი აღნაგობა შენარჩუნებულია, მასში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება არათანაბარია, რაც იწვევს ბირთვში ელექტრონების დელოკალიზაციის შემცირებას.

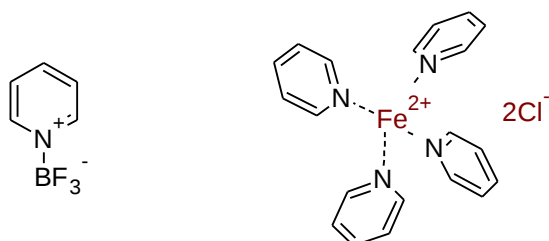
ამგვარად, არომატული ჰეტეროციკლური ნაერთები თავიანთი ციკლური ბუნების და შეუღლებული ბმების სისტემაში ჰეტეროატომის ერთი ან ორი ელექტრონის მონაწილეობის გამო, წარმოადგენენ π -ელექტრონების დელოკალიზაციის მაღალი ხარისხის მქონე ნაერთებს. მაგრამ მოლეკულაში როგორც π -ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების სიმეტრიულობის დაკარგვის, ასევე მოლეკულის გეომეტრიული აღნაგობის გამო, არომატული ჰეტეროციკლური ნაერთები π -ელექტრონების დელოკალიზაციის ხარისხში ჩამორჩებიან შესაბამის ნახშირწყალბადებს.

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე შეიძლება ითქვას, რომ თუ კარბოციკლური არომატული ნაერთებისათვის ძირითადად დამახასიათებელია ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები, ჰეტეროციკლური არომატული ნაერთებისათვის (ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებასთან დამოკიდებულებით), სრულიად არ არის გამორიცხული ბირთვში როგორც ელექტროფილური, ასევე ნუკლეოფილური სარეაქციო ცენტრების არსებობა, ე.ი. მათთვის შესაძლებელია როგორც ელექტროფილური, ისე ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები. თუ კარბოციკლური არომატული ნაერთების რეაქციებში, რომლებიც არ შეიცავენ ძლიერ პოლარულ ჩამნაცვლებებს, უპირატესი მნიშვნელობა აქვს მეზომერულ ეფექტს, არაჩანაცვლებული ჰეტეროციკლური ნაერთების რეაქციებში ერთნაირი ძალით შეიძლება გამოვლინდეს როგორც მეზომერული, ისე ინდუქციური ეფექტი. ამასთან, ინდუქციური ეფექტი

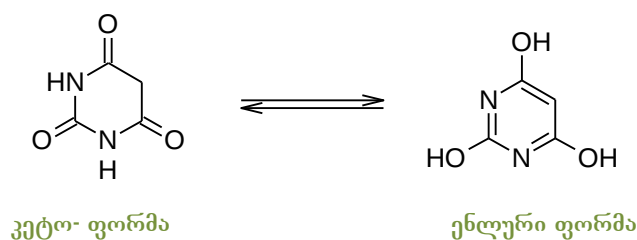
ვლინდება როგორც ჰეტეროატომის ირგვლივ მყოფ ატომებზე უშუალო გავლენის შედეგი. ასევე შეიძლება ითქვას, რომ კარბოციკლური ნაერთებისაგან განსხვავებით, დელიკალიზაციის ენერგიის შემცირებას და ელექტრონული სიმკვრივის არათანაბარ განაწილებას მიყვარათ ციკლის მდგრადობის შემცირებამდე, განსაკუთრებით ნუკლეოფილური რეაგენტების მოქმედების დროს. ჰეტეროციკლური ნაერთების რიგში გარკვეულ პირობებში ხშირად გვხვდება ბირთვის გახსნა და რეციკლიზაცია. ჰეტეროციკლური ნაერთების ზოგიერთი ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობაზე ასევე ძლიერ მოქმედებს ჰეტეროატომის ბუნებაც. აქედან გამომდინარე მთელი რიგი რეაქციები, რომლებიც არ ახასიათებს არომატულ ნახშირწყალბადებს, დამახასიათებელია ჰეტეროციკლური ნაერთებისათვის. ასეთ რეაქციებს მიეკუთვნება იოდიანი-N-მეთილპირიდინუმის მარილების მიღება პირიდინზე იოდიანი მეთილის მოქმედებით, რომელიც გაცხელებით განიცდის ლანდერბერგის გადაჯგუფებას:



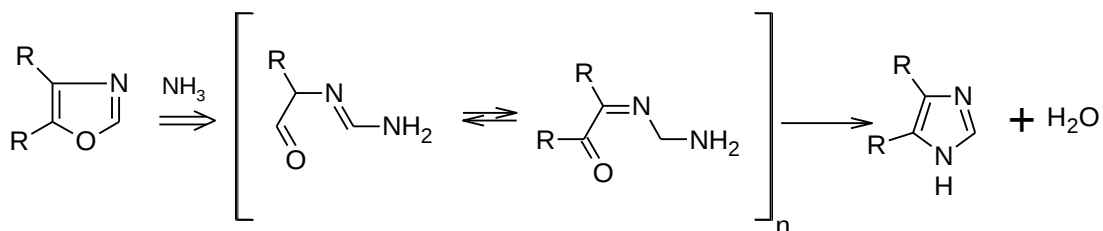
ასევე ჰეტეროციკლურ ნაერთებსა და ლუისის მჟავებს შორის, ან ჰეტეროციკლურ ნაერთებსა და მეტალთა შორის ხდება კომპლექსის წარმოქმნა:



ჰეტეროციკლურ ნაერთებში ძლიერ გავრცელებულია ტაუტომერული გარდაქმნები, მაგალითად, ჰეტეროციკლურ ნაერთს - ბარბიტურ მჟავას ახასიათებს ერთდროულად ტაუტომერიის ორი სახე - კეტო-ენოლური და ლაქტამ - ლაქტიმური:



ზოგიერთ ჰეტეროციკლში ხდება ციკლის გახსნა და შემდგომ რეციკლიზაცია, ამის მაგალითად გამოდგება იმიდაზოლის წარმოქმნა ოქსაზოლიდან:



თავი 2. **არომატული ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზის მეთოდები**

ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზის ფართოდ გამოყენებადი რეაქციები. რეაგენტების ტიპური კომბინაციები.

უკანასკნელი წლების განმავლობაში შემუშავებულ იქნა ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზის რამდენიმე ახალი მეთოდი, რომელთა მნიშვნელოვანი უმეტესობა დაკავშირებულია ციკლომთიერების და ელექტროციკლურ რეაქციებთან. რეაქციის ეს ორივე ტიპი შეიძლება გაერთიანდეს ზოგადი სახელწოდებით – “ჰეტეროციკლიზაცია”.

ციკლომთიერების რეაქცია ეწოდება ორი მოლეკულის შეერთებას ახალი ციკლის წარმოქმნით.

ციკლომთიერების რეაქციები ეწოდება ორი მოლეკულის შეერთებას ახალი ციკლის წარმოქმნით. ამ დროს მორეაგირე მოლეკულებიდან არ ხდება რომელიმე ფრაგმენტის მოხლეჩა და ამ ნაერთში არსებული σ - ბმების გახლეჩა, არამედ წარმოიქმნება ახალი ორი σ - ბმა იმ საწყისი ორმაგი (π) ბმიდან, რომელსაც აუცილებლად უნდა შეიცავდეს ერთ - ერთი მორეაგირე მოლეკულა მაინც. ციკლომთიერება არ არის დაკავშირებული მცირე მოლეკულების ან იონების ელიმინირებასთან.

ციკლომთიერების რეაქციებისაგან განსხვავებით ელექტროციკლური რეაქციები წარმოადგენენ შიგამოლეკულურ რეაქციებს და ამ რეაქციების საფუძველს წარმოადგენს არსებული π - ბმის გარდაქმნა σ - ბმად, რასაც მივყავართ ახალი ციკლური სისტემების წარმოქმნამდე.

ბუნებრივია, რომ ჰეტეროციკლების მიღების ორივე ზემოაღნიშნული მეთოდი - ციკლომთიერების და ელექტროციკლიზაციის დროს, საწყისი ნაერთები უნდა შეიცავდნენ ერთ ან რამდენიმე ჰეტეროატომს.

დღეისათვის, ციკლომთიერების რეაქციებისათვის შემუშავებულია რეაქციათა კლასიფიკაცია სხვადასხვა ნიშნის მიხედვით. ყველაზე ზოგადი კლასიფიკაცია ემყარება მორეაგირე მოლეკულებში ჰეტეროატომისა და ნახშირბადის ატომების რაოდენობას, მაგალითად, აღნიშვნა $[4+2]$ ციკლომთიერება გვიჩვენებს, რომ რეაქციაში მონაწილეობს მოლეკულა ოთხი ნახშირბადის ატომით (ან ჰეტეროატომებით) და მოლეკულა ორი ნახშირბადის ატომით (ან ჰეტეროატომებით). ორგანულ ქიმიაში ცნობილია $[1+2]$, $[1+3]$, $[2+4]$ და ა.შ. ციკლომთიერებები. ასეთი კლასიფიკაციის დროს ნახშირბადის ატომების რაოდენობა (და ჰეტეროატომისაც) ციკლურ პროდუქტებში ტოლია საწყის ნივთიერებაში არსებული ატომების ჯამისა. მაგალითად, $[4+2]$ - ციკლომთიერებას მივყავართ ექვსწევრიანი ციკლის წარმოქმნამდე.

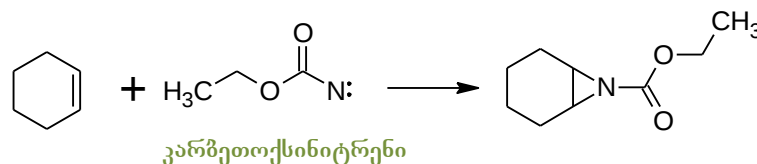
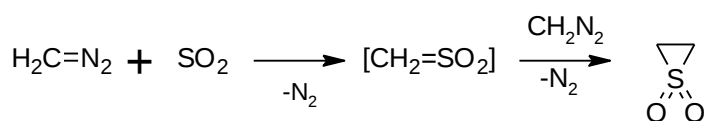
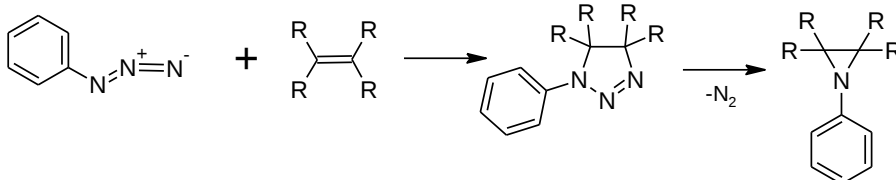
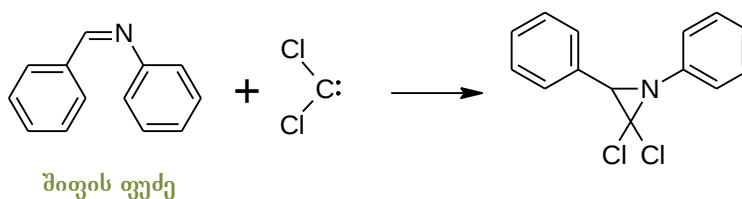
ციკლომიერთების რეაქციები შეიძლება დავყოთ რეაქციებად, სადაც მონაწილეობს პოლარული და დიპოლარული მოლეკულები და რეაქციებად არაპოლარული მოლეკულების მონაწილეობით. პირველ ტიპს მიეკუთვნება პოლარული და დიპოლარული ციკლომიერთების რეაქციები, რომლებიც ძირითადად გამოიყენებიან სხვადასხვა ჰეტეროციკლების მისაღებად. ამ მიმართულებით ყველაზე კარგადაა შესწავლილი $[2+1]$, $[3+2]$ და $[4+2]$ ციკლომიერთებები.

$[2+1] \rightarrow 3$ ციკლომიერთებები პირველ რიგში გამოიყენებიან სამწევრიანი ჰეტეროციკლების მისაღებად, რომლის ფორმალური სქემა ასეთია:

$[2+1] \rightarrow 3$
ციკლომიერთების
რეაქცია



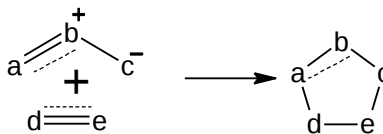
სადაც c არის ელექტრონოდეფიციტური ნაწილაკი: უჯერი ნაერთი - კარბენი, ან ნიტრენი, ხოლო ab - იმინები, აზონატები, შიფის ფუძეები, კარბონილური და თიოკარბონილური ნაერთები, სულფენები, ალკენები და ალკინები. მაგალითად:



$[3+2] \rightarrow 5$
ციკლომიერთების
რეაქცია

$[3+2] \rightarrow 5$ დიპოლარული ციკლომიერთება. ეს რეაქცია ცნობილია 1,3-ციკლომიერთების სახელით და ისეთივე მნიშვნელობა აქვს ჰეტეროციკლებისათვის, როგორც დილს - ალდერის რეაქციებს

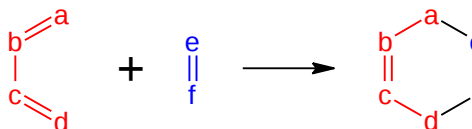
კარბოციკლური ნაერთებისათვის. [3+2]ციკლომიერთება განსაკუთრებით ხშირად გამოიყენება ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლების მისაღებად, ქვემოთ მოყვანილი სქემის მიხედვით:



სადაც ფორმალურად დიპოლური მოლეკულა $a - b - c$ (1,3-დიპოლი) უერთდება ალკენებს, ალკინებს, შიფის ფუძეებს, აზონაერთებს, ნიტრილებს, კარბონილურ ჯგუფებს ($d=e$ დიპოლაროვილს).

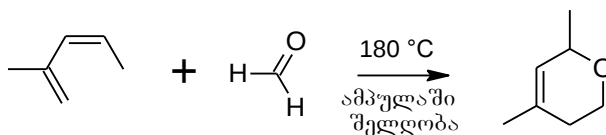
[4+2]→6
ციკლომიერთების
რეაქცია

[4+2]→6 - დილს - ალდერის რეაქციები (დიენური სინთეზი) მდგომარეობს დიენოფილის მიერთებაში 1,3-დიენტან, შემდეგი სქემის მიხედვით:

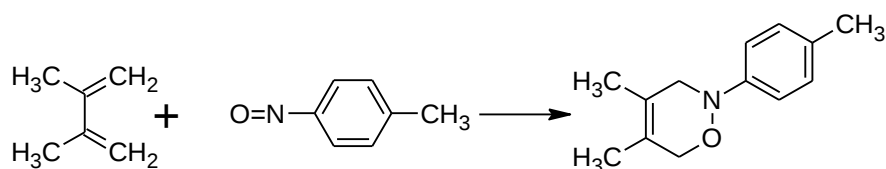


სადაც დიპოლარული, პოლარული, ან არაპოლარული ჰეტეროციკლების შემცველი ნაერთი $a=b-c=d$, უერთდება $f=e$ უჯერი ნაერთის მოლეკულას 1,4-მდგომარეობაში და რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ექვსწევრიანი ციკლური ნაერთი. მოცემული რეაქციები ჩვეულებრივ მიმდინარეობს რბილ პირობებში და ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლები მიიღება კარგი გამოსავლიანობით. თუ დიენოფილი მოლეკულის უჯერ ნაწილში შეიცავს ჰეტეროატომს, წარმოიქმნება სხვადასხვა ჰეტეროციკლური ნაერთები. დიენოფილის მოლეკულაში ასეთ ჰეტეროატომებს, რომლებიც შედიან დილს - ალდერის რეაქციაში, წარმოადგენენ კარბონილური ნაერთები, ნიტროზო-, იმინო - და ნიტრილური ჯგუფები, აგრეთვე აზოდიკარბონმჟავების ესტერების იზოფუნქციები. მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ შემდეგი რეაქციები:

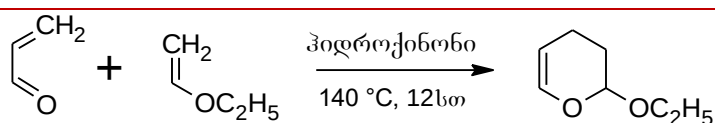
1.



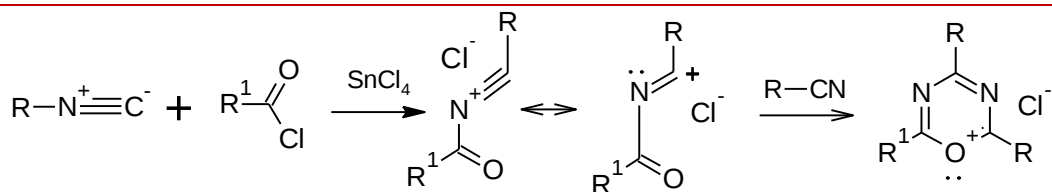
2.



ამ ტიპის რეაქციებში წარმატებით იყენებენ α, β - უჯერ კარბონილურ ნაერთებს:

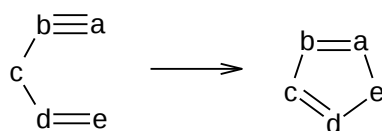


1,4-პოლარული ციკლომიერთების ბევრი რეაქცია განსაკუთრებით ადვილად მიმდინარეობს ლუისის მუყავების მოქმედებით:

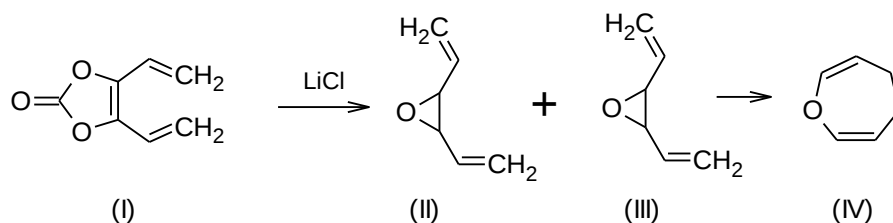


ელექტროციკლური
რეაქციები
(სავალენტო ბმების
იზომერიზაცია).

ელექტროციკლური რეაქციები (სავალენტო ბმების იზომერიზაცია). უკანასკნელ წლებში შემუშავებულ იქნა იზომერიზაციის რეაქციების მთელი რიგი, რომლებიც ფორმალურად განსხვავდებიან ჩვეულებრივი მოლეკულური გადაჯგუფებისაგან. ამ რეაქციებისათვის არ არის დამახასიათებელი რომელიმე ატომის, ან ატომთა ჯგუფის მიგრაცია, აქ მხოლოდ იცვლება σ და π - ელექტრონების გადანაწილება თვით მოლეკულის სტრუქტურაში, რასაც თან სდევს ატომებს შორის მანძილების და სავალენტო კუთხეების ცვლილება. ასეთი რეაქციები ცნობილია სავალენტო ბმების იზომერიზაციის სახელწოდებით. პირველად, ასეთი ტიპის რეაქცია აღმოჩენილი და დაწვრილებით შესწავლილი იქნა იმ სისტემებზე, რომლებიც მთლიანად ნახშირბადის ატომებისაგან შედგება. დღეისათვის ამ პრინციპმა გამოყენება ჰპოვა ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზისათვის. ამ ტიპის ციკლიზაცია სქემატურად შეიძლება ასე გამოვსახოთ:

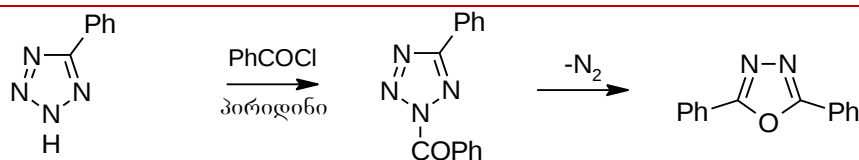


სავალენტო ბმების იზომერიზაციის მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ (1) ნაერთის პიროლიზი კატალიზატორ ლითიუმის ქლორიდის თანაობისას, რომლის შედეგადაც მიიღება ტრანს - (II) და ცის - დივინილეთილენოქსიდები (III), ცის - იზომერი არამდგრადია და გადაჯგუფდება შესაბამის სავალენტო იზომერში (IV):



(II) ნაერთის მდგრადობა იმით აიხსნება, რომ ვინილური ჯგუფის ორივე ბოლო სხვადასხვა სიბრტყეში მდებარეობს. სავალენტო ბმების იზომერიზაციის ერთ - ერთი მნიშვნელოვანი პირობაა - იზომერიზაციაში მონაწილე ატომების პარალელურ სიბრტყეში განლაგება. ეს იმისთვისაა აუცილებელი, რომ მიღწეულ იქნას ბმის სიდიდეების და კუთხეების ხელსაყრელი განლაგება და აგრეთვე ელექტრონული სიმკვრივის თანაბარი განაწილება.

ელექტროციკლური რეაქციების ერთ - ერთ მაგალითს აგრეთვე წარმოადგენს მოლეკულების 1,5-დიჰოლარული ციკლიზაცია. ამ მოლეკულების შედგენილობაში შედის ერთი, ან მეტი ჰეტეროატომი:

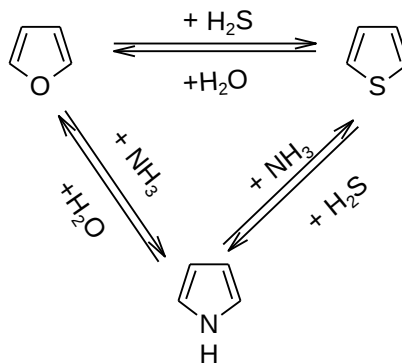


თავი 3. ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები ერთი ჰეტეროატომით ციკლში

3.1. ნედლეული. გავრცელება

უმნიშვნელოვანეს ჰეტეროციკლურ ნაერთებს ერთი ჰეტეროატომით ციკლში წარმოადგენს პიროლი (აზოტის შემცველი), ფურანი (ჟანგბადის შემცველი), თიოფენი (გოგირდის შემცველი). ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლების უმეტესობა წარმოადგენს არომატულ ჰეტეროციკლებს, ისინი თვისებებით ემსგავსებიან ბენზოლს. ამ ნაერთების, ისევე როგორც სხვა ჰეტეროციკლების არომატული ხასიათი იმითაა გამოწვეული, რომ მათში ხდება ექვსი ელექტრონის შეუღლება: არომატული ნაერთებისაგან განსხვავებით, სადაც თითოეული ნახშირბადის ატომი ერთი p-ელექტრონით წარმოქმნის π -სექსტეტს, ხუთწევრიან ჰეტეროციკლებში ნახშირბადის ატომები π -ელექტრონული სისტემის წარმოქმნაში მონაწილეობენ ოთხი p-ელექტრონით, ხოლო ორი თავისუფალი p-ელექტრონით π -სექსტეტის წარმოქმნაში მონაწილეობას იღებს ჰეტეროატომი.

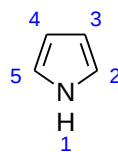
დიდი ხნის განმავლობაში ითვლებოდა, რომ ეს ჰეტეროციკლები, რომლებიც საკმაოდ მდგრადობით ხასიათდებიან, ერთმანეთში გადადიან მხოლოდ რთული, თანმიმდევრული რეაქციების გზით. ი.იურევა უჩვენა, რომ პიროლი, ფურანი და თიოფენი ერთმანეთში საკმაოდ ადვილად გადადიან, თუ მათ ორთქლს გავაცხელებთ $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე წყლის, ან გოგირდწყალბადის ორთქლში, ან ამიაკთან კატალიზატორის - Al_2O_3 თანაობისას:



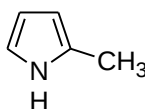
ბირთვის სტაბილურობა და განსაზღვრულ რეაქციებში მათი მონაწილეობა საკმაოდ ფართო ზღვრებში მერყეობს და გარკვეულ წილად დამოკიდებულია ციკლში ჰეტეროატომის ბუნებაზე, აგრეთვე ციკლში არსებულ ჩამნაცვლებლებზე. ამ ნაერთებმა უკანასკნელ წლებში დიდი გამოყენება პოვნა.

3.2. პიროლი და მისი წარმოებულები

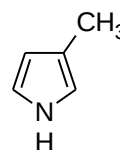
პიროლი წარმოადგენს ხუთწევრიან ჰეტეროციკლს, რომელიც შეიცავს აზოტის ერთ ატომს:



მონო ჩანაცვლებულ პიროლს ორი იზომერი აქვს: α , α' (2,5-მდგომარეობა) და β , β' (3,4-მდგომარეობა).



α -მეთილპიროლი



β -მეთილპიროლი

პიროლი წარმოადგენს უფერო სითხეს, ჰაერზე იუანგება. მისი დუღილის ტემპერატურაა 130°C . წყალში ცუდად იხსნება, კარგად იხსნება სპირტსა და ეთერში. პიროლის სუნი ჰგავს ქლოროფორმის სუნს.

მარილმუავით დასველებული ფიჭვის კვარი პიროლის ორთქლით წითლად იფერება. ამ რეაქციის გამო ეწოდა მას პიროლი (pyrrol - წითელი ზეთი).

პიროლს აქვს ორი ტაუტომერული ფორმა:

პიროლის
ტაუტომერები

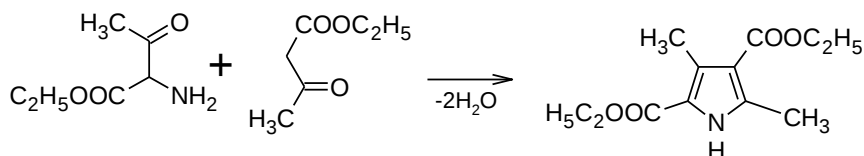


3.2.A. მიღება

პიროლს ღებულობენ უცხიმო ძვლების მშრალი გამოხდით. მისი მიღების ყველაზე ძველი და ზოგადი მეთოდია პაალ-კნორის მეთოდი, რომელიც ეყრდნობა α -ამინოკეტონების, ან α -ამინო- β -კეტომჟავების ესტერების კონდენსაციას ისეთ ნაერთებთან, რომლებიც შეიცავენ აქტიურ α -მეთილენურ ჯგუფს.

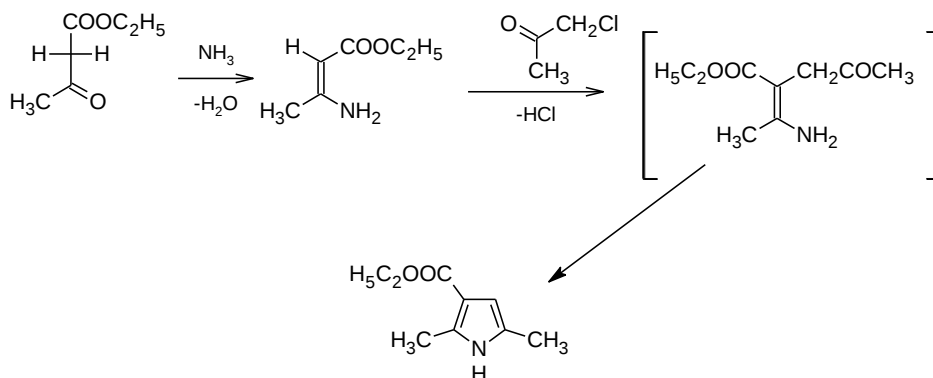
მაგალითად, α -ამინოაცეტოქმარმჟავაესტერის კონდენსაციით აცეტოქმარმჟავაესტერთან, ადვილად მიიღება 2,4-დიმეთილ-3,5-დიკარბონმჟავის დიეთილის ესტერი:

პაალ - კნორის
მეთოდი

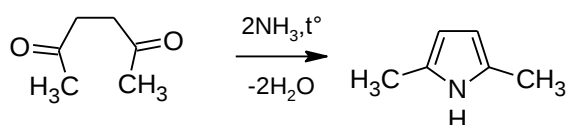


განჩის მიხედვით სანყის ნაერთად აღებულია α -ჰალოგენკეტონი, ან α -ჰალოგენალდეჰიდი, β -კეტოეთერები, ან β -დიკეტონები და ამიაკი:

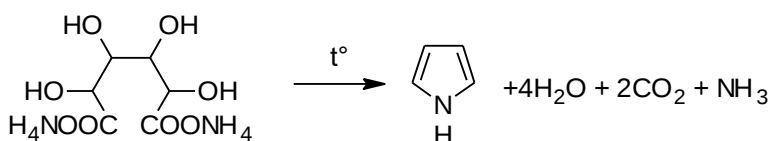
განჩის მეთოდი



პიროლის ნაწარმები ასევე მიიღება 1,4-დიკეტონების გაცხელებით ამიაკის არეში:



პიროლის მიღების მარტივ მეთოდს წარმოადგენს ლორწომჟავის ამონიუმის მარილის მშრალი გამოხდა:

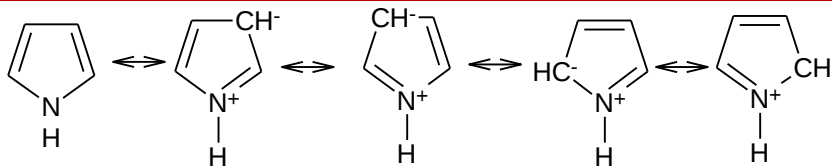


3.2.B. პიროლის ელემენტარული სტრუქტურა

4 π - ელექტრონი, რომელსაც იძლევა ორი ორმაგი ბმა და აზოტის ატომის ერთი წყვილი ელექტრონი, წარმოქმნის π - სექსტეტს, რომელიც მთელ რიგ რეაქციებში განსაზღვრავს პიროლის მოლეკულის არომატულ თვისებებს. პიროლის ბირთვში ყველა ნახშირბადის ატომი და აზოტის ატომიც, იმყოფება sp^2 - ჰიბრიდიზაციაში, კუთხე

120°-ია. აზოტის ორი p - ორბიტალი წარმოქმნის σ - ბმას ბირთვში, ხოლო მესამე p - ორბიტალი კი, σ - ბმას წყალბადთან, ხოლო მისი თავისუფალი წყვილი ელექტრონი, ნახშირბად - ნახშირბადის ორმაგ ბმასთან ერთად, წარმოქმნის π - სექსტეტს. პიროლის სტრუქტურას აქვს დინამიური ხასიათი, რომელიც შემდეგი რეზონანსული ფორმებით გამოისახება:

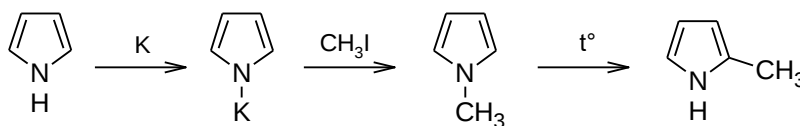
პიროლის
ტაუტომერები



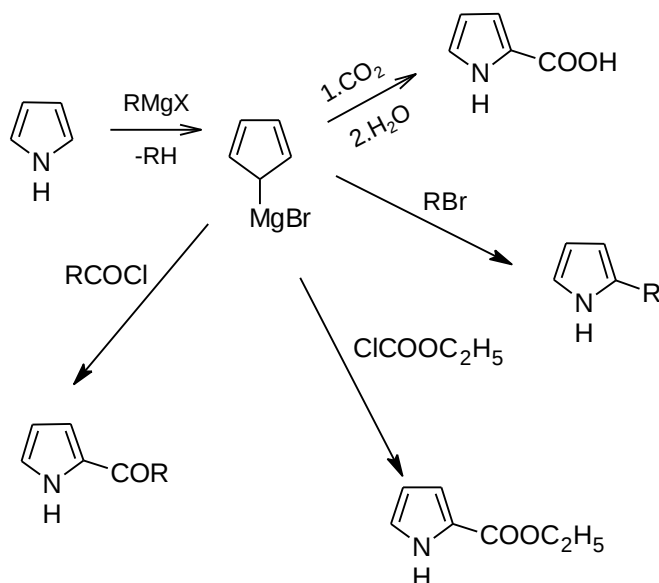
პიროლის ეს ფორმები ასახავენ პიროლის ციკლში ელექტრონული სიმკვრივის ლაბილობას, გარკვეული დიპოლური მომენტის არსებობას, რომელიც მიმართულია აზოტის ატომიდან ბირთვისაკენ და ასევე უჩვენებენ ელექტროფილური ჩანაცვლების სავარაუდო ცენტრებს.

3.2.C. პიროლისა ჟიმშიური თვისებები

პიროლი ამფოტერული ნაერთია, თუმცა წყალბადის იონების დიდი კონცენტრაციის დროს იგი ამჟღავნებს ფუძე თვისებებს ($pK_a \sim 0.27$). გარდა ამისა, წარმოქმნილი პიროლიუმის კათიონის არამდგრადობის გამო, მჟავა არეში მიმდინარეობს პიროლის პოლიმერიზაცია, რასაც გარეგნულად ადასტურებს წითელი ფერის წარმოქმნა, რომელიც არც ტუტეში და არც მჟავაში არ იხსნება. პოლიმერიზაციის რეაქციას წინ უსწრებს პიროლის პროტონირება, რაც მასში არომატული თვისებების გაქრობას იწვევს და წარმოიქმნება დიენური სისტემა. პიროლი აგრეთვე წარმოადგენს სუსტ მჟავას ($pK_a \sim 16.5$). იგი უფრო სუსტია, ვიდრე მეთილის სპირტი, მაგრამ არც ისე სუსტი, როგორც ანილინი. მეტალურ კალიუმთან, ან KOH-თან 130°C-ზე წარმოიქმნება კალიუმის პიროლატი, ხოლო მისი ურთიერთქმედებით ნატრიუმის ამიდთან, თხევად ამიაკში - მიიღება ნატრიუმის პიროლატი. ორივე შემთხვევაში ჩანაცვლება აზოტის ატომთან მყოფი წყალბადი, ანუ პირველ მდგომარეობაში, შემდგომ კი ჰალოგენალკილებთან ურთიერთქმედებით მიიღება 1-ალკილ- ან 1-აცილპიროლი, რომლებიც გაცხელებით გადადიან 2-ჩანაცვლებულ პიროლში:



მაგნიუმორგანულ ნაერთებთან პიროლი წარმოქმნის გრინიარის რეაქტივს, რომელსაც ასევე აქვს იონური ხასიათი. ამ ნაერთზე შემდგომ RBr - ით, CO_2 -ით (და შემდგომ წყლით), RCOCl - ით და სხვათა მოქმედებით, მიიღება 2-ჩანაცვლებული პიროლი:

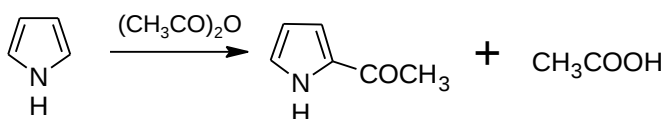


პიროლში ელექტროფილური ჩანაცვლება შეიძლება წარიმართოს როგორც α , ისე β -მდგომარეობაში.

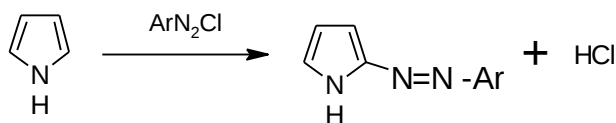
პიროლისათვის, როგორც არომატული ნაერთისათვის, დამახასიათებელია ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები, რომლებიც მიმდინარეობს, როგორც მჟავა, ისე ფუძე კატალიზის დროს.

ელექტროფილური ჩანაცვლება შეიძლება მოხდეს როგორც α -, ისე β -მდგომარეობაში, მაგრამ როგორც ცნობილია უპირატესად მიდის α -მდგომარეობაში, რადგანაც α -ნახშირბადატომები, β -თან შედარებით ატარებენ უფრო მეტ ელექტრულ მუხტს პეტეროატომთან უშუალო მეზობლობის გამო, რადგანაც α -მდგომარეობაში ნახშირბადზე მეტი ელექტროუარყოფითობაა, ვიდრე β -მდგომარეობის C ატომზე. ე.ი. დარღვეულია ელექტრონული სიმკვრივის თანაბარი განაწილება, ბენზოლთან შედარებით.

პიროლის რიგში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს აცილირების და ალკილირების რეაქციებს. აცილირება წარიმართება ძალიან ადვილად, კატალიზატორის გარეშეც კი:

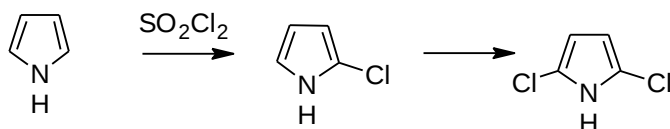


კარგადაა ცნობილი პიროლის აზოშეუღლების რეაქციები დიაზონიუმის მარილებთან:

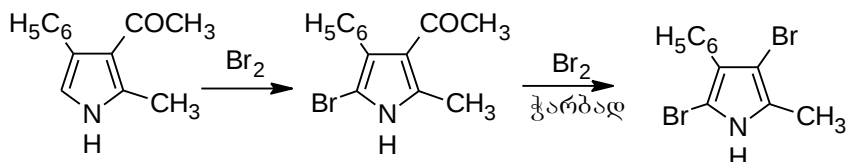


ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში აღსანიშნავია პიროლის ალკილირების რეაქციები. პიროლის ალკილირების ჩვეულებრივი მეთოდია ნატრიუმის ან კალიუმის პიროლატების ალკილირება. ჩანაცვლების მიმართულება განისაზღვრება გამსხნელის ბუნებით. პოლარულ გამსხნელში (სადაც იზრდება პიროლატების დისოციაციის ხარისხი და შესაბამისად იზრდება პიროლის ანიონების კონცენტრაცია), შესაძლებელია ალკილირება აზოტის ატომზე, ხოლო არაპოლარული გამსხნელი ხელს უწყობს შუალედი კომპლექსის - მეტალ-ნახშირბადატომპალოგენიდის წარმოქმნას, შემდგომი ალკილირებით α -ნახშირბადატომზე. ჩანაცვლების მიმართულებას ასევე განსაზღვრავს მეტალის ბუნება (ალკილირება აზოტზე იზრდება Li, Na, K - რიგში), ტემპერატურა (მაღალი ტემპერატურა ზრდის ალკილირების ხარისხს ნახშირბადადზე).

პიროლის ელექტროფილური ჩანაცვლების შემდეგი რეაქცია - ჰალოგენირება - ხდება ქლორიანი სულფურილით, ბრომით, ტრი-იოდით - იონით (I₂ - KI-ის, ან NaOH-ის ხსნარში) პიროლისათვის ქლორირება, ბრომირება (Br₂ + CH₃COOH) და იოდირება მიმდინარეობს ძალიან ადვილად და სხირად მიიღება ტეტრაჰალოგენპიროლი:



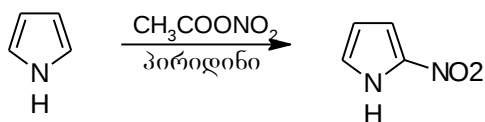
ბრომირება იმდენად ინტენსიურად მიმდინარეობს, რომ პიროლში არსებული აცეტილის ჯგუფიც კი შეიძლება ჩანაცვლდეს ბრომით:



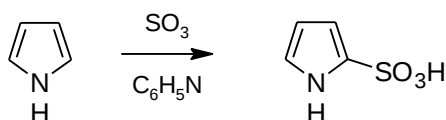
მრავალჰალოგენწარმოებულები ნაკლებად მდგრადი ნაერთებია და ისინი ადვილად იშლებიან, მაგრამ ტეტრაიოდპიროლი -

მდგრადი, კრისტალური ნაერთია (ყვითელი ფერის) და იშლება მხოლოდ 140°C-ზე გაცხელებით.

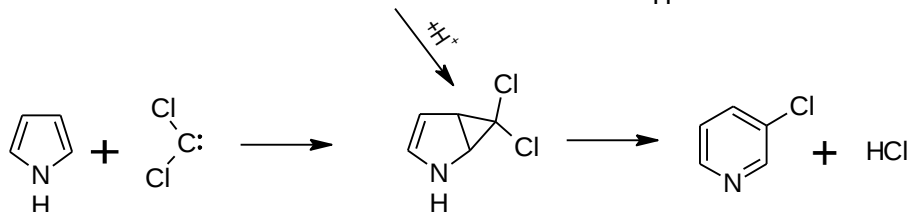
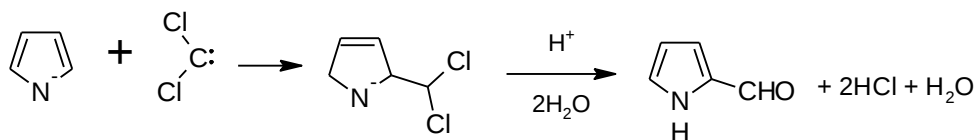
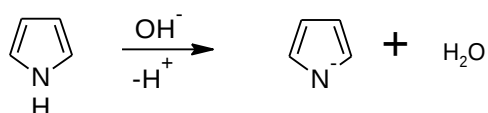
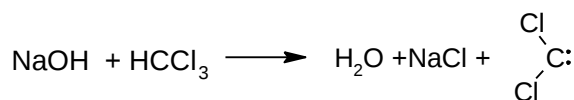
ნიტრირება პიროლში ჩვეულებრივ მიმდინარეობს გაფისვით და გამოსავალი ძალიან დაბალია. პიროლის ნიტრირება არ ხდება უშუალოდ აზოტმუავით, არამედ ხდება აცეტილნიტრატით, პირიდინის არეში:



სულფირება ხორციელდება პირიდინსულფოტრიოქსიდის საშუალებით და წარმოიქმნება მონო - და დისულფომუჟავების ნაწარმები:

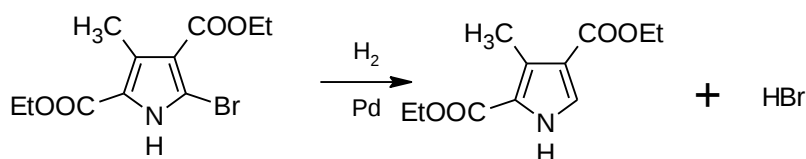


ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებს მიეკუთვნება აგრეთვე პიროლის ბირთვში ალდეჰიდის ჯგუფის შეყვანა. პიროლალდეჰიდის მიღების მეთოდი ეყრდნობა რეიმერ-თიშანის რეაქციას. ამ დროს გამოსავალი არ არის მაღალი. რეაქცია მიდის ორი მიმართულებით და ორივე შემთხვევაში რეაქციის მექანიზმი დაკავშირებულია შუალედური დიქლორკარბენის წარმოქმნასთან:



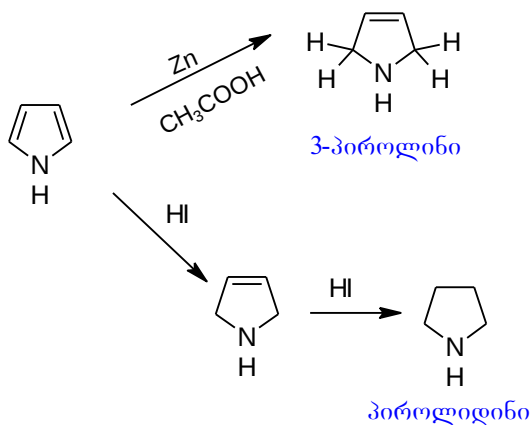
პიროლის ალკილწარმოებულები საკმაოდ გავრცელებულია. ისევე როგორც ბენზოლის ბირთვში, ალკილის ჯგუფები პიროლის ბირთვში ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფების არსებობისას, შეიძლება დაიჟანგოს კარბონილურ ჯგუფამდე, ხოლო მეთილის ჯგუფის წყალბადი ადვილად ჩაინაცვლება ჰალოგენით.

პიროლის ჰალოგენწარმოებულები ბენზოლის ჰალოგენწარმოებულების მსგავსად პასიურები არიან და არ შედიან ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებში. ამასთან, პიროლის ბირთვში ჰალოგენი ადვილად ჩაინაცვლება წყალბადით. მაგალითად, ტეტრაი-ოდპიროლი ადვილად აღდგება პიროლამდე თუთიისა და ტუტის მოქმედებით. ბრომის ატომი შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას წყალბადით ჰეტეროგენური კატალიზის პირობებში:

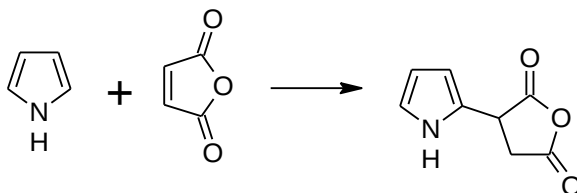


რეაქციები ციკლის გაფართოებით. ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლები გაცილებით უფრო ადვილად განიცდიან რეაქციებს ციკლის გაფართოებით, ვიდრე ეს ხდება არომატული რიგის ნაერთებში. ეს რეაქციები მიდის დიქლორკარბენის მოქმედებით.

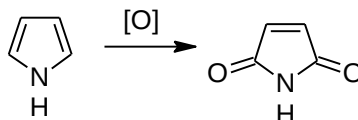
აღდგენა. პიროლის აღდგენა, როგორც წყალბადის ჰიდრირების პროცესი ძნელად მიმდინარეობს პიროლის ციკლის ორმაგ ბმაზე. პიროლი არ განიცდის აღდგენას მდულარე ეთილის სპირტისა და ნატრიუმის ურთიერთქმედებით, მაგრამ ცინკი ძმარმუავაში მას აღადგენს პიროლიდინამდე:



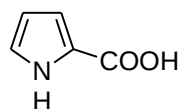
დიენური სინთეზი. რაც შეეხება დიენურ სინთეზს, ფურანისაგან განსხვავებით, პიროლი არ იძლევა ადუქტს მალეინანჰიდრიდთან. რეაქცია მიმდინარეობს ანომალურად, პიროლის არომატული ციკლის შენარჩუნებით და მიიღებ 2-პიროლქარვამუავის ანჰიდრიდი:



ჟანგვა. იმ პირობებში, როდესაც არ იხსნება ციკლი, პიროლი იჟანგება მალეინმჟავას იმიდამდე (ნეიტრალურ ან სუსტ ტუტე არეში):

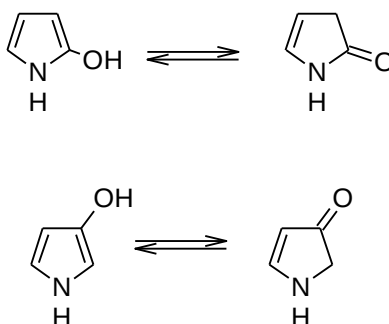


პიროლის კარბოქსილური წანმოებულები - პიროლ - 2-კარბონმჟავა შეიძლება მივიღოთ პიროლზე CO₂-ის მოქმედებით, K₂CO₃-ის თანაობისას, გაცხელებით ეს ნაერთი ადვილად განიცდის დეკარბოქსილირებას 200°C-ზე.

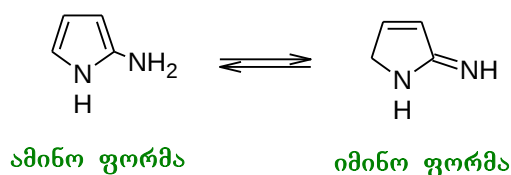


პიროლ-2-კარბონმჟავა

პიროლის ჰიდროქსილნაწარმები პრაქტიკულად არსებობენ მხოლოდ კარბონილური ფორმით:



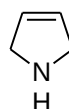
პიროლის ამინონაერთები არამდგრადი ნაერთებია. ისინი არსებობენ ორი ტაუტომერული ფორმით - ამინო- და იმინოფორმით:



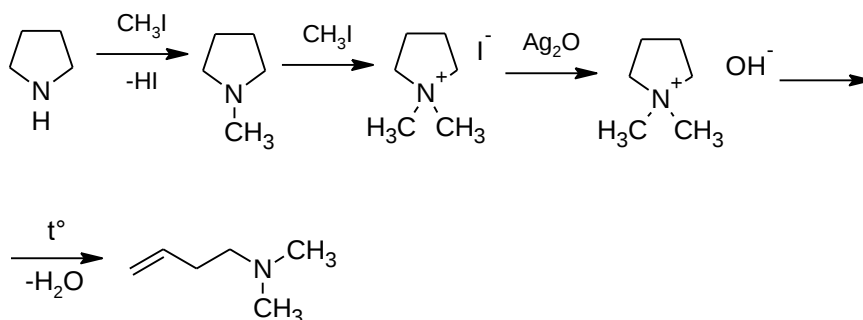
პრაქტიკულად წონასწორობა თითქმის მთლიანად მარცხნივად გადახრილი.

3.3. პიროლინი და პიროლიდინები

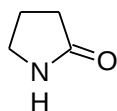
პიროლინი (დიჰიდროპიროლი) წარმოადგენს საკმაოდ ძლიერ ფუძეს, რომელიც მჟავების უმეტესობასთან წარმოქმნის მარილებს. ისინი ადვილად არომატიზირდებიან და ზოგჯერ განიცდიან დისპროპორციონირების რეაქციას:



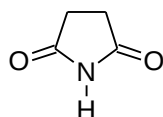
პიროლიდინები (ტეტრაჰიდროპიროლი) ასევე ძლიერ ფუძეებს წარმოადგენენ და იქცევიან ისე, როგორც მეორეული ალიფატური ამინები. პიროლიდინის ბირთვი საკმაოდ გავრცელებულია ბუნებაში. იგი განიცდის ჰოფმანის სრული მეთილირების რეაქციას:



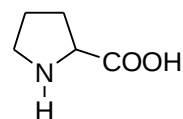
პიროლიდინის ნაწარმებია ბუტიროლლაქტამი, ანუ α-პიროლიდონი, სუცინიმინი, პროლინი (პიროლიდინ - α- კარბონმჟავა):



α- პიროლიდონი

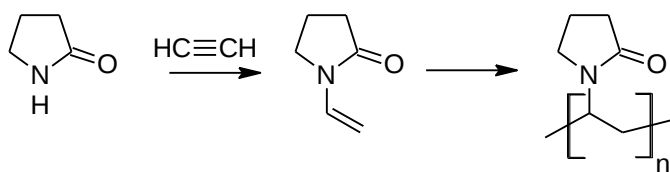


სუქცინიმიდი

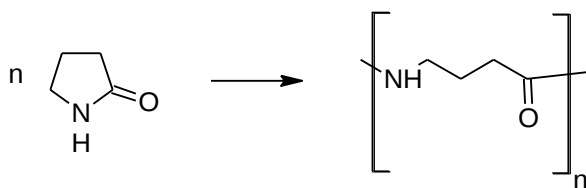


პროლინი

პიროლიდონი აცეტილენთან (ტუტე არე, წნევა), იძლევა ვინილპიროლიდონს, რომელიც პოლიმერიზირდება პოლივინილპიროლიდონის წარმოქმნით. იგი გამოიყენება სისხლის პლაზმის შემცვლელად (პერისტონი):

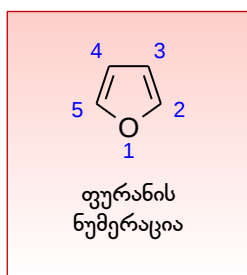


პიროლიდონი ფუძე კატალიზატორის თანაობისას გვაძლევს ხაზოვან პოლიმერს - "ნაილონ - 4,4":



ალკილირებული პიროლური ბირთვები წარმოადგენენ მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური პიგმენტების საფუძველს. მაგალითად, სისხლის პიგმენტი, მცენარეთა მწვანე ნაწილის პიგმენტი და ასევე ვიტამინ B12-ის პიგმენტი. პიროლი და ალკილპიროლები არიან ძვლის ცხიმში. ისინი წარმოიქმნებიან ძვლის ტვინის დაშლისას. ყველა ეს ვიტამინა შეიცავს 16 - წევრიან ციკლს - პორფირინის ბირთვს, ხოლო პროტოპორფირინი FeCl_3 -თან ტუტის ხსნარში იძლევა სისხლის პიგმენტს-ჰემს.

3.4. ფურანი და მისი წარმოებულები



ფურანი წარმოადგენს ხუთწევრიან არომატულ ციკლს, რომელიც ბირთვში შეიცავს ერთი უანგბადის ატომს:

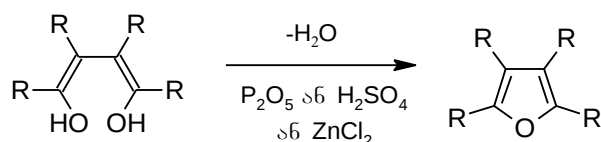


პიროლის მსგავსად, ფურანშიც 2,5-მდგომარეობა წარმოადგენს α, α' , ხოლო 3,4-მდგომარეობა კი - β, β' .

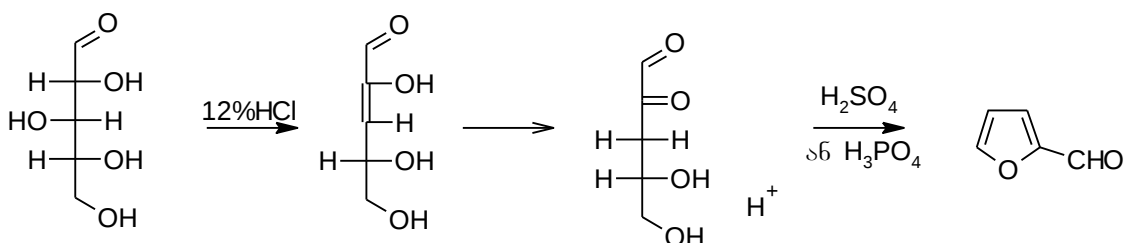
ფურანი წარმოადგენს უფერო სითხეს. იგი დუღს 32°C , აქვს ქლოროფორმის სუნი.

3.4.A. მიღება

ფურანი მიიღება 1,4-დიკარბონილური დიენური სისტემის ნაერთებისაგან, წყლის გამოყოფით:

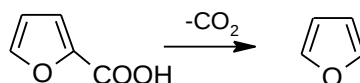


საწარმოო მეთოდით ფურანის მიღების საწყის პროდუქტს წარმოადგენს პენტოზები. პირველი პროდუქტი, რომელიც მიიღეს პენტოზიდან-ფურფუროლია:



შემდეგ კატალიზატორის თანაობისას ხდება დეკარბონილირება (თუთიის ქრომატი, Mn, Co - ის ოქსიდები) და მიიღება ფურანი.

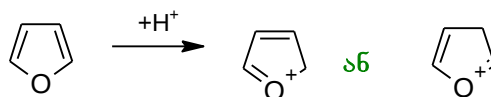
ასევე ადვილად ხდება პიროლორწომჟავის (2-ფურანკარბონმჟავა) დეკარბოქსილირება და მიიღება ფურანი:



საწარმოო მეთოდით ფურანის მიღების საწყის პროდუქტს წარმოადგენს პენტოზები.

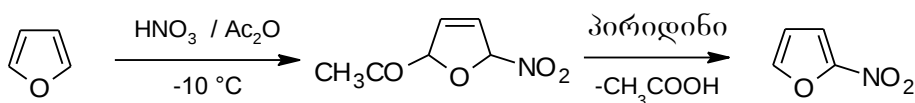
ფურანის მოლეკულა შეიცავს π -სექსტეტს. იგი წარმოადგენს არომატულ ციკლს. აქ უანგბადი იმყოფება sp^2 -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში. მიუხედავად არომატული ხასიათისა, ფურანს გააჩნია დიენური თვისებები.

ფურანი მჟავა არეში იერთებს პროტონს ნახშირბადის ატომზე და წარმოქმნის არამდგრად ციკლურ ოქსონიუმის იონს, რომელიც შემდეგ, ან თვითნებურად, ან ნუკლეოფილური რეაგენტის მოქმედებით, იხსნება საზოგადო დიენური ჯაჭვის წარმოქმნით:



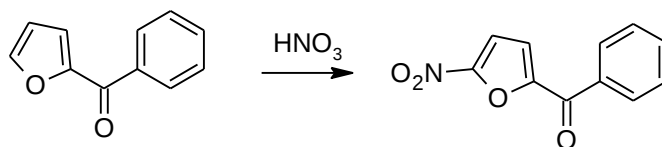
ფურანის რეაქციები შეიძლება ჯგუფებად დაიყოს, სადაც თითოეულში ვლინდება ფურანის განსაზღვრული თვისება. ამ ჰეტეროციკლის არომატულ თვისებას ასახავს ბირთვის ნახშირბადის ატომებზე ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქცია. ბენზოლის მსგავსად, ფურანი განიცდის ნიტრირების, სულფირების, ჰალოგენირების რეაქციას, თუმცა ბენზოლთან შედარებით ნაკლები არომატულობა და შედეგად, ბირთვის ნაკლები მდგრადობა ამ რეაქციების განსახორციელებლად მოითხოვს განსაკუთრებულ პირობებს. ნიტრირებისა და სულფირების რეაქციები ძლიერ მუშავა არეში მიმდინარეობს, რაც იწვევს ჰეტეროციკლის პროტონირებას ციკლის შემდგომი გახსნით და გაფისვით. იმისათვის, რომ ფურანში განხორციელდეს ელექტროფილური ჩანაცვლება, გამოიყენება ბირთვში ჩამნაცვლებლების გავლენა და რბილი ელექტროფილური რეაგენტების მოქმედება.

არაჩანაცვლებული ფურანის ნიტრირებისათვის გამოიყენება აცეტილნიტრატი (ძმარანჰიდრიდისა და აზოტმუავას ნარევი) პირიდიში, რომელიც აადვილებს ძმარმუავის მოხლეჩას α -ნიტრო- α' -აცეტილჰიდროფურანისაგან, ბირთვში ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფების არსებობის დროს:



ფურანი შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში უფრო რბილ პირობებში, ვიდრე ბენზოლი, მაგალითად:

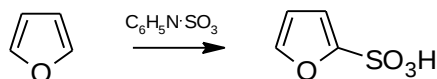
ელექტროფილურ ჩანაცვლების რეაქციებში ფურანი უფრო რბილ პირობებში შედის, ვიდრე ბენზოლი.



ამ რეაქციაში ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფის როლს ასრულებს კარბონილის ჯგუფი და როგორც ჩანს აქ ნიტრირდება მხოლოდ ფურანი.

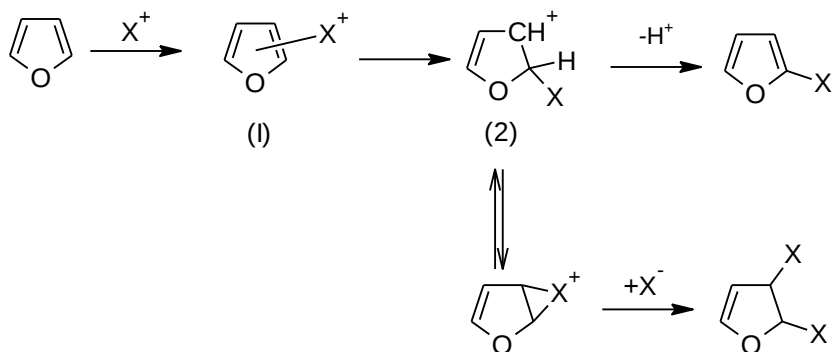
სულფირების რეაქციებში მასულფილირებელ აგენტად გამოიყენება პირიდინსულფოტრიოქსიდი, ხოლო თუ ფურანის ბირთვში არის ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფი, მაგალითად, -COOH, 2- ფურანკარბონმუავა სულფირებას განიცდის უშუალოდ

კონცენტრირებული გოგირდმჟავით და მიიღება 2-კარბონ-5-სულფომჟავა:

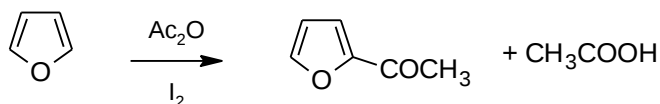


ჰალოგენირება ფურანის ბირთვში ძნელად მიმდინარეობს და მას ხშირად თან ახლავს გაფისვა. გამოწვევისია, როცა ჰალოგენირება ხდება დიოქსანდიბრომიდით. დღეისათვის დადგენილია, რომ ჰალოგენირება ხდება ან ელექტროფილური, ან რადიკალური ჩანაცვლების მექანიზმით. ამასთან, აღსანიშნავია, რომ ექსპერიმენტურად მათ შორის მკვეთრი ზღვარის გავლება არ არის შესაძლებელი.

განვიხილოთ ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმი. პირველ საფეხურზე წარმოიქმნება π -კომპლექსი (I) და ჰალოგენის კატიონის თავისუფალი ორბიტალი, შემდეგ π -კომპლექსი გადადის σ -კომპლექსში (II), რომელიც იძლევა ან ჰალოგენის მიერთების პროდუქტს, ან პროტონის მოხლეჩით, იძლევა ჰალოგენით ჩანაცვლების პროდუქტს:



ფუნანის აცლირება მიმდინარეობს ადვილად - ძმარანჰიდრიდით, იოდის ან HI - ის თანაობისას:

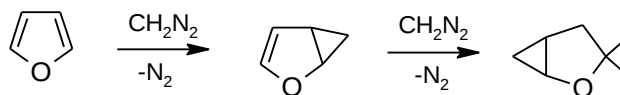


თუ ფურანში α -მდგომარეობა დაკავებულია, მაშინ აცილის ჯგუფი შედის β -მდგომარეობაში.

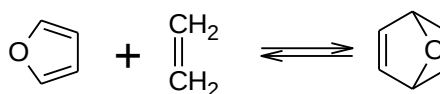
ფურანის პირდაპირი ალკილირება არ მიმდინარეობს, მაგრამ თუ ბირთვში არის ძლიერი, ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები, მაშინ შეიძლება მოვახდინოთ ალკილირება ფრიდელ -

კრაფტის მიხედვით. თუ მე-2 მდგომარეობაში არის ელექტრონო-აქცეპტორული ჯგუფი, მაშინ ჩანაცვლება ხდება მე-5 მდგომარეობაში.

ფურანის დიაზომეთანთან რეაქციაში სპილენძის მარილების თანაობისას, მიიღება 2-ოქსაბიციკლო[3,1,0]-3-ჰექსენი, ხოლო დიაზომეთანის სიჭარბის შემთხვევაში, მიიღება ორმაგი ადუქტი:

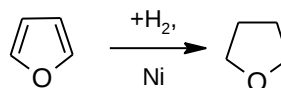


ფურანისათვის დამახასიათებელია დიენური სინთეზი ჩვეულებრივი სქემით:



ამ რეაქციაში აღსანიშნავია, რომ მიუხედავად ბირთვში არსებული არომატული სექსტეტისა, ფურანის ბირთვი ამჟღავნებს დიენურ თვისებას. ამაში დიდ როლს თამაშობს ჟანგბადის ატომის ელექტროუარყოფითობა, რომელიც ხელს უშლის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის გადაცემას ციკლურ, π -ელექტრონულ სისტემაში. რეაქცია შექცევადია. ფურანისა და მალეინანჰიდრიდის მაგალითზე დილს - ალდერის რეაქციის შესწავლამ, დიდი წვლილი შეიტანა ზოგადად დიენური სინთეზის დაფუძნებაში.

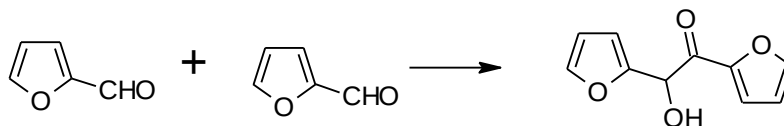
მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს ფურანის ჰიდრირებას რენის ნიკელის თანაობისას:



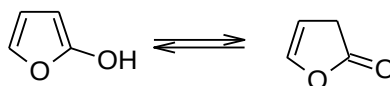
მისი ნაწილობრივი აღდგენის პროდუქტებია აგრეთვე 2,3-დიჰიდრო- და 2,5-დიჰიდროფურანი.

ფურანის უმნიშვნელოვანესი წარმოებელია ფურფუროლი, რომელიც თავისი ქიმიური ქცევით გვაგონებს ბენზალდეჰიდს. იგი უერთდება ჰიდროსულფიტს, იჟანგება პიროლორნომჟავამდე, აღდგება ფურფუროლის სპირტამდე. ფურფუროლი ასევე განიცდის კანიცაროს რეაქციას: აღდგენით იძლევა შესაბამის სპირტს, ხოლო დაჟანგვით - პიროლორნომჟავას. ფურანი აგრეთვე განიცდის ფურანულ კონდენსაციას:

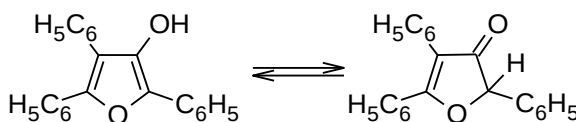
ფურფუროლი
ფურანის
უმნიშვნელოვანესი
წარმოებელია



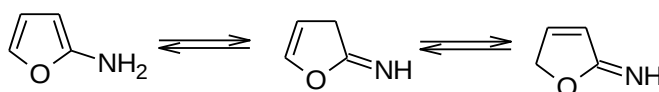
ფურანის ოქსი - და ამინონარმოებულები განიცდიან ტაუტომერულ გარდაქმნებს. ექსპერიმენტალურად დადასტურებულია, რომ 2-ოქსიფურანი არსებობს მხოლოდ კარბონილური ფორმით, ხოლო 3-ოქსიფურანი ელექტროაქცეპტორული



ჩამნაცვლებლების შემთხვევაში, არსებობს, როგორც კარბონილური, ისე ჰიდროქსილური ფორმით, რომლებიც ერთმანეთის მიმართ წონასწორობაში იმყოფებიან:

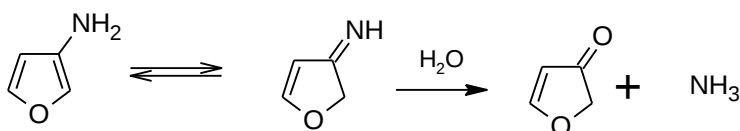


ამინონარმოებულებისათვის ასევე დამახასიათებელია ტაუტომერული გარდაქმნა ამინო - იმინური სახით:



თავისუფალი
ამინონარმოებულები
არამდგრადია და
სწრაფად იშლებიან

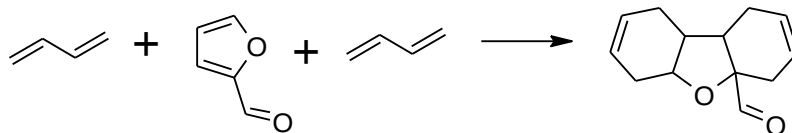
თავისუფალი ამინონარმოებულები არამდგრადია და სწრაფად იშლებიან:



3.4.B. ფურანის რიგის ჰეტეროციკლების პრაქტიკული მნიშვნელობა.

ფურანის რიგის ნაერთები ფართოდ გამოიყენება ნავთობგდამამუშავებელი და კვების მრეწველობის წარმოებაში. ფურფუროლი გამოიყენება საცხისი ზეთების გასაწმენდად და არომატული ტიპის მინარევების-ვიტამინ A-ს თევზის ღვიძლიდან ექსტრაქციის დროს და სხვ. ტჰფ წარმოადგენს ცელულოზის ესტერების, სინთეზური ფისების, სინთეზური კაუჩუკის და სხვ. კარგ გამხსნელს. იგი გამოიყენება პლასტიკატორად პლატმასის წარმოებაში, წარმოადგენს ძვირფას ნახევარპროდუქტს ნაილონისა და კაპრონის წარმოებაში.

ფურანული ნაერთების მალეინანჰიდრიდთან ან დივინილთან ზოგიერთი ადუქტი წარმოადგენს ძლიერ რეპლენტებს (მწერების, ბუზების საწინააღმდეგო საშუალებებს). განსაკუთრებით ეფექტურია რეპლენტი P-H, რომელიც მიიღება ფურფუროლზე ბუტადიენის მოქმედებით:



ფურანის ან სილვანის (α -მეთილფურანის) ადუქტი მალეინანჰიდრიდთან ხასიათდება დიფენოლიატის თვისებებით და იწვევს მაგალითად, უჯრედის ფოთლების ცვენას. ფურანის ვერცხლისწყლის და ბისულფიტური წარმოებულები, ამჟღავნებენ ფუნქციურ თვისებებს.

ფურანის ნიტრონაერთების მთელი სერია ხასიათდება ძლიერი ბაქტეროციდული თვისებებით. დიბენზოფურანის ზოგიერთ წარმოებულს ახასიათებს ანესტეზოლოგიური თვისებები.

3.5. თიოფენი და მისი წარმოებულები

თიოფენი წარმოადგენს ხუთწევრიან ჰეტეროციკლურ ნაერთს, რომელიც შეიცავს ერთი გოგირდის ატომს:



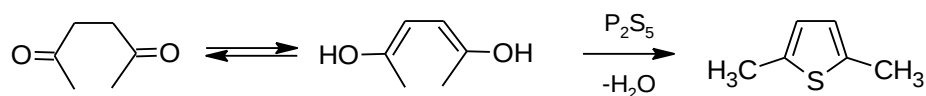
თიოფენში ნუმერაცია
იწყება გოგირდის
ატომიდან

2,5-მდგომარეობა წარმოადგენს α, α' -მდგომარეობას, ხოლო 3,4-არის β, β' - მდგომარეობა, შესაბამისად.

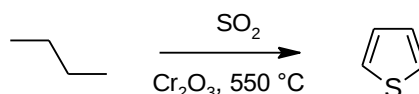
თიოფენს შეიცავს ქვანახშირის კუპრი, რომლის ფრაქციონირების დროს იგი ბენზოლთან ერთად გამოიყოფა (თიოფენი თავისი ფიზიკური და ქიმიური თვისებებით ძალიან ჰგავს ბენზოლს). პირველად თიოფენი კიდევაც აღმოჩენილ იქნა, როგორც ბენზოლის მინარევი, რომლისაგანაც იგი გამოყოფილ იქნა ძმარმუჟავა ვერცხლისწყლით, ამ უკანასკნელის შემდგომი დაშლითა მიიღეს თიოფენი. იგი წარმოადგენს უფერო სითხეს. დუღს 84°C . თიოფენის სუნი ძალიან წაგავს ბენზოლის სუნს.

3.5.A. მონეტები

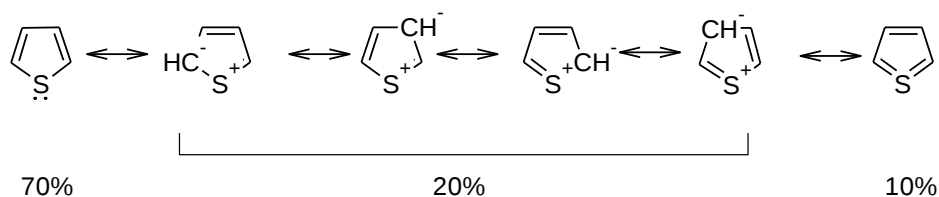
თიოფენი მიიღება 1,4-დიკარბონილნაერთების გაცხელებით P_2S_5 -
თან:



მისი მიღების საწარმოო მეთოდს წარმოადგენს ბუტანის (ან ბუტენის, ან ბუტადიენის) გატარება მილში SO_2 - ორთქლზე, 550°C - მილი შევსებულია Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , V_2O_5):



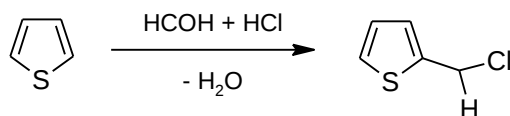
თიოფენის ელექტრონული სტრუქტურა ფურანისა და პიროლის მსგავსად ემყარება ელექტრონების არომატულ სექსტეტს, სადაც გოგირდი წყვილი ელექტრონით შედის ბირთვის π -სექსტეტში. გოგირდის ატომის ელექტროუარყოფითობის შემცირება ჟანგბადთან და აზოტან შედარებით იწვევს იმას, რომ წყვილი ელექტრონი ბირთვში უფრო დელოკალიზებულია და ამიტომ თიოფენის მოლეკულა ხასიათდება მეტი არომატულობით, ვიდრე ფურანი და პიროლი. იგი ყველაზე მეტად უახლოვდება ბენზოლს არომატული თვისებებით. თითოეული ატომი (4C და ერთი S) არის sp^2 -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში. კუთხე ტოლია 120° . მისი რეზონანსული სტრუქტურებია:



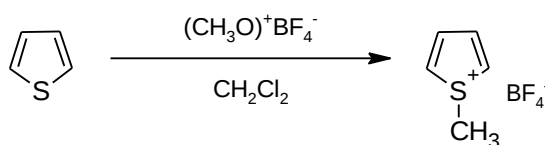
ეს სტრუქტურები საშუალებას იძლევა ავხსნათ, რატომ ხდება ელექტროფილური ჩანაცვლება თიოფენისათვის გაცილებით ადვილად, ვიდრე ბენზოლისათვის, და რომ თიოფენისათვის არ არის დამახასიათებელი ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები.

თიოფენის ქიმიური თვისებები. თიოფენს ახასიათებს არომატული თვისებები. იგი განიცდის ნიტრირებას, ჰალოგენირებას და სულფირებას-პიროლისა და ფურანის მსგავსად, მაგრამ ცოტათი უფრო მკაცრ პირობებში. თიოფენი სულფირდება უშუალოდ კონცენტრირებული გოგირდმჟავით და არა მხოლოდ

პირიდინსულფოტრიოქსიდით. მისთვის დამახასიათებელია ქლორმეთილირების რეაქცია ფორმალდეჰიდისა და HCl - ის ურთიერთქმედებით:

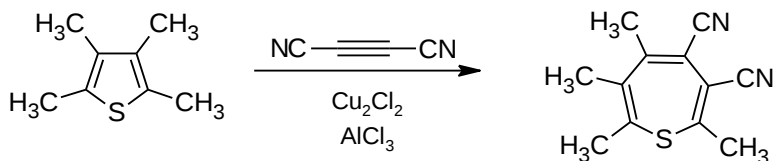


ფურანისა და პიროლისაგან განსხვავებით, თიოფენი განიცდის ალკილირებას ჰეტეროატომზე, წარმოქმნის რა მდგრად მარილებს და ინარჩუნებს არომატულ ხასიათს:



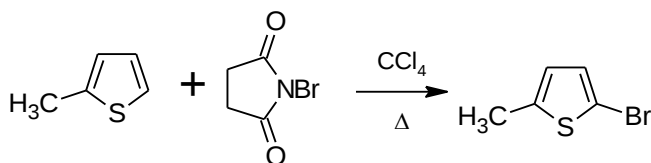
თიოფენს აგრეთვე ახასიათებს რეაქციები ციკლის გაზრდით:

თიოფენს აგრეთვე ახასიათებს რეაქციები ციკლის გაზრდით



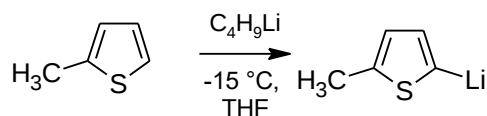
ტეტრაშეთილთიოფენი

2-ბრომთიოფენის მისაღებად ხელსაყრელ მეთოდს წარმოადგენს თიოფენის ურთიერთქმედება N-ბრომსუქცინიმიდთან (NBS), რომელიც წარმოადგენს რადიკალურ პროცესს:

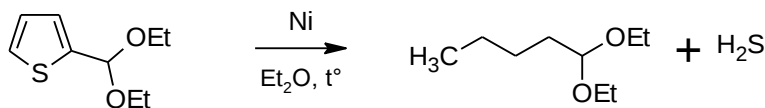


ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები თიოფენს არ ახასიათებს, მაგრამ მეტალირების რეაქცია ფურანში, თიოფენსა და პიროლში - ჰალოგენის შეცვლა მეტალით - შეიძლება განვიხილოთ, როგორც წყალბადის, ან ჰალოგენის ნუკლეოფილური ჩანაცვლება, შესაბამისად. ფურანის და თიოფენის

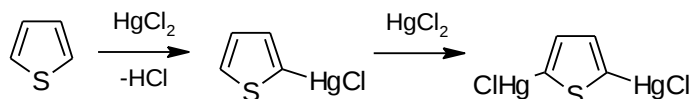
მეტალირება ხდება ამ ჰეტეროციკლების ნ.ბუტილითიუმით დამუშავების დროს, რის შედეგადაც მიიღება 2-ფურილლითიუმი, ან 2-თიენილლითიუმი, შესაბამისად:



როგორც უკვე აღინიშნა, პიროლთან და ფურანთან შედარებით თიოფენი მეტად არომატულია და იგი ყველაზე მდგრადია ციკლის გახსნის რეაქციების დროს. ამის მაგალითს წარმოადგენს რენეის ნიკელის საშუალებით მისი დესულფირების რეაქცია:



სამივე ხუთწევრიანი ციკლისათვის, მათ შორის თიოფენისათვის, დამახასიათებელია რეაქცია ქლორვერცხლისწყალთან-ქლორმერკურირების რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს α -მდგომარეობაში:

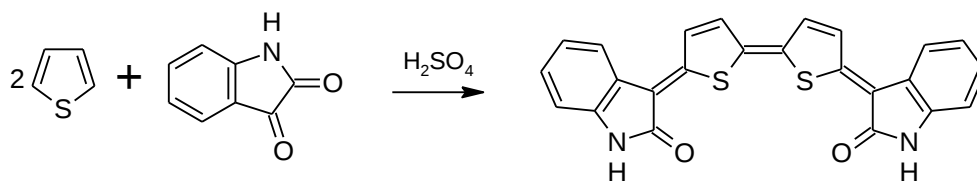


თიოფენი ძალიან
ძნელად იჟანგება

რაც შეეხება ჟანგვის რეაქციებს, თიოფენი ძალიან ძნელად იჟანგება.

თიოფენს ფურანისაგან განსხვავებით არ ახასიათებს დილს-ალდერის რეაქციები.

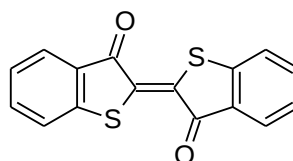
თიოფენისათვის მნიშვნელოვანი რეაქციაა ინდოფენონის წარმოქმნის რეაქცია, რომელიც საშუალებას იძლევა ტექნიკურ ბენზოლში განვსაზღვროთ თიოფენის არსებობა. ამ დროს წარმოიქმნება დამახასიათებელი ლურჯი შეფერვა:



ინდოფენონი

3.5.B. თიოფენისა და მისი წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება

თიოფენის წარმოებულებს აქვთ დიდი პრაქტიკული გამოყენება სხვადასხვა საღებრების, აგრეთვე პლასტმასების, პლასტიფიკატორების, ინსექტიციდების წარმოებაში. უკვე დიდი ხანია დაიწყო განვითარება და დიდი სამრეწველო მნიშვნელობა მოიპოვა თიოინდიგოიდური საღებრების ქიმიაში. ამ კლასის საღებრების საფუძველს წარმოადგენს ინდიგოს ანალოგი - თიოინდიგო, იგი წითელი ფერისაა და გამოიყენება კუბური ლეგვის დროს. თიოინდიგოს სინთეზი



მიმდინარეობს ინდიგოს სინთეზის მსგავსი მეთოდებით. ამ საღებრების მაგალითზე შეისწავლება სხვადასხვა ჩამნაცვლებლებით თიოინდიგოს ჩონჩხზე ელექტრული ურთიერთქმედების დამოკიდებულება შეღებვის სიღრმესთან და ფერის ცვლილებასთან.

თავი 4. ქვესწავრიანი ჰეტეროციკლები ერთი ჰეტეროატომით წიკლში

4.1. პირიდინები

ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლების ქიმის შედარებით ფართო განვითარება პირველ რიგში დაკავშირებულია პირიდინისა და მისი წარმოებულების თეორიულ და პრაქტიკულ ინტერესებთან. პირიდინი აღმოჩენილ იქნა 1849 წელს ანდერსენის მიერ. პირიდინი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ბენზოლი, რომელშიც ერთი CH - ჯგუფი ჩანაცვლებულია სამვალენტიანი აზოტის ერთი ატომით. პირიდინი ღუღს 115°C. პირიდინი და მისი უახლოესი ჰომოლოგები წარმოადგენენ არასასიამოვნო სუნის მქონე უფერო სითხეებს.



ბირთვში ნუმერაცია იწყება აზოტის ატომიდან. გარდა ამისა ნახშირბადის ატომის მდებარეობას პირიდინის ბირთვში აღნიშნავენ α,β,γ- ბერძნული ასოების საშუალებით:

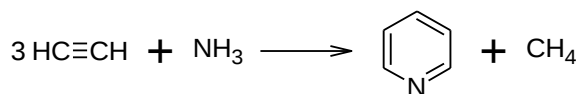


4.2. მიღება

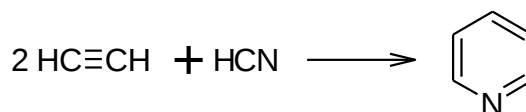
პირიდინი პირველად გამოყოფილ იქნა ძვლის ცხიმისაგან (1851 წ.)

პირიდინი პირველად გამოყოფილ იქნა ძვლის ცხიმისაგან (1851 წ.). 1950 წლამდე ქვანახშირის ფისი წარმოადგენდა მისი მიღების ერთადერთ წყაროს, თუმცა ფისში მისი შემცველობა 0.1%-ზე ნაკლებია. დღეისათვის ქვანახშირის ფისიდან პირიდინის და მისი ნაწარმების გამოყოფილი რაოდენობა არ არის საკმარისი წარმოების მოთხოვნათა დასაკმაყოფილებლად. მათ მისაღებად გამოიყენება მთელი რიგი რეაქციები, რომელთა შორის მნიშვნელოვანია შემდეგი:

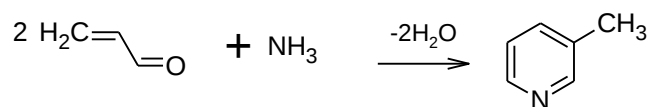
აცეტილენი და ამიაკი ნიკელის ან კობალტის თანაობისას იძლევიან პირიდინს



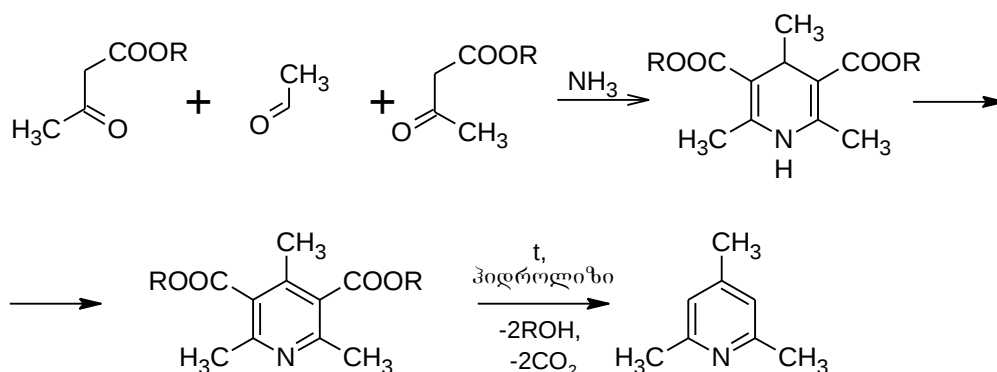
პირიდინი ასევე მიიღება აცეტილენისა და ციანწყალბადმჟავის გავარვარებულ მილში გატარებით:



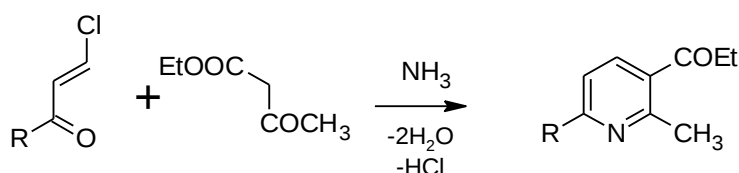
პირიდინის წარმოებულები მიიღება აკროლეინზე ამიაკის მოქმედებით:



პირიდინი მიიღება აცეტოქმარესტერის ალდეჰიდამიაკთან ურთიერთქმედებით (განჩის სინთეზი):



პირიდინი შეიძლება მივიღოთ β-ქლორვინილკეტონისაგან აცეტოესტერის მოქმედებით ამიაკის თანაობისას:

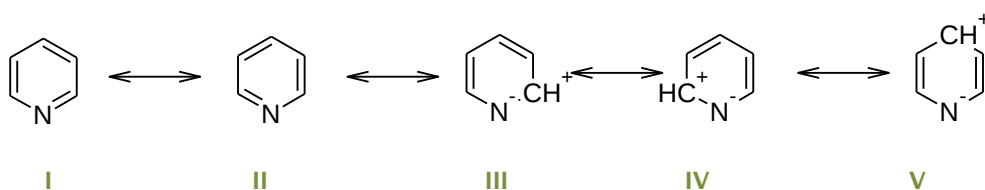


პირიდინი არ არის
ტოლკუთხა
ექვსკუთხედი

პირიდინის ელექტრონული სტრუქტურა. პირიდინს აქვს ძლიერი არომატული თვისებები, ბენზოლის მსგავსად მას ბრტყელი აღნაგობა აქვს, მაგრამ ბენზოლისაგან განსხვავებით მის მოლეკულაში ყველა ბმის სიგრძე ტოლი არ არის: C-C არის 1394 Å, ხოლო C-N არის 1.340 Å, ე.ი. იგი არ არის ტოლკუთხა ექვსკუთხედი, რაც მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის არათანაბარ განაწილებას იწვევს და წარმოიქმნება დიპოლური მომენტი (2.2D). პირიდინში აზოტის ატომი ელექტრონოაქცეპტორული თვისებების მატარებელია და ციკლის მთელ ელექტრონულ სიმკვრივეს თავისკენ “გადაწევს”. პირიდინში აზოტის ატომი იმყოფება sp^2 -

მდგომარეობაში. აზოტის ატომის მიერ ორი σ -ბმის და ერთი π - ბმის წარმოქმნას ნახშირბადის α -ატომებთან იქამდე მივყავართ, რომ აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილი აღმოჩნდება ბირთვის გარეთ. p -ორბიტალი, რომელზედაც განლაგებულია თავისუფალი წყვილი - უმნიშვნელოდაა გადახრილი ბირთვის სიბრტყისაგან. ამ თავისუფალი წყვილის ხარჯზე პირიდინი ლუისის მჟავებთან ადვილად წარმოქმნის კომპლექსნაერთებს. მას ასევე ახასიათებს ფუძე თვისებები.

პირიდინის მოლეკულა შეიძლება შემდეგი რეზონანსული სახით წარმოვიდგინოთ:



პირიდინი ბენზოლის მსგავსად მდგრადია დამჟანგველების მიმართ

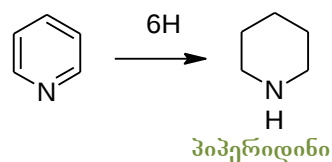
ფორმალურ III, IV, V - სტრუქტურებში ნაკლებ სავარაუდოა ელექტროფილური ჩანაცვლება 2,4,6 - ნახშირბად ატომთან, მასზე დადებითი მუხტის არსებობის გამო. I და II სტრუქტურაში ელექტროფილური ჩანაცვლება შეიძლება მხოლოდ 3- და 5-მდგომარეობაში. ამ შემთხვევაში აზოტის ატომი თამაშობს II რიგის ჩანაცვლებლის როლს - აზოტის ელექტრონოაქცეპტორული თვისებების გამო. ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რომ რეზონანსულ სტრუქტურაში უდიდესი წვლილი შეაქვს I და II სტრუქტურას, რომლებიც ტოლფასნი არიან. ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილების შედარება ლოკალიზაციის ენერგიის სიდიდესთან, საშუალებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ ელექტროფილური ჩანაცვლება შეიძლება 3,5-მდგომარეობაში, ხოლო 2,6 - მდგომარეობაში შეიძლება ნუკლეოფილური ჩანაცვლება. მეოთხე მდგომარეობაში ნუკლეოფილური ჩანაცვლება კიდევ უფრო ძნელად მიმდინარეობს.

არომატული ჰეტეროციკლური ნაერთებიდან ყველაზე მეტ მსგავსებას ბენზოლთან ამჟღავნებს პირიდინი, როგორც სტრუქტურული მიმართებით, ასევე მდგრადობით. მაგალითად, პირიდინი ბენზოლის მსგავსად ძალიან მდგრადია დამჟანგველების მიმართ და იგი ხშირად გამოიყენება გამსხნელად ორგანული ნაერთების ქრომის ანქიდრიდით დაჟანგვის დროს.

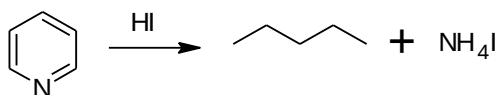
4.2.A. პირიდინის ქიმიური თვისებები

პირიდინი შედის როგორც მიერთების, ისე ჩანაცვლების რეაქციებში. იგი რეაგირებს როგორც მესამეული ამინი - შეუძლია გახსნას თავისი ციკლი.

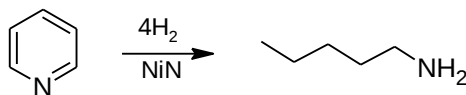
მიერთების რეაქციები. პირიდინი ბენზოლისაგან განსხვავებით იერთებს წყალბადს გამოყოფის მომენტში ($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) და იძლევა პიპერიდინს:



ბენზოლი HI - თან 250°C -ზე იძლევა მეთილციკლოპენტანს და არა ჰექსანს, მაშინ როცა მსგავს პირობებში პირიდინი იძლევა პენტანს და ამონიუმის იოდიდს:

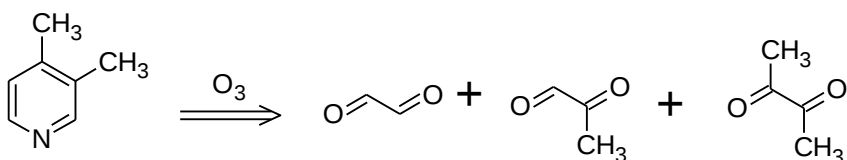


ასევე, თუ შევადარებთ კატალიზურ ჰიდრირებას, ბენზოლი (180°C) იძლევა ციკლოჰექსანს, მაშინ როცა პირიდინი იძლევა ამილამინს:



პირიდინი შედის ელექტროფილურ, ნუკლეოფილურ და რადიკალურ ჩანაცვლების რეაქციებში.

პირიდინის ოზონოლიზი უფრო რთულად მიდის, ვიდრე ბენზოლისა. 3,4-დიმეთილპირიდინის ოზონოლიზით მიიღება გლიოქსალი, მეთილგლიოქსალი და დიაცეტილი:

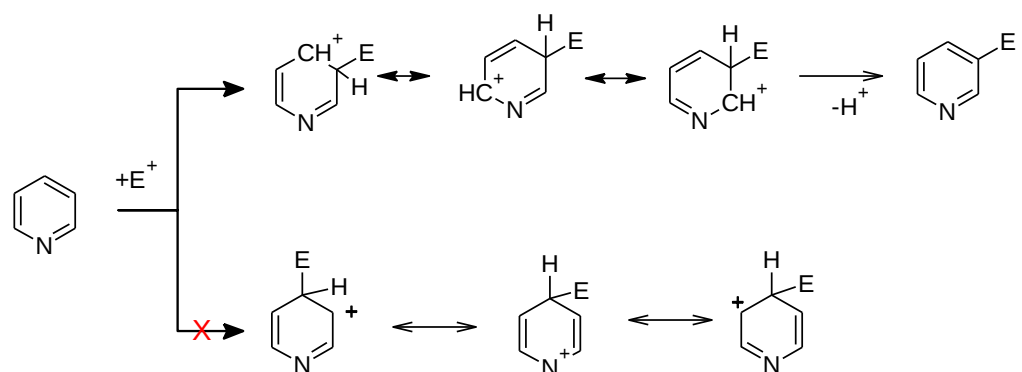


4.3. ჩანაცვლების რეაქციები

პირიდინი შედის ელექტროფილური, ნუკლეოფილური და რადიკალური ჩანაცვლების რეაქციებში.

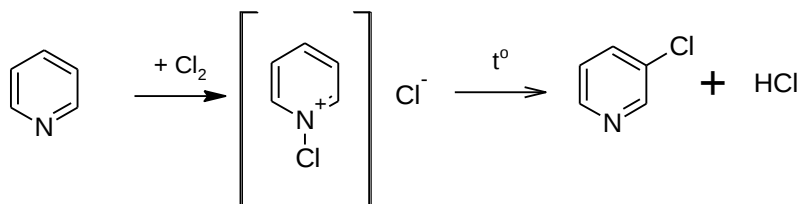
4.3.A. ელექტროფილური ჩანაცვლება

პირიდინი ელექტროფილური ჩანაცვლების (SE) რეაქციებში ნაკლებად შედის. აზოტის ატომი გადასწევს რა თავისკენ ელექტრონებს, აღარიბებს ბირთვის ელექტრონებისაგან. გარდა ამისა ელექტროფილური რეაგენტები პირველ რიგში შეტევას ახდენენ აზოტის ატომზე და მასზე წარმოქმნიან ელექტროდადებით ცენტრს, ამიტომ, σ -კომპლექსები, რომელთა წარმოქმნა მოცემულ შემთხვევაში მოითხოვს მოლეკულაში ელექტროდადებითი ცენტრის წარმოქმნას - ნაკლებ საგარაუდოა. პირიდინში ელექტროფილური ჩანაცვლება ხდება უპირატესად მე-3 მდგომარეობაში, რადგანაც ამ დროს წარმოიქმნება ენერგეტიკულად უფრო მდგრადი გარდამავალი მდგომარეობა. რამდენადმე მეტი მდგრადობით ხასიათდებიან σ -კომპლექსები β -მდგომარეობაში, რომელთა რეზონანსული სტაბილიზაცია არ უკავშირდება აზოტის ატომზე მეორე დადებითი მუხტის წარმოქმნას, განსხვავებით α - და γ -მდგომარეობისა:

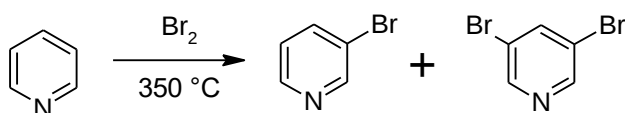


მართლაც, აზოტის ელექტროუარყოფით ატომზე ნაწილობრივი დადებითი მუხტის ლოკალიზაციას შეუძლია გამოიწვიოს მხოლოდ ენერგიის გადიდება მე-2 და მე-4 გარდამავალ მდგომარეობაში, მე-3 მდგომარეობასთან შედარებით.

ჰალოგენები დაბალ ტემპერატურაზე უერთდებიან პირიდინს N-ჰალოგენის წარმოქმნამდე, რომელიც გაცხელებით გადადის β -ჰალოგენპირიდინში:



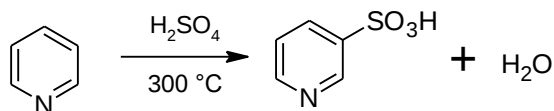
კატალიზატორის გარეშე 350 - 400°C-ზე ჰალოგენი ჩაინაცვლება მე-3 და მე-5 მდგომარეობაში.



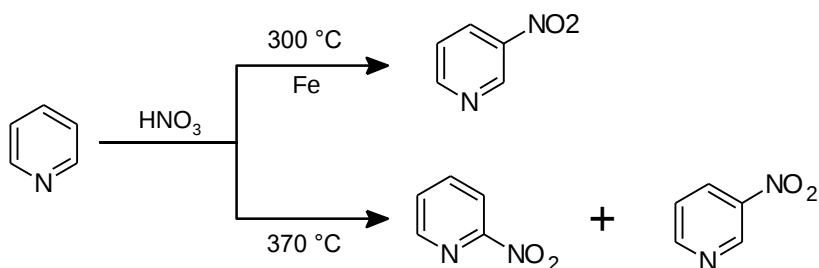
მბოლავ გოგირდმუავასთან 220-230°C-ზე გაცხელებით კატალიზატორის თანაობისას (HgSO_4), მიიღება 3-პირიდინსულფომუავა, ხოლო კატალიზატორის გარეშე 300°C-ზე, ასევე მიიღება პირიდინ-3-სულფომუავა.

ხოლო 500°C-ზე გაცხელებით მიიღება მე-2 და მე-6 მდგომარეობაში ჩანაცვლებული პროდუქტი.

მბოლავ გოგირდმუავასთან 220-230°C-ზე გაცხელებით კატალიზატორის თანაობისას (HgSO_4), მიიღება 3-პირიდინსულფომუავა, ხოლო კატალიზატორის გარეშე 300°C-ზე, ასევე მიიღება პირიდინ-3-სულფომუავა დაბალი გამოსავლიანობით:



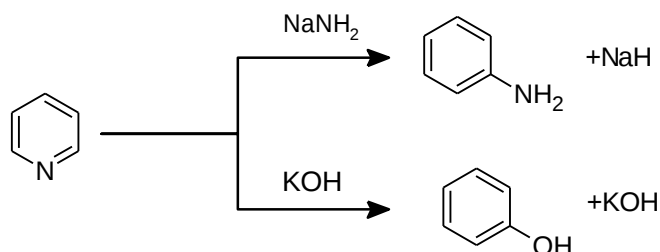
პირიდინის ნიტრირება ასევე მოითხოვს მკაცრ პირობებს. 100% - იან გოგირდმუავაში პირიდინის ხსნარზე ამოტმუავაში კალიუმის ნიტრატის ხსნარის მოქმედებით 300°C-ზე, რკინის კატალიზატორის თანაობისას, იძლევა 3-ნიტროპირიდინს, 22% - იანი გამოსავლით, ხოლო 370°C-ზე აგრეთვე წარმოიქმნება 2-ნიტროპირიდინი:



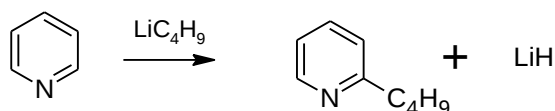
უფრო რბილ პირობებში ნიტრირება არ მიმდინარეობს.

პირიდინის ალკილირება და აცილირება ფრიდელ - კრაფტის რეაქციის პირობებში არ მიმდინარეობს.

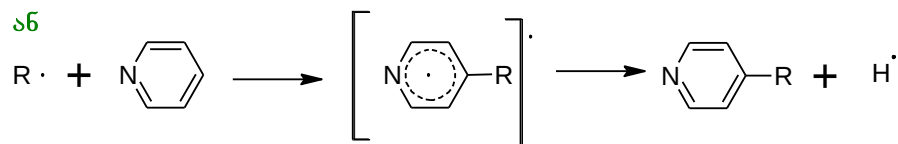
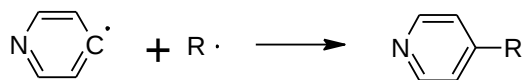
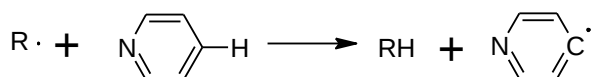
ნუკლეოფილური რეაგენტების მოქმედება წარმოადგენს ერთ - ერთ იმ თვისებათაგანს, რომლითაც პირიდინი განსხვავდება ბენზოლისაგან. ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქცია მიმდინარეობს α -მდგომარეობაში (ჩიჩიბაბინის რეაქცია):



ელექტროფილური და ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციების გარდა, პირიდინს ახასიათებს რადიკალური ჩანაცვლების რეაქციები. ცნობილია პირიდინის ლითიუმბუტით ალკილირება, რომელიც α -მდგომარეობაში მიმდინარეობს. ამ რეაქციებში რადიკალების წყაროს ყველაზე ხშირად წარმოადგენს დიაზონიუმის მარილები, აგრეთვე დიაცილპეროქსიდები ან ტყვიის ტეტრააცეტატი ძმარმუავაში (თერმოლიზი), კარბონმუავები (ელექტროლიზი):

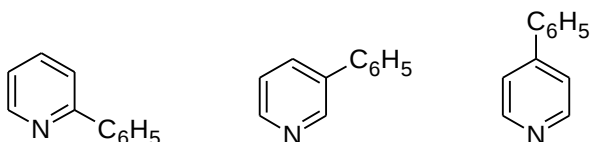


პირიდინში რადიკალური ჩანაცვლების რეაქციის მექანიზმი მსგავსია ბენზოლში ჩანაცვლების რეაქციის მექანიზმისა, მაგრამ რადიკალური ჩანაცვლების უმეტესობა პირიდინში უფრო ინტენსიურად მიმდინარეობს, ვიდრე ბენზოლში:



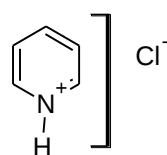
პირიდინში რადიკალური ჩანაცვლება შეიძლება წავიდეს 2,3- ან მე-4-მდგომარეობაში რეაქციის პირობებზე და რადიკალის ბუნებაზე დამოკიდებულებით.

ჭარბ პირიდინთან დიაზონიუმის მარილის ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$) დამატებით 20 - 70°C-ზე, ხდება რადიკალური ჩანაცვლება და წარმოიქმნება α, β, γ -არილპირიდინიუმის ნარევი:

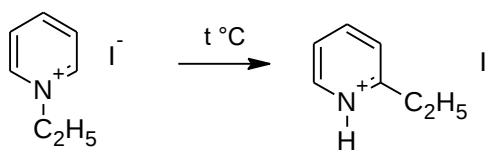


პირიდინი და მისი ჰომოლოგები ამულავენებენ ფუძე თვისებას, ხოლო პიპერიდინი კი შედარებით ძლიერი ფუძეა.

პირიდინის, როგორც მესამეული ამინების რეაქცია. პირიდინი და მისი ჰომოლოგები ამულავენებენ ფუძე თვისებას, ხოლო პიპერიდინი კი შედარებით ძლიერი ფუძეა. ისინი HCl , HBr , H_2SO_4 -თან და სხვა მჟავებთან ადვილად იძლევიან მარილებს - მაგალითად:

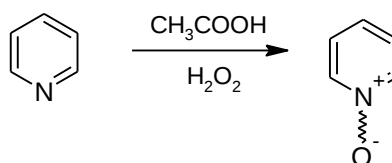


პირიდინი, როგორც მესამეული ამინი, ადვილად იერთებს ჰალოგენალკილებს და წარმოქმნის ალკილატებს (ალკილპირიდინიუმის მარილებს), სადაც გაცხელებით ალკილის რადიკალები გადადიან α -მდგომარეობაში -2- ან 4-ში, მაგრამ არა β - ში:

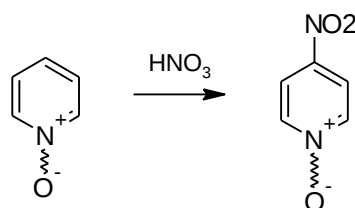


ეს რეაქციები გამოიყენება პირიდინის ზოგიერთი ჰომოლოგის მისაღებად.

7. პირიდინის ძმარმუავაზე (H_2O_2 -ის თანაობისას) მოქმედებით, მიიღება მისი N-ოქსიდი:

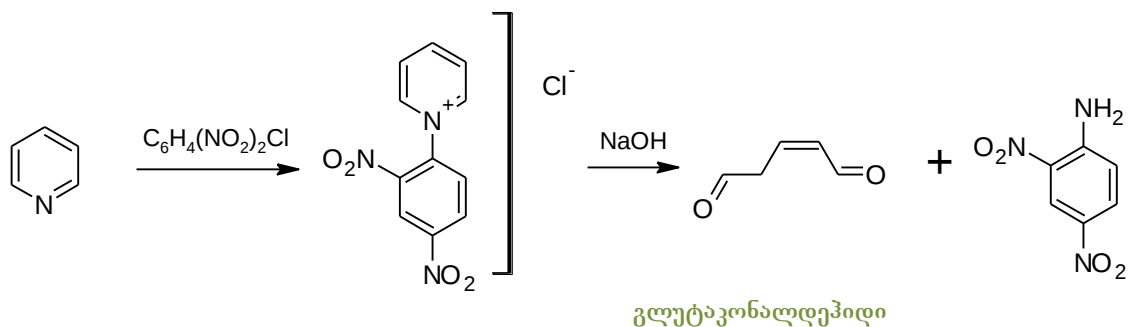


N-ოქსიდს უფრო მეტად ახასიათებს ელექტროფილური ჩანაცვლება, ვიდრე პირიდინს. მაგალითად, KNO_3 + მბოლავი H_2SO_4 , 100°C -ზე იძლევა 4-ნიტრო-N-ოქსიდს, 90%-იანი გამოსავლიანობით. N-ოქსიდის შემთხვევაში შუალედური σ -კომპლექსი ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია:



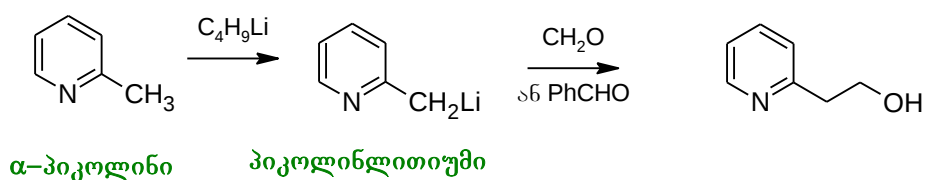
4.3.B. პირიდინის ციკლის გახსნა

ციკლის გახსნის რეაქციებში პირიდინი არსებითად განსხვავდება ბენზოლისაგან. პირიდინის ციკლი უფრო ადვილად იხსნება. ეს რეაქციები მოყვანილი იყო წინა ნაწილში. პირიდინის ციკლი აგრეთვე იხსნება მისი გაცხელებით 2,4-დინიტროქლორბენზოლთან, სადც წარმოიქმნება ქლორიანი 2,4-დინიტროფენილპირიდინი, რომელიც ტუტის მოქმედებით იშლება გლუტაკონალდეჰიდად (რომელიც თავისუფალი სახით არ არსებობს და მხოლოდ ანილინის საშუალებით გამოყოფენ ანილის სახით) და 2,4-დინიტროანილინად:

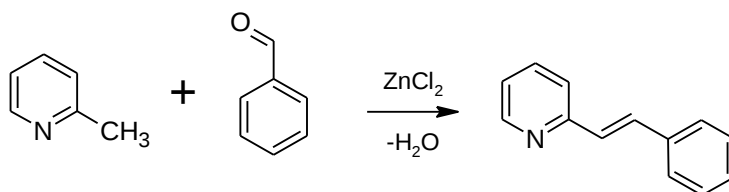


პირიდინის წარმოებუ-
ლებიდან მნიშვნელო-
ვანია მისი α, β და γ-
ჩანაცვლებული ჰომო-
ლოგები

პირიდინის წარმოებულებიდან მნიშვნელოვანია მისი α, β და γ-
ჩანაცვლებული ჰომოლოგები, რომლებიც ძირითადად ქვანახშირი-
საგან მიიღებიან. მათ პიკოლინებს უწოდებენ:



α- და γ-მეთილპირიდინები ადვილად კონდენსირდებიან ბენზალ-
დეჰიდთან ZnCl_2 -ის თანაობისას 225°C -ზე:



β-პიკოლინი გამოიყე-
ნება ნიკოტინმჟავას
მისაღებად

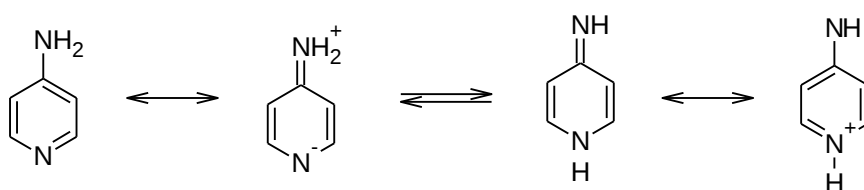
β-პიკოლინები ამ პირობებში არ არიან რეაქციისუნარიანი და ისინი
შეიძლება ამ გზით დავაშოროთ α- და γ- იზომერებს.

β-პიკოლინი გამოიყენება ნიკოტინმჟავას მისაღებად. 2-მეთილ-5-
ეთილპირიდინი, რომელიც მიიღება აცეტილენზე ამიაკის მოქმედე-
ბით, დეჰიდრირებით ადვილად გადადის 2-მეთილ-5-ვინილპირი-
დინში, ხოლო ეს უკანასკნელი გამოიყენება სინთეზური კაუჩუკის და
პლასტმასების წარმოებაში.

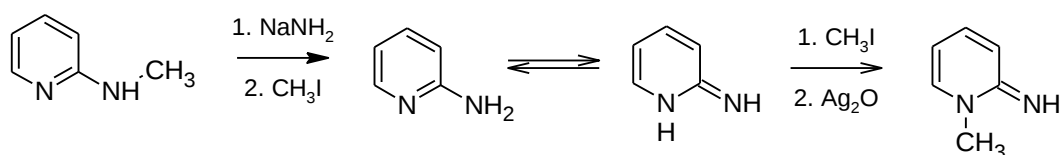
ამინოპირიდინები შეიძლება მიღებულ იქნას მჟავას ამიდიდან
ჰოფმანის რეაქციით β-ნიტროპირიდინში აღდგენით, ასევე შეიძლება

მიღებულ იქნეს α -ამინოპირიდინი ჩიჩიბაბინის რეაქციით. 3-ამინოპირიდინი ჩვეულებრივ მიიღება 3-ბრომპირიდინისაგან ამიაკის მოქმედებით 140°C , CuSO_4 -ის თანაობისას. 2- და 4-ამინოპირიდინები წარმოადგენენ უფრო ძლიერ ფუძეებს. ვიდრე ანილინი და პირიდინი. 3-ამინოპირიდინი არსებითად განსხვავდება 2,4-დიამინოპირიდინებისაგან. ამინოპირიდინები 3,5-მდგომარეობაში ავლენენ არომატული ამინის თვისებებს, განიცდიან დიაზოტირებას და შემდგომში დიაზომარილებისათვის დამახასიათებელ რეაქციებს. ხოლო ამონოჯგუფი 2,4-მდგომარეობაში არ განიცდის დიაზოტირების რეაქციას. ამ მდგომარეობაში დიაზოტირებას ჩვეულებრივ მივყავართ ჰიდროლიზამდე (პირიდონების წარმოქმნა).

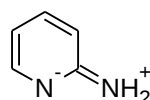
პირიდინის უახლოეს ანალოგს წარმოადგენს პირიდონიმი. დადგენილია, რომ 2- და 4-ამინოპირიდინები ტაუტომერულ წონასწორობაში იმყოფებიან 2- და 4-პირიდონიმიმთან:



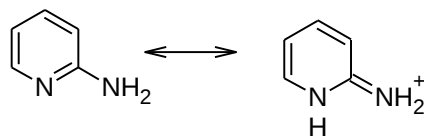
ბევრ რეაქციებში 2- და 4-ამინოპირიდინები მონაწილეობენ ამინოფორმაში. ტუტე არეში, რეაქციის პირობებზე დამოკიდებულებით მიღებულ იქნა როგორც ამინოპირიდინის, ასევე პირიდონის წარმოებულები. 2-ამინოპირიდინის ურთიერთქმედებით ჯერ ნატრიუმის ამიდთან, შემდეგ კი იოდთანმეთილთან, წარმოიქმნება 2-მეთილ-ამინოპირიდინი, მაგრამ 2-ამინოპირიდინის პირდაპირ იოდთანმეთილთან ურთიერთქმედებით, ვერცხლის ოქსიდის თანაობისას, მიიღება 1-მეთილ-2-პირიდონიმი:



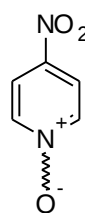
1-მეთილ-2-პირიდონიმი წარმოქმნა, როგორც ჩანს დაკავშირებულია ნეიტრალურ და ტუტე ხსნარებში ბიპოლარული სტრუქტურის არსებობასთან:



სუსტ მჟავა არეში 2- და 4-ამინოპირიდინები უპირატესად იმყოფებიან ნეიტრალური ფორმით, ხოლო ძლიერ მჟავა არეში - კათიონური ფორმით:

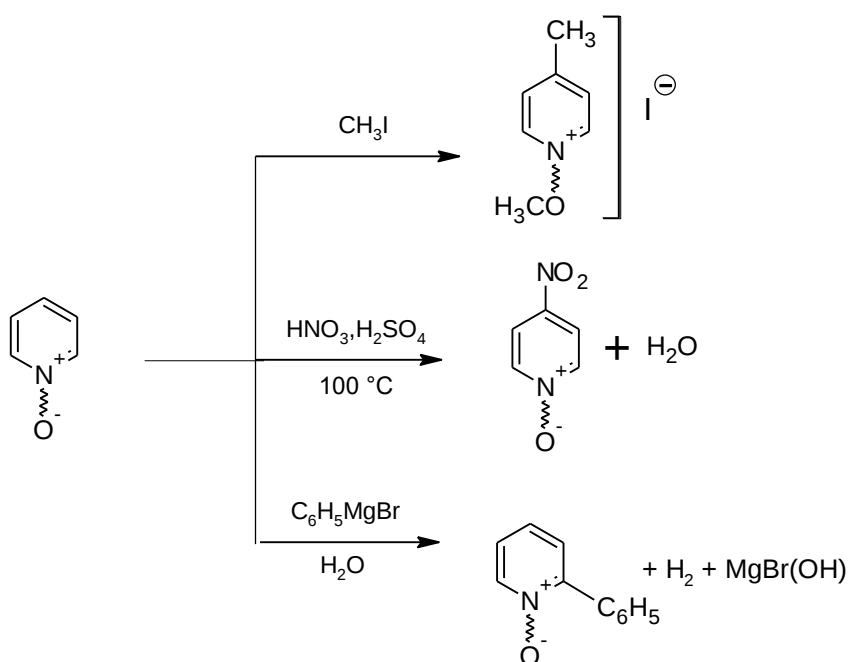


რაც შეეხება პირიდინ-N-ოქსიდს, იგი პირიდინთან შედარებით ადვილად განიცდის ნიტრირებას ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), 90°C -ზე და იძლევა 1-ოქსიდ-4-ნიტროპირიდინს, რომლის შემდგომი აღდგენით მიიღება 4-ამინოპირიდინი:



1-ოქსიდ-4-ნიტროპირიდინი

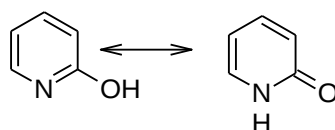
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ წამოადგენს რბილ მასულფირებელ აგენტს, რომელიც გამოიყენება აცილო-ფობური ნაერთების სულფირებისათვის



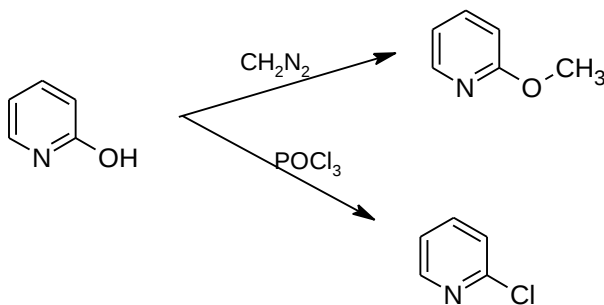
პირიდინი SO_3 -თან იძლევა $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ -ს, რომელიც გამოიყენება პიროლის და ფურანის სულფირებაში და სხვა რეაქციებში. ეს არის

რბილი მასულფირებელი რეაგენტი, რომელიც არ შეიცავს თავისუფალ მჟავას.

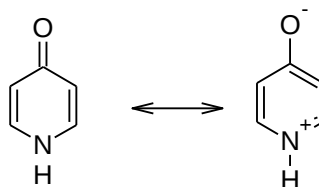
ჰიდროქსიპირიდინები (პირიდონები). ჰიდროქსილის ჯგუფი პირიდინის ბირთვში იქცევა სხვადასხვანაირად - ბირთვში მის მდებარეობაზე დამოკიდებულებით. მე-3 მდგომარეობაში იგი ამჟღავნებს ფენოლის თვისებებს - იძლევა რეაქციას რკინის (III) ქლორიდთან და აქვს სუსტი მჟავა თვისება. 2,4-მდგომარეობაში ჰიდროქსიპირიდინები განიცდიან ტაუტომერიას და იძლევიან პირიდონებს. ისინი გამოირჩევიან ლაბილური ბმებით და როგორც უკვე ავლენიშნეთ, წარმოადგენენ შესაბამისი ოქსიპირიდინების ტაუტომერულ ოქსოფორმებს:



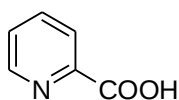
2-ოქსიპირიდინის PCl_5 და POCl_3 -თან მოქმედებით, მიიღება 2-ქლორპირიდინი კარგი გამოსავლით, ასევე 2-ოქსიპირიდინი დიაზომეთანთან იძლევა მხოლოდ 2-მეთოქსიპირიდინს:



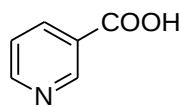
პირიდონი შეიძლება გამოვსახოთ ბიპოლარული იონის სახით, რომელიც პირიდინიუმის კათიონის წარმოებულს წარმოადგენს:



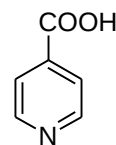
პირიდინკარბონმჟავები. პირიდინში კარბოქსილის ჯგუფი შეიძლება ჩანაცვლებული იყოს α -, β - და γ - მდებარეობაში.



პიკოლინმჟავა

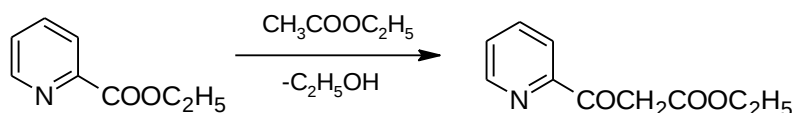


ნიკოტინმჟავა

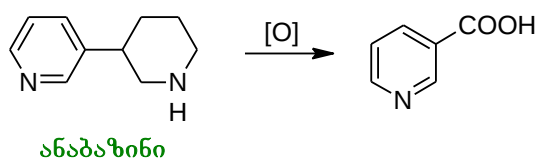
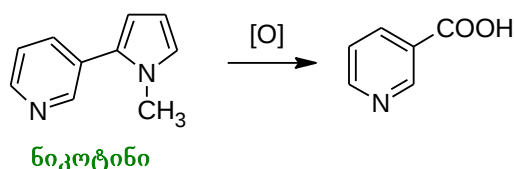


იზონიკოტინმჟავა

ეს მჟავები წარმოადგენენ კრისტალურ ნაერთებს, აქვთ ამფოტერული ხასიათი: ამჟღავნებენ როგორც სუსტ ფუძე თვისებას, ასევე მჟავე თვისებებს. α - მჟავები ადვილად განიცდიან დეკარბოქსილირებას, ხოლო β - და γ - მჟავები გაცხელებით იშლებიან პირიდინად და ნახშირორჟანგად. მთელ რიგ რეაქციებში ისინი იქცევიან როგორც არომატული მჟავები: წარმოქმნიან ქლორანჰიდრიდებს, ესტერებს, ამიდებს და ა.შ. ამიდები განიცდიან ჰოფმანის რეაქციას და წარმოქმნიან ამინოპირიდინებს. ესტერები ასევე განიცდიან კონდენსაციას ეთილაცეტეტთან და იძლევიან აცილაცეტატს:

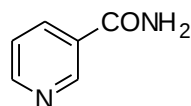


β -პირიდინკარბონმჟავა (ნიკოტინმჟავა) მიიღება ნიკოტინის და ანაბაზინის დაჟანგვით:



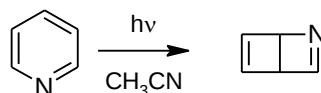
ნიკოტინმჟავას ამიდი ცნობილია PP ვიტამინის სახელწოდებით

ნიკოტინმჟავა ბუნებაში ფართოდაა გავრცელებული, ის შედის ღვიძლის, რძის, მარცვლის ჩანასახის და სხვათა შედგენილობაში. ნიკოტინმჟავას ამიდი ცნობილია PP ვიტამინის სახელწოდებით და მისი ნაკლებობა ადამიანის ორგანიზმში იწვევს კანის აქერცვლას (პელაგრა):



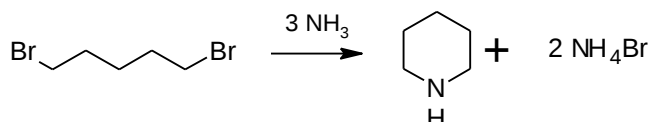
ნიკოტინმჟავა ამიდი

უკანასკნელ ხანებში მიღებულ იქნა პირიდინის “დიუარისებრი” ფორმა, რომელიც მიიღება პირიდინზე ულტრაიისფერი სხივებით დასხივებისას აცეტონიტრილის არეში:

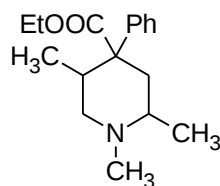


რომელიც ხუთი წუთის შემდეგ 25°C-ზე კვლავ გადადი საწყის იზომერში.

პიპერიდინი. პიპერიდინის მიიღება პირიდინის აღდგენით (იერთებს 6 H-ის ატომს). იგი აგრეთვე მიიღება 1,5-დიბრომპენტანზე ამიაკის მოქმედებით:



სუფთა პიპერიდინი უფერო სითხეა, დულ. t. 105°C. ციკლოჰექსანის მსგავსად აქვს “სავარძლისებრი” ფორმა, მას ალიფატური ამინების თვისებები ახასიათებს და უფრო მეტად ფუძე თვისებისაა, ვიდრე პირიდინი. მისი ფუძიანობა ისეთივეა, როგორც დიეთილამინის და მის მსგავსად აზოტის წყალბადის ნაცვლად ინაცვლებს ალკილის, აცილისა და ნიტროჯგუფებს. იგი მდგრადია დამუანგველების მიმართ. მნიშვნელოვანია მისი წარმოებული – პრომედოლი:



პრომედოლი

პრომედოლის დეჰიდრირებით (გოგირდმჟავაში გაცხელებით, ან ნიკელის ან პალადიუმის კატალიზატორების დახმარებით) მიიღება პირიდინი. იგი მდგრადია ისეთი კატალიზატორების მიმართ, როგორიცაა კალიუმის პერმანგანატი მჟავა არეში, ქრომის ტრიოქსიდი, აზოტმჟავა.

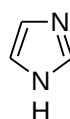
თავი 5. ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები ორი ჰეტეროატომით ბირთვში

5.1. აზოლები

აზოლები წარმოადგენენ ჰეტეროციკლებს, რომელიც ფორმალურად მიიღება ფურანში, პიროლსა და თიოფენში ციკლის ერთი CH - ჯგუფის აზოტის ატომით შეცვლით. ამასთან, თუ CH- ჯგუფი ჩანაცვლებულია მე-3 მდგომარეობაში, წარმოიქმნება ოქსაზოლი (I), იმიდაზოლი (II) და თიაზოლი (III), შესაბამისად. ანალოგიურად, ფურანში, პიროლში და თიოფენში CH - ჯგუფის შეცვლას მე-2 მდგომარეობაში მიყვავართ იზოქსაზოლის (IV), პირაზოლის (V) და იზოთიაზოლის (VI) წარმოქმნამდე:



(I)



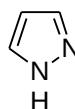
(II)



(III)



(IV)



(V)



(VI)

შეუღლებული ორმაგი ბმების მქონე ხუთწევრიან ციკლში მეორე ჰეტეროატომის შეყვანა არღვევს ბირთვში ელექტრონული სიმკვრივის სიმეტრიულ განაწილებას

ამ ჰეტეროციკლების უმეტესობა ხასიათდება არომატული თვისებებით. ისინი შედიან არომატული ნაერთებისათვის დამახასიათებელ რეაქციებში. ამასთან, უნდა აღინიშნოს, რომ შეუღლებული ორმაგი ბმების მქონე ხუთწევრიან ციკლში მეორე ჰეტეროატომის შეყვანა არღვევს ბირთვში ელექტრონული სიმკვრივის სიმეტრიულ განაწილებას, რომელსაც ადგილი ჰქონდა ერთი ჰეტეროატომის შემცველ ხუთწევრიან ციკლებში ასეთი დასკვნა შეიძლება გაკეთდეს მაგალითად, იქიდან, თუ შევადარებთ პიროლის დიპოლურ მომენტს (1.80D), იმიდაზოლის დიპოლური მომენტის სიდიდეს (3.84D).

ელექტრონული სიმკვრივის არათანაბარი განაწილება, მეზომერული და ინდუქციური ეფექტების კონკურენცია, რომელიც მეტ-ნაკლებად განსაზღვრავს ჰეტეროციკლის თითოეული ატომის რეაქციის უნარიანობას, შესაძლებლობას იძლევა ჰეტეროციკლური ნაერთები განვიხილოთ ორ ასპექტში:

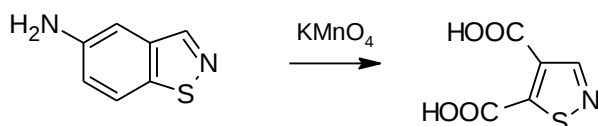
ერთი მხრივ, აზოლების თვისებებში (ორი ჰეტეროატომის არსებობის გამო, სადაც მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივე ასიმეტრიულადაა განაწილებული), სულ უფრო იშვიათად ვლინდება ამ ციკლში შემავალი თითოეული ატომის ინდივიდუალური თვისებები. მაგალითად, იმიდაზოლში, სადაც მე-2 მდგომარეობაში

მყოფი ნახშირბადის ატომთან (რომელსაც შესუსტებული აქვს ბმა წყალბადის ატომთან) შესაძლებელი ხდება ნუკლეოფილური ჩანაცვლება, მაშინ როცა მე-5 მდგომარეობის ნახშირბადის ატომი (ასევე N^1 -ის მიმართ α -მდგომარეობაში მყოფი), განიცდის მეზობელი ატომების განსხვავებულ გავლენას და ქიმიური ქცევით განსხვავდება მე-2 მდგომარეობის ნახშირბადისაგან.

მეორე მხრივ, აზოლებში ელექტრონული სიმკვრივის არათანაბარი განაწილების გამო, ამ ჰეტეროცილში შემავალი თითოეული ატომის თვისებებზე და რეაქციის უნარიანობაზე, ისევე როგორც ადრე შესწავლილ ხუთწევრიან ციკლებში, გავლენას ახდენს მთლიანი მოლეკულის ელექტრონული სტრუქტურა. მაგალითად, იმიდაზოლის მოლეკულაში $>C=C<$ ორმაგი ბმა არ ავლენს ალკენებისათვის დამახასიათებელ თვისებებს და იქცევა $-C=C-$ ორმაგი ბმის მსგავსად ბენზოლში, ანუ აქ მჟღავნდება იმიდაზოლის, როგორც π -შეუღლებული სისტემის შემცველის არომატული თვისებები.

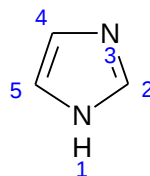
ორი, ან მეტი ჰეტეროატომის შემცველი ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლებისათვის დამახასიათებელია გართულებული ტაუტომერული გარდაქმნები, კომპლექსნარმოქმნის გაზრდილი უნარი, კატალიზური თვისებების გამოვლინება, უნარი არა მხოლოდ ელექტროფილური, არამედ ნუკლეოფილური ჩანაცვლებისა, მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების წარმოქმნა და სხვ.

აღსანიშნავია, რომ აზოლების რეაქციის უნარიანობა საკმაოდ განსხვავებულია ერთმანეთისაგან. მაგალითად, იზოთიაზოლი განსხვავებით თიაზოლისაგან, მდგრადია კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვის მიმართ:



5.1.A. იმიდაზოლი

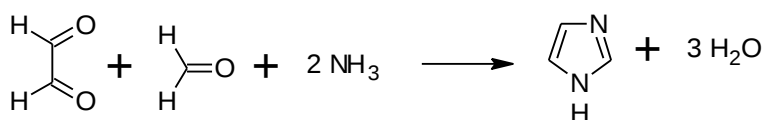
იმიდაზოლი წარმოადგენს ხუთწევრიან ჰეტეროციკლს, ციკლში ორი აზოტის ატომით, რომლებიც ერთმანეთის მიმართ განლაგებულია 1,3-მდგომარეობაში. იგი წარმოადგენს მყარ ნივთიერებას:



დანომრვა იწყება NH- ჯგუფიდან, როგორც ადრე აღწერილ პეტეროციკლებში.

იმიდაზოლის მიღების ზოგად მეთოდის თანახმად, საწყისი ნაერთი უნდა შეიცავდეს ორ მეზობელ კარბონილის ჯგუფს. აღნიშნული ნაერთი ურთიერთქმედებს ამიაკთან (ან ამინებთან) და ალდეჰიდებთან. ამ მეთოდით პირველად იმიდაზოლი მიიღეს იქნა გლიოქსალისა, ფორმალდეჰიდისა და ამიაკისაგან:

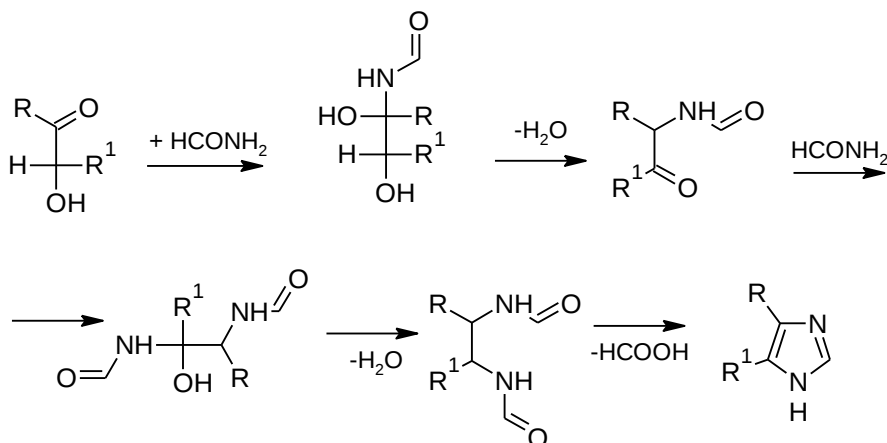
მოცემულ სინთეზში გლიოქსალის გამოყენების გამო იმიდაზოლმა მიიღო მეორე დასახელება – გლიოქსალინი



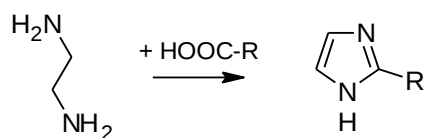
მოცემულ სინთეზში გლიოქსალის გამოყენების გამო იმიდაზოლმა მიიღო თავისი მეორე დასახელება – გლიოქსალინი.

დადგენილია, რომ სარეაქციო ნარევე ფორმალდეჰიდის დამატება ზრდის იმიდაზოლის გამოსავლიანობას. ეს სინთეზი ცნობილია დებუს მეთოდის სახელწოდებით.

4,5-ჩანაცვლებული იმიდაზოლის მიღების შედარებით ახალ მეთოდს წარმოადგენს α-ოქსიკეტონების ურთიერთქმედება ფორმალდეჰიდთან 150 - 180°C-ზე, რომელიც მიმდინარეობს 2-4 სთ-ის განმავლობაში:

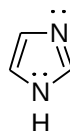


იმიდაზოლის ბირთვი ასევე მიიღება დიამინების ურთიერთქმედებით შესაბამის სპირტებთან, ალდეჰიდებთან ან მჟავებთან Pt/Al₂O₃ კატალიზატორზე, 400°C-ზე:

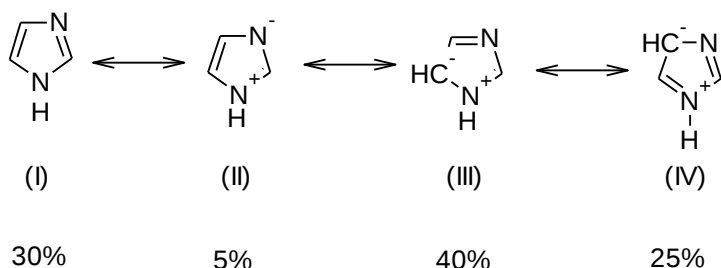


სწორედ ეს რეაქცია წარმოადგენს იმიდაზოლის წარმოებულების მიღების სამრეწველო მეთოდს.

იმიდაზოლის ელექტრონული სტრუქტურა. იმიდაზოლის ბირთვი შედგება სამი ნახშირბადისა და ორი აზოტის ატომისაგან, რომლებიც წარმოქმნიან ხუთწევრიან ციკლს ორი შეუღლებული ორმაგი ბმით. ეს ორი ორმაგი ბმა, ოთხი π -ელექტრონით, 6π - ელექტრონიან არომატულ სისტემაში ივსება ერთი აზოტის ატომის წყვილი ელექტრონით, ე.ი. π -ელექტრონულ სისტემაში აზოტის ატომებს არ შეაქვთ ერთნაირი წვლილი: ერთ - ერთ აზოტის ატომს π -ელექტრონულ სისტემაში შეაქვს ერთი ელექტრონი, ხოლო მეორე აზოტის ატომს კი - ორი ელექტრონი:

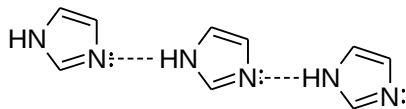


ამგვარად, ერთი აზოტის ატომს აქვს თავისუფალი ელექტრონული წყვილი და წარმოადგენს ნუკლეოფილურ ცენტრს. მეორე აზოტის ატომი, რომელიც მონაწილეობს ბირთვის შეუღლებულ სისტემაში წყვილი ელექტრონით, ხასიათდება ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტით. აზოტის პირველ ატომს, პირიდინის აზოტის ანალოგიის მიხედვით, უწოდებენ პირიდინულ აზოტს, ხოლო მეორე აზოტის ატომს, პიროლის აზოტის ანალოგიით - პიროლურ აზოტს. ერთ ციკლში სხვადასხვა ფუნქციის მქონე აზოტის ატომების ასეთ შერწყმას აქვს უდიდესი მნიშვნელობა და იმიდაზოლის ქიმიური თვისებების მრავალსახეობის ძირითად მიზეზს წარმოადგენს. იმიდაზოლის ციკლში ელექტრონული სიმკვრივის არათანაბარი განაწილება შესაძლებლობას იძლევა მისთვის დაინეროს მრავალრიცხოვანი რეზონანსული სტრუქტურა:



იმიდაზოლის მოლეკულის ფორმალურ მდგომარეობაში თითოეული სტრუქტურის წილი საკმაოდ მიახლოებით აისახება შესაბამის პროცენტებში. რეზონანსული ფორმების ასეთ გადანაწილებაში იონური სტრუქტურის ხვედრითი წილი საკმაოდ დიდია იმიდაზოლის კლასიკურ სტრუქტურასთან (I) შედარებით.

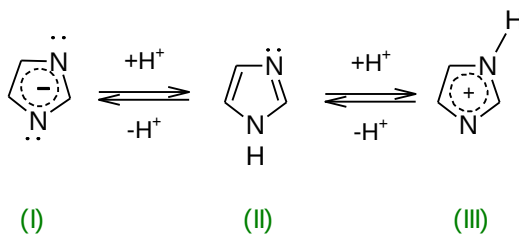
ინფრანითელი სპექტრი იმიდაზოლში უჩვენებს წყალბადური ბმის არსებობას NH - სა და N-ს შორის:



იმიდაზოლის მოლეკულის ასოციაცია

ამიტომ, ექსპერიმენტალური მონაცემები იმიდაზოლისათვის ~20-ჯერ მეტ მოლეკულურ მასას უჩვენებს, ვიდრე გამოთვლილია. ბმრ სპექტრებმა უჩვენეს 4- და 5- მდგომარეობის პროტონების ექვივალენტობა, რაც ადასტურებს ამა თუ იმ მდგომარეობაში ერთი ჩამნაცვლებლის არსებობისას იმიდაზოლის იზომერების გამოყოფის შეუძლებლობას. საინტერესოა, რომ განზავებული იმიდაზოლის ხსნარების ბმრ სპექტრში არ არის პირველი მდგომარეობის პროტონის სიგნალი, მაშინ როდესაც კრისტალური იმიდაზოლის ბმრ სპექტრი იძლევა ამ პროტონის მკაფიო სიგნალს. ეს ფაქტი შეიძლება გამოყენებულ იქნას 1 - და 3-მდგომარეობას შორის წყალბადის მიგრაციის დასადგენად, აგრეთვე NH...N ბმის - მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმის წარმოქმნის ასახსნელად.

იმიდაზოლის ქიმიური თვისებები. იმიდაზოლი უფრო ძლიერ ფუძეს წარმოადგენს, ვიდრე პიროლი და უფრო ძლიერ მუჟავსაც, ვიდრე პიროლი. იმიდაზოლის ამფოტერობას იქამდე მივყავართ, რომ მისი მონაწილეობა და როლი ამა თუ იმ რეაქციაში ძლიერაა დამოკიდებული სარეაქციო არისაგან. მუჟავა - ფუძე წონასწორობა შეიძლება გადახრილი იყოს შეუღლებული ფუძის (I), ან შეუღლებული მუჟავის (III) მხარეს, ან იმიდაზოლის მოლეკულა რჩება ნეიტრალური (II):



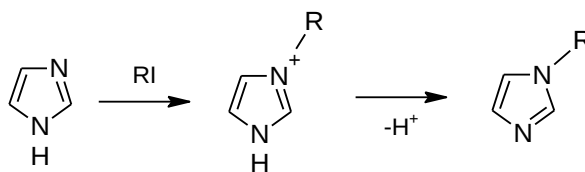
იმიდაზოლები მარილებს წარმოქმნიან როგორც ძლიერ მჟავებთან (HNO_3 , HCl), ისე ორგანულ მჟავებთანაც, მაგალითად, სალიცილ-მჟავასთან. ამასთან, მას შეუძლია მოგვცეს მარილები ტუტეებთან და ტუტემინათა მეტალებთან.

5.1.B. იმიდაზოლის ქიმიური თვისებები

ელექტროფილური ჩანაცვლება იმიდაზოლის რიგში შეიძლება მოხდეს, ან აზოტის ატომზე, ან ნახშირბადის ატომზე. ელექტროფილური აგენტებისათვის, ბუნებრივია, მეტად სასურველად გამოიყურება პირიდინული აზოტი. ეს ელექტრონული წყვილი შეიძლება გამოყენებულ იქნას პროტონის მიერთებისათვის (შეუღლებული მჟავას წარმოქმნა), ლუისის მჟავების მისაერთებლად (შესაბამისი კომპლექსის წარმოქმნა) და კარბკათიონების მისაერთებლად (იმიდაზოლის მარილების წარმოქმნა). ყველა ეს რეაქცია წარმოადგენს პირველი რიგის რეაქციას თითოეული რეაგენტის მიმართ და შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ელექტროფილური მიერთების რეაქციები. სინამდვილეში აქ საქმე უფრო რთულადაა. უნდა გავითვალისწინოთ, რომ იმიდაზოლში პიროლური და პირიდინული აზოტის ატომები დაკავშირებულია ტაუტომერული გარდაქმნებით, ამიტომ პირიდინულ აზოტზე ელექტროფილური შეტევა უნდა განვიხილოთ ყველა ამ გარდაქმნის გათვალისწინებით, წინააღმდეგ შემთხვევაში შეუძლებელია გარკვევით გამოიკვეთოს, მიდის, თუ არა პირიდინულ აზოტზე ელექტროფილური მიერთება, თუ პიროლურ აზოტზე მიმდინარეობს ჩანაცვლება.

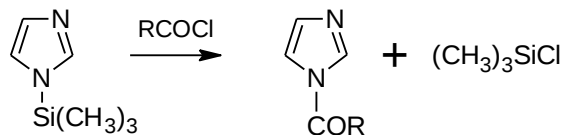
განვიხილოთ ტიპური ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქცია - იმიდაზოლს ნეიტრალური მოლეკულა და ალკილირება იოდინი მეთილით.

პირველ სტადიას წარმოადგენს ალკილის მიერთება პირიდინულ აზოტზე. ამ დროს ირღვევა იმიდაზოლის არომატული სისტემა, ხდება დიდი ენერგიის დახარჯვა. ალკილირების რეაქციის მეორე სტადია მდგომარეობს პიროლის აზოტიდან პროტონის მოხლეჩაში:



ნეიტრალურ არეში ალკილირების რეაქციის გამოსავალი დაბალია, თანამდე პროდუქტის – მეოთხეული მარილის წარმოქმნის გამო.

ალკილირება და ასევე აცილირება და არილირება ნახშირბადის ატომზე იმიდაზოლში არ არის დამახასიათებელი, ხოლო ეს რეაქციები აზოტის ატომზე რბილად მიმდინარეობს. N- აცილიმიდაზოლი კარგი გამოსავლით მიიღება N- ტრიმეთილსილილიმიდაზოლზე მუავას ქლორანჰიდრიდის მოქმედებით:

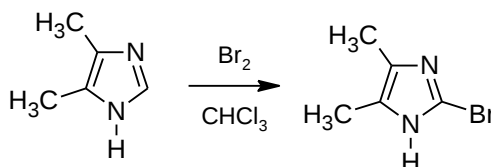


N-აცილიმიდაზოლების საშუალებით ხორციელდება ფერმენტული გადააცილირების რეაქცია.

აცილირებულ იმიდაზოლებს აქვთ დიდი ბიოლოგიური მნიშვნელობა. N-აცილიმიდაზოლების საშუალებით ხორციელდება ფერმენტული გადააცილირების რეაქცია.

იმიდაზოლის ბირთვში მუავა არეში ელექტროფილური ჩანაცვლება ხდება მხოლოდ მე-4, ან მე-5 მდგომარეობაში. მაგალითად, ნიტრირება და სულფირება.

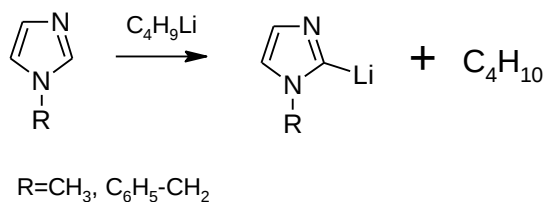
ასევე ჰალოგენირება მიმდინარეობს მე-4 მდგომარეობაში. თუ მე-4 მდგომარეობა დაკავებულია ელექტრონოდონორული ჩანაცვლებით, მაშინ ჩანაცვლება მიმდინარეობს მე-5 მდგომარეობაში, ხოლო თუ ორივე მდგომარეობა – მე-4 და მე-5 - დაკავებულია, მაშინ ძირითადად წარმოიქმნება მე-2 მდგომარეობაში ჩანაცვლებული პროდუქტი:



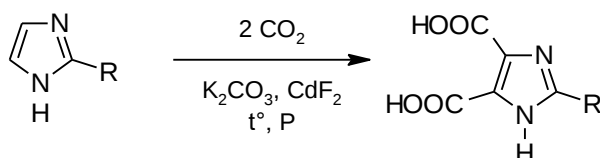
იმიდაზოლის ციკლში ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციების შესწავლა ინტენსიურად დაიწყო უკანასკნელ წლებში. იმიდაზოლის ბირთვში არსებობს ერთი ელექტროფილური ცენტრი, რომელსაც შეუძლია თავის თავზე მიიღოს ნუკლეოფილური შეტევა. ეს არის ნახშირბადის ატომი, რომელიც მოქცეულია ორი აზოტის ატომს შორის. მე-2 მდგომარეობაში ნუკლეოფილური ჩანაცვლება მტკიცდება, როგორც ექსპერიმენტის შედეგების საშუალებით, ასევე გამოთვლილი ელექტრონული სიმკვრივის და ლოკალიზაციის ენერგიის მიხედვით.

იმიდაზოლს ასევე ახასიათებს მეტალირების, ბენზოილირების, კარბონიზაციის, ჟანგვის, ალდგენის და მეტალებთან კომპლექსის წარმოქმნის რეაქციები.

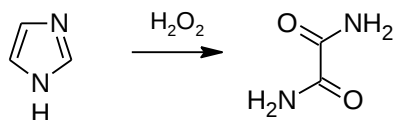
მეტალირების რეაქცია იმიდაზოლზე მეტ - ნაკლებადაა შესწავლილი ლითიუმორგანული ნაერთის მოქმედებით:



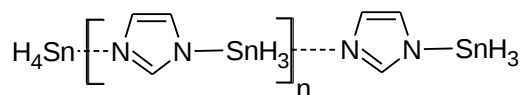
იმიდაზოლის კარბონიზაციის რეაქცია წარმოადგენს იმიდაზოლ-კარბონმჟავების მიღების პრეპარატულ მეთოდს:



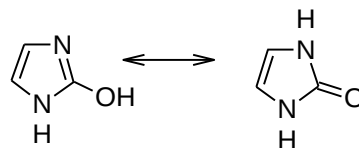
როგორც არომატული ნაერთი – იმიდაზოლი მდგრადია დამჟანგველების მიმართ (აზოტმჟავა, კალიუმის პერმანგანატი), მაგრამ ზეჟანგების მოქმედებით იგი იშლება:



ძალიან მნიშვნელოვანია კომპლექსნარმოქმნის რეაქციები აზოტის ატომის საშუალებით. იმიდაზოლის ბირთვი კოორდინირდება ჰემოგლობინში Fe^{3+} იონთან, რომელიც წარმოადგენს პორფირული და ცილური სტრუქტურების დამაკავშირებელი რგოლს. ყველა კომპლექსნაერთში კომპლექსნარმოქმნის ცენტრად მონაწილეობს ბირთვის პირიდინული აზოტის ატომი, რადგან იმიდაზოლის NH-ჯგუფის სუსტი მჟავა თვისებების გამო შეუძლებელია N-სა და მეტალის შორის σ -ბმის წარმოქმნა. ასეთ N-მეტალაზოლებს აქვთ უნარი წარმოქმნან შემდეგი სახის საინტერესო ოლიგომერები, ან პოლიმერები:



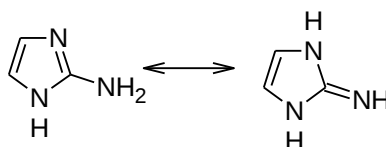
2-ოქსიმიდაზოლი ძირითადად ოქსოფორმაში არსებობს, ისინი იმყოფებიან ტაუტომერულ წონასწორობაში:



4(5) - მდგომარეობაში ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობა მხოლოდ მაშინაა შესაძლებელი, როცა ამ 5(4) მდგომარეობაში ჩანაცვლებულია ძლიერი ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფები.

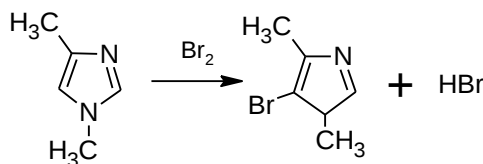
ტაუტომერიის მოვლენა დამახასიათებელია ამინო - იმიდაზოლებისთვისაც:

ამინოიმიდაზო-
ლების ტაუტო-
მერია



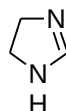
წონასწორობა მთლიანად მარჯვნივაა გადახრილი. ამინოჯგუფის თვისებებიც მთლიანად დამოკიდებულია ციკლში მის მდებარეობაზე. 2-ამინოიმიდაზოლი – მდგრადი ნაერთია და ნაკლებად გვავიწყდება არომატულ ამინებს. ჩვეულებრივ პირობებში იგი არ წარმოქმნის დიაზონაერთებს და არ იძლევა ბენზალდეჰიდთან შიფის ფუძეებს.

საბოლოოდ, შეიძლება ითქვას, რომ 4- და 5- მდგომარეობა “არომატული” ცენტრებია, ხოლო მე-2 მდგომარეობა “ალიფატური” ცენტრია. ელექტროდონორული ჯგუფები 4- და 5- მდგომარეობაში იქცევიან ისე, როგორც ბენზოლის ბირთვის ჩამნაცვლებლები, ანუ ელექტროფილურ ჩანაცვლებაში აადვილებენ რეაქციას და ელექტროფილურ აგენტს უშვებენ ორთო-, ან პარა- მდგომარეობაში:

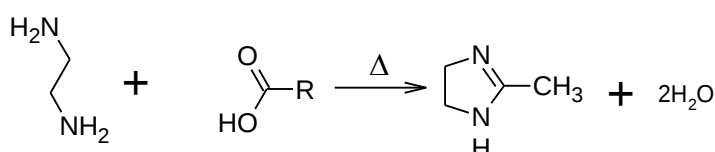


ძლიერი ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები, როგორცაა ნიტროჯგუფი, კარბოქსილური ჯგუფი და სხვ, 4- და 5- მდგომარეობაში იწვევენ იმიდაზოლის ბირთვის დეზაქტივაციას. იმიდაზოლის მეორე მდგომარეობაში არსებული ჩამნაცვლებელი ბირთვის რეაქციის უნარიანობაზე შედარებით უმნიშვნელო გავლენას ახდენს.

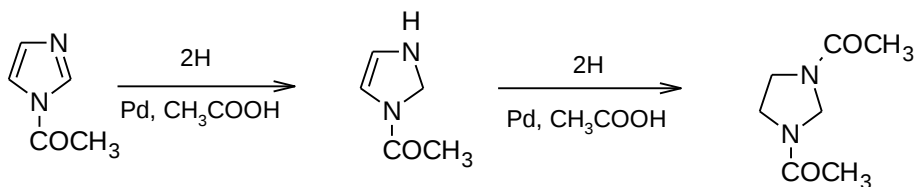
იმიდაზოლის ალდგენილი ფორმებიდან ცნობილია დიჰიდროიმიდაზოლები - იმიდაზოლინები. დღეისათვის ცნობილია მხოლოდ 2-იმიდაზოლინები, რომლებიც ხასიათდებიან ძლიერი ფუძე თვისებებით:



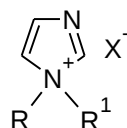
ისინი მიიღებიან 1,2-დიამინების კონდენსაციით მჟავებთან, მარილმჟავის, ან 3-ტოლუოლსულფომჟავის კვალის არსებობისას:



იმიდაზოლის სრული ალდგენის პროდუქტი - ტეტრაჰიდროიმიდაზოლები, ანუ იმიდაზოლიდინები, ნაკლებადაა შესწავლილი. უკანასკნელ პერიოდში ნაჩვენებია იქნა, რომ იგი შეიძლება მივიღოთ იმიდაზოლის უშუალო ალდგენით:



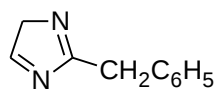
1-ჩანაცვლებულ იმიდაზოლზე მაალკილირებელი აგენტების მოქმედებით მიიღება მათი მეოთხეული მარილები:



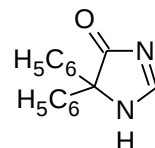
5.1.C. იმიდაზოლების წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება

იმიდაზოლის წარმოებულებს შორის მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს სამკურნალო საშუალებებს, როგორიცაა დიბაზოლი (წნევის დამწვევი საშუალება), პრისკოლი (აფართოებს სისხლძარღვებს),

ნირვანოლი (დიფენონი, გამოიყენება ეპილეფსიური შეტევების დროს):



პრისკოლი



ნირვანოლი
(დიფენონი)

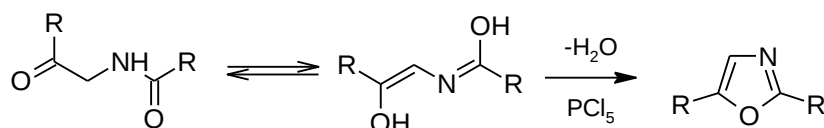
უკანასკნელ ხანებში დიდ ყურადღებას იპყრობს იმიდაზოლური კატალიზი. აღმოჩნდა, რომ იმიდაზოლი ავლენს ძლიერ კატალიზურ თვისებებს ძნელად შესასაპნი ესტერების და მუავათა ამიდების ჰიდროლიზის დროს.

5.1.D. ოქსაზოლი

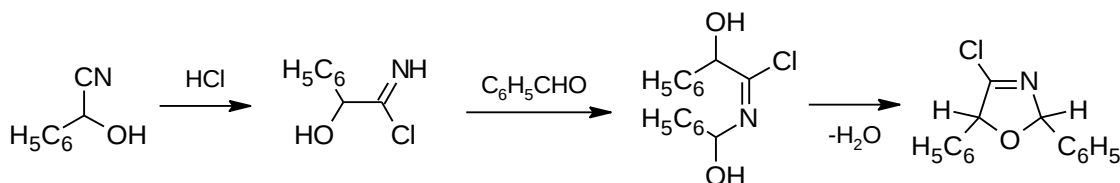
ოქსაზოლი წარმოადგენს ხუთწევრიან ციკლს, რომელიც თავის მოლეკულაში შეიცავს ჟანგბადისა და აზოტის ატომებს 1,3-მდგომარეობაში:



ოქსაზოლების მიღება. ოქსაზოლების მიღების გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს მათი მიღება α-აცელამინოკეტონების ციკლიზაციით (რობინსონ - გაბრიელის სინთეზი):

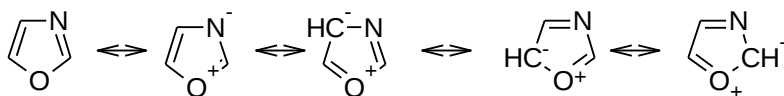


ოქსაზოლები აგრეთვე მიიღება ფიშერის მეთოდით, რომელსაც საფუძვლად უდევს ალდეჰიდების რეაქცია ციანჰიდრინებთან, ქლორწყალბადის თანაობისას:



5.1.E. ოქსაზოლის ელექტრონული სტრუქტურა

ოქსაზოლის არომატული თვისებები დამოკიდებულია π -ელექტრონული სისტემის ციკლურ შეუღლებასთან, რომელიც შედგება $C=C$ ბმის ორი π -ელექტრონისაგან, $N=C$ ბმის 2π -ელექტრონისაგან და ჟანგბადის ატომის თავისუფალი p -ელექტრონული წყვილისაგან. მისი მოლეკულის რეზონანსული ფორმებია:



ამ სტრუქტურების მიხედვით არ შეიძლება დავასკვნათ, რომ ოქსაზოლის ციკლში პირობის ბირთვის მსგავსად, არის ელექტრონული სიმკვრივის სიჭარბე. ოქსაზოლის ციკლის მეზომერულ ეფექტზე ძლიერად მოქმედებს ჟანგბადისა და აზოტის ატომების ძლიერი ინდუქციური ეფექტი და ბირთვის თითოეულ ატომზე ამ ორი ეფექტის მოქმედების შეჯამებით შეიძლება მხოლოდ მიახლოებით ვიმსჯელოთ ოქსაზოლის მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებაზე.

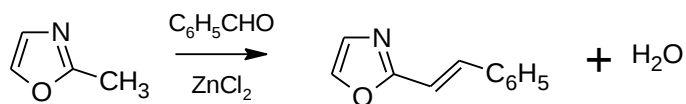
5.1.F. ოქსაზოლის ქიმიური თვისებები

ოქსაზოლები წარმოადგენენ ძალიან სუსტ ფუძეებს. როგორც ჩანს ბირთვში აზოტის ატომის შეცვლა ჟანგბადის ატომით, ზრდის მესამე მდგომარეობაში მყოფი აზოტის ინდუქციურ ეფექტს და ამით ამცირებს ოქსაზოლის ფუძე თვისებას.

ოქსაზოლს არ ახასიათებს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები და ელექტროფილური შეტევა გაუწყვილებელი თავისუფალი ელექტრონული წყვილის მქონე აზოტის ატომზეც ძნელად მიმდინარეობს. აზოტზე მეთილირება შესაძლებელია მხოლოდ ბირთვში ელექტრონოაქცეპტორული ჩანაცვლების არსებობისას.

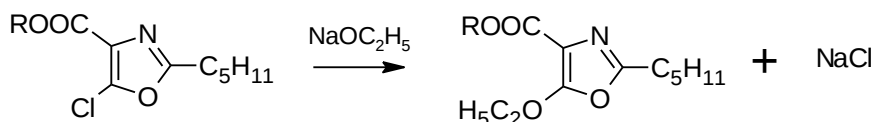
ზოგიერთი ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქცია ჩატარებულ იქნა ოქსაზოლის 2,5-დიფენილ- და 2,4,5-ტრიფენილნაწარმებზე. ამ ნაერთების ნიტრირებისას, ელექტროფილური ჩანაცვლება, როგორც წესი, ხდება არომატული ბირთვის პარა - მდგომარეობაში.

ოქსაზოლის მე-2 მდგომარეობაში მყოფი ჩანაცვლებლები საკმაოდ აქტიურია ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან. მეთილის ჯგუფს შეუძლია მოიხლიჩოს პროტონი ოქსაზოლის ანიონის წარმოქმნით, რომელიც ელექტროფილურ რეაგენტებთან რეაგირებს ჩვეულებრივი სქემის მიხედვით:

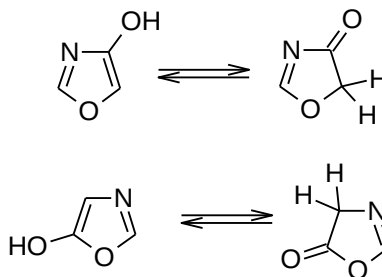


ოქსაზოლის ციკლში მე-2 მდგომარეობაში მყოფი ჰალოგენები ადვილად ჩაინაცვლებიან ნუკლეოფილებით, მაგალითად, ჯგუფებით NHR, OR, SH, OH.

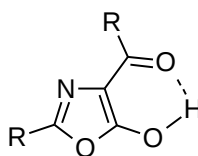
მე-4- და მე-5 მდგომარეობაში ჩამნაცვლებლები ნაკლებ აქტიურია და მათი მოქმედება გვავიწყებს ბენზოლის ბირთვში ზოგიერთი ჩამნაცვლებლის მოქმედებას. მეთილის ჯგუფები ამ მდგომარეობაში არ შედიან კონდენსაციის რეაქციაში კარბონილურ ნაერთთან. მე-5 მდგომარეობაში ჰალოგენებს უნარი აქვთ ჩაინაცვლონ მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მე-4 მდგომარეობაში იმყოფება ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები:



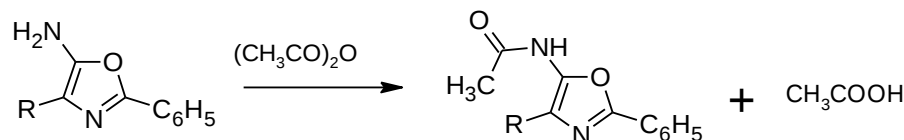
ოქსაზოლის 4- და 5- ოქსიწარმოებულები ჩვეულებრივ არსებობენ აზოლონური ტაუტომერული ფორმით (ოქსიფურანისა და ოქსიპიროლის ანალოგიურად):



თუმცა ჰიდროქსილური ფორმა ზოგჯერ შეიძლება სტაბილიზირებული იქნას ოქსაზოლის ზოგიერთ წარმოებულში არსებული წყალბადური ბმებით:

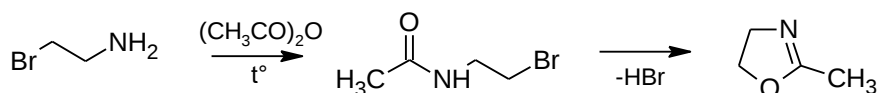


5-ამინოოქსაზოლები, რომლებიც ასევე განიცდიან ტაუტომერულ გარდაქმნებს, ძირითადად არსებობენ ამინურ ფორმაში. ამის დამადასტურებელია აცილირების რეაქციები:



ოქსაზოლის 4-ამინოწარმოებულები წარმოადგენენ არამდგრად ნაერთებს და ისინი ნაკლებადაა შესწავლილი.

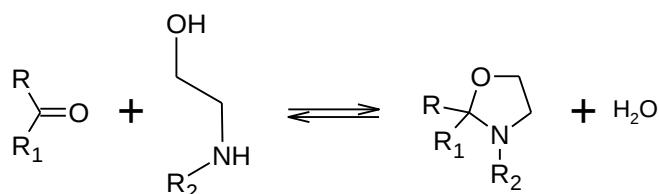
ოქსაზოლის არასრული აღდგენის პროდუქტს წარმოადგენს ოქსაზოლინები, რომელთაგან დღეისათვის ძირითადად გამოკვლეულია 2-ოქსაზოლინები. ოქსაზოლის პირდაპირი ჰიდრირება ციკლის შენარჩუნებით შეუძლებელია, ამიტომ 2-ოქსაზოლინები ჩვეულებრივ მიიღება ირიბი მეთოდით, მაგალითად, შემდეგი რეაქციით:



ეს ნაერთი უფრო ძლიერი ფუძეა, ვიდრე ოქსაზოლები, იმის გამო, რომ აზოტის ელექტრონული წყვილი (რომელიც დიდ წილად განსაზღვრავს ოქსაზოლის ბირთვის ფუძიანობას), 2-ოქსაზოლინებში “თავისუფლდება” არომატული სისტემის გავლენისაგან და უფრო ლაბილურები ხდებიან.

ოქსაზოლების ციკლი მუავების მოქმედებით ჩვეულებრივ იხსნება. ბევრ რეაქციებში 2-ოქსაზოლინები მოგვაგონებს ციკლური ამინოეთერების ქცევას.

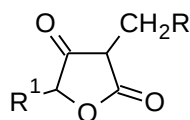
ოქსაზოლის სრული აღდგენის პროდუქტი – ოქსაზოლიდინი – მიიღება β-ამინოსპირტების კარბონილურ ნაერთებთან კონდენსაციით და არა ოქსაზოლის პირდაპირი აღდგენით:



5.1.G. ოქსაზოლების და მათი წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება

ოქსაზოლებს და მის წარმოებულებს დღეისათვის ნაკლები გამოყენება აქვთ.

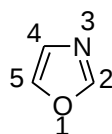
4-ალკილიდენ-5-ოქსაზოლინები გამოიყენებიან სინთეზურ ქიმიაში α -ამინომჟავების მისაღებად. ოქსაზოლინების ზოგიერთი წარმოებული დიდ ინტერესს იმსახურებს ალერგიული დაავადებების დროს იმინოქიმიურ რეაქციებში. 2-ანილიდოოქსაზოლინის ზოგიერთი წარმოებული წარმოადგენს ეფექტურ ადგილობრივ ანესტეზოლოგიურ საშუალებას. 2,5-ოქსაზოლინდიონების პოლიმერიზაციის საფუძველზე მიღებულია სხვადასხვა ბიოპოლიმერები: პოლილიზინი, პოლიორნიტინი, პოლიგლუტამინ მჟავა. ზოგიერთი 2,4-ოქსაზოლიდინდიონები, ზოგადი ფორმულით:



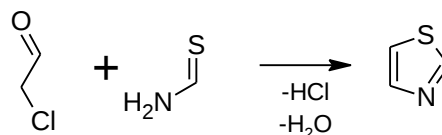
ბარბიტურმჟავას წარმოებულების მსგავსად, წარმოადგენენ საძილე საშუალებებს და კრუნჩხვის საწინააღმდეგო პრეპარატებს. ბენზოქსაზოლები გამოიყენება ციანური საღებრების წარმოებაში. ასე, მაგალითად, საღებარი – ოქსაზოლის ყვითელი, მიიღება 2-მეთილბენზოქსაზოლის იოდმეთილატის ჭიანჭველესტერებთან ურთიერთქმედებით.

5.2. თიაზოლი

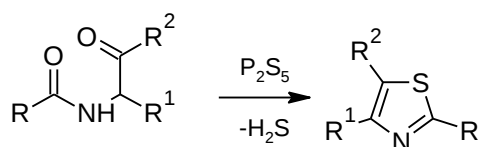
თიაზოლი წარმოადგენს ხუთწევრიან ჰეტეროციკლს ორი ჰეტეროატომით ციკლში, სადაც აზოტი და გოგირდი ბირთვში ერთმანეთის მიმართ იმყოფებიან β - მდგომარეობაში:



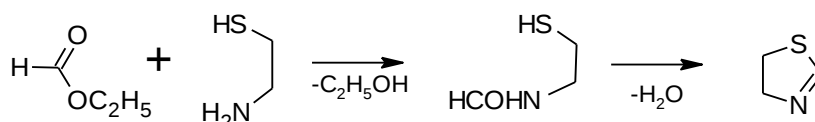
მიღების ზოგადი მეთოდები. თიაზოლის მიღების ერთ - ერთ საუკეთესო მეთოდს წარმოადგენს განჩის მეთოდი (1888), რომელსაც საფუძვლად უდევს რეაქცია α -ჰალოგენკეტონებსა (ან β -ჰალოგენალდეჰიდებსა) და თიოამიდებს შორის. ამ მეთოდმა დიდი გამოყენება ჰპოვა იმის გამო, რომ სანყის ნივთიერებები საკმაოდ ხელმისაწვდომია:



თიაზოლი ასევე მიიღება α -აცელამინოკარბონილური ნაერთების ურთიერთქმედებით P_2S_5 -თან:



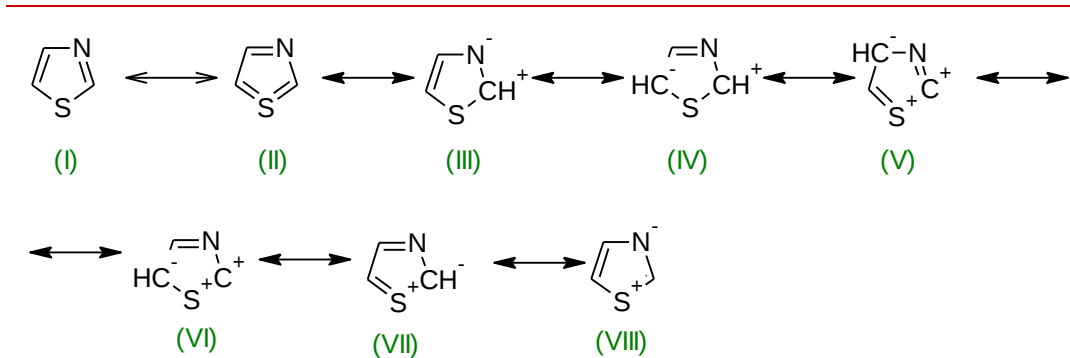
2-თიაზოლინის და თიაზოლინიდების მისაღებად ასევე ხელსაყრელ მეთოდს წარმოადგენს β -მერკაპტოალკილამინების ურთიერთქმედება რთულ ესტერებთან. ამ დროს ჯერ მიიღება 3-აცელამინოალკილმერკაპტანები, რომლებიც ფოსფორის ანჰიდრიდის საშუალებით განიცდიან დეჰიდრატაციას, ან გაცხელებით ციკლიზირდებიან და იძლევიან 2-თიაზოლინებს:



რეაქცია საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს კარგი გამოსავლით.

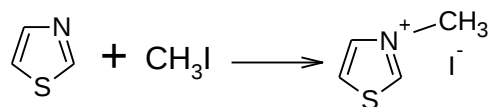
5.2.A. თიაზოლის პოქსტრონული სტრუქტურა

თიაზოლი წარმოადგენს ჰეტეროციკლურ ნაერთს, კარგად გამოხატული არომატული თვისებებით. როგორც ადრე ავლენიშნეთ, თიაზოლი ისე ჰგავს პირიდინს, როგორც თიოფენი ბენზოლს, რაც დასტურდება მრავალი კლასიკური რეაქციით. მასში ელექტრონების განაწილება პასუხობს რეზონანსული სტრუქტურების ნაკრებს:

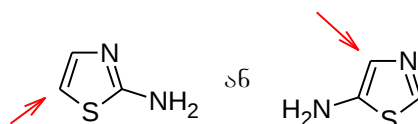


თიაზოლის რეზონანსული სტრუქტურების ჰიბრიდში თავისი წვლილი შეაქვს V, VI, VIII ფორმებს. გოგირდის ატომზე დადებითი მუხტი გვიჩვენებს, თუ რამდენად ძლიერადაა დელოკალიზებული მისი გარე ელექტრონები.

თიაზოლის ქიმიური თვისებები. თიაზოლი წარმოადგენს სუსტ ფუძეს და მას შეუძლია ძლიერ მჟავებთან მოგვცეს მდგრადი მარილები, იგი ასევე წარმოქმნის თიაზოლიუმის მარილებს აქტიურ მაალკილირებელ ნაერთებთან:

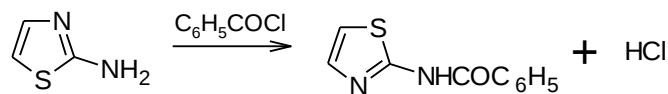


ნიტრირების, სულფირების და ჰალოგენირების პირდაპირი რეაქციები თიაზოლთან ძალიან ძნელად მიმდინარეობს, მგრამ მე-2 მდგომარეობაში ძლიერი ელექტროდონორული ჩამნაცვლების (მაგალითად, ამინოჯგუფი) არსებობის დროს, თიაზოლის ნიტრირება ხდება მე-5 მდგომარეობაში:



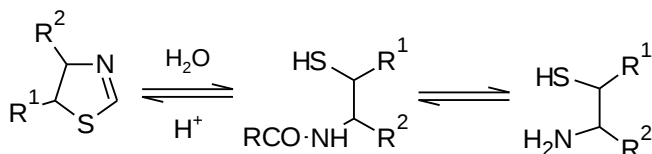
ელექტროფილური ჩანაცვლების სხვა რეაქციები (სულფირება და ჰალოგენირება) შეიძლება განხორციელდეს მე-4 და მე-5 მდგომარეობაში მხოლოდ მაშინ, თუ ბირთვი შეიცავს ელექტროდონორულ ჩამნაცვლებლებს. თიაზოლის წარმოებულებიდან შედარებით კარგადაა შესწავლილი ამინოთიაზოლები, განსაკუთრებით 2- და 5-

ამინოთიაზოლი. 4-ამინოთიაზოლი ცნობილია მხოლოდ მათი აცილწარმოების სახით:

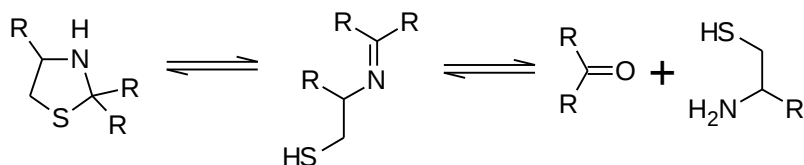


2- და 5-ამინოთიაზოლები ამჟღავნებენ ტიპურ არომატულ თვისებებს: შედიან დიაზოტირების და ასევე კონდენსაციის რეაქციებში, აღდგენილებთან წარმოქმნიან შიფის ფუძეებს.

თიაზოლის აღდგენილი ფორმები - თიაზოლინები და თიაზოლიდინები კარგადაა შესწავლილი. თიაზოლინები უშუალო აღდგენით არ მიიღებიან და მათ სხვა მეთოდებით ღებულობენ. თიაზოლინები უკვე აღარ წარმოადგენენ არომატულ ნაერთს და ისინი იქცევიან ისე, როგორც აციკლური ამინები. თიაზოლინის ბირთვი ადვილად იხსნება კონცენტრირებული მარილმჟავის თანაობისას და ამ დროს მიიღება მერკაპტოალკილამინები:



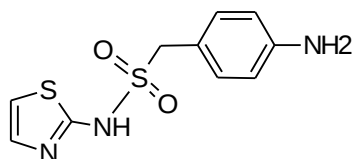
თიაზოლის სრული აღდგენის პროდუქტი ხასიათდება მეორეული ამინის თვისებებით. იგი ადვილად აცილირდება და ალკილირდება აზოტის ატომზე. თიაზოლიდინის ბირთვი არამდგრადია - ნეიტრალურ არეშიც კი წონასწორობაში იმყოფება ღია თიოლურ ფორმასთან ან საწყის ნივთიერებებთან, საიდანაც მოცემული თიაზოლინიდი იყო მიღებული:



5.2.B. თიაზოლის წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება

თიაზოლის ბირთვი შედის ვიტამინ B1 (თიამინი) შეგენილობაში, ასევე პენიცილინის, კარბოქსილაზის ფრაგმენტებში და სხვა ბუნებრივი ნაერთის შედგენილობაში. მისი წარმოებულები

გამოიყენება სამკურნალო ნაერთების მოსამზადებლად. ერთ - ერთი მათგანია სულფონამიდური პრეპარატი - სულფათიაზოლი (ნორსულფაზოლი), რომელსაც ძლიერი ბაქტერიოციდური მოქმედება ახასიათებს:

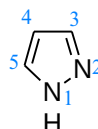


თიაზოლი აგრეთვე შედის ბენზთიაზოლური ციანინური საღებრების შედგენილობაში.

თიაზოლი აგრეთვე შედის ბენზთიაზოლური ციანინური საღებრების შედგენილობაში. ისინი წარმოადგენენ საღებრებს ფოტოსენსიბილიზატორში, რომელსაც ხშირად ხმარობენ ფერად და ინფრანითელ ფოტოგრაფიაში.

5.2.C. პირაზოლი (1,2-პზოლი)

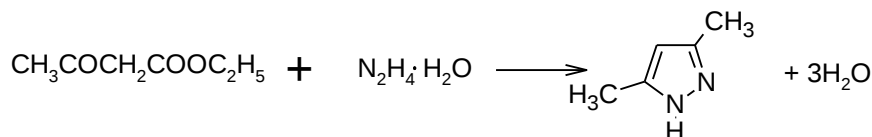
პირაზოლი წარმოადგენს ხუთწევრიან ციკლს, სადაც იმიდაზოლისაგან განსხვავებით აზოტის ატომები ერთმანეთის გვერდითაა განლაგებული:



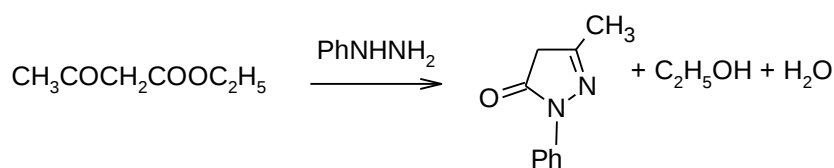
პირაზოლისა და იმიდაზოლის რეაქციისუნარიანობაში ბევრი რამ არის საერთო.

მიღების ზოგადი მეთოდები:

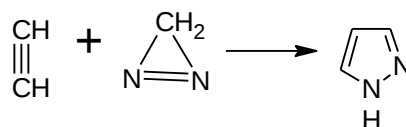
საწყის ნაერთს ამ მეთოდში წარმოადგენს 1,3-კარბონილური ნაერთი და ჰიდრაზინი, კერძოდ, აცეტილაცეტონი და ჰიდრაზინჰიდრატი იძლევიან 3,5-დიმეთილპირაზოლს:



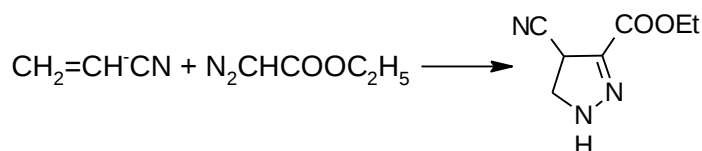
ამავე მეთოდით β-კეტოესტერისა და ჩანაცვლებული ჰიდრაზინისაგან, შეიძლება მივიღოთ პირაზოლის წარმოებული – ჩანაცვლებული პირაზოლონ-5:



პირაზოლი ასევე მიიღება აცეტილენის დიაზომეთანთან ურთიერთქმედებით:



პირაზოლის მიღება ასევე შეიძლება α,β -უჯერი მუავების ესტერების, β -უჯერი ნიტრილების, α,β -უჯერი კეტონების და სხვა ოლეფინური ნაერთების ურთიერთქმედებით ალიფატურ დიაზონაერთებთან კატალიზატორების (სპილენძის ფხვნილი და სპილენძის მარილების თანაობისას) და უკატალიზატოროდ, გაცხელებით (ან გაცხელების გარეშე) შეიძლება მივიღოთ პირაზოლის სხვადასხვა წარმოებულები დამაკმაყოფილებელი გამოსავლით:

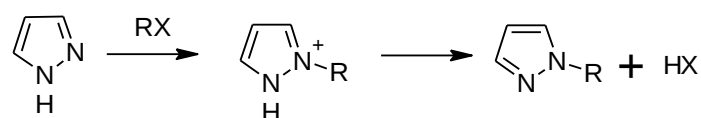


პირაზოლის ელექტრონული სტრუქტურა. პირაზოლის არომატული ხასიათი დაკავშირებულია π -ელექტრონული სისტემის წარმოქმნასთან, რომელშიც იმიდაზოლის მსგავსად შედის აზოტის ორი ატომის სამი ელექტრონი. ერთმანეთის მიმართ მეზობლად განლაგებული ორი აზოტის ატომი თავისი ელექტროუარყოფითობის მეშვეობით ხდება უარყოფითი იდუქციური ეფექტის წყარო. მათი მეზობელი ნახშირბადის ატომები თავის თავზე განიცდიან მათ მოქმედებას და ატარებენ რამდენადმე დადებითი მუხტის სიჭარბეს. მე-4 მდგომარეობის ნახშირბადის ატომი პირაზოლის ციკლში არის “კუნძულის” მდგომარეობაში, რომელთანაც ძლივს აღწევს ინდუქციური ეფექტები. მართალია, პირაზოლის ბირთვში ატომებზე ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება არ არის დამოკიდებული მხოლოდ აზოტის ატომის ინდუქციურ ეფექტზე, იგი აგრეთვე დამოკიდებულია პირაზოლში ინდუქციური და მეზომერული ეფექტების ჯამზე. პირაზოლში აზოტის თითოეული ატომი იქცევა ისე,

როგორც მეტა - ორიენტანტი და მეზომერული ეფექტის გამო ამ შემთხვევაში ამაღლებული ელექტრონული სიმკვრივე შენარჩუნებულია მე-4 მდგომარეობაში, ხოლო 3- და 5- მდგომარეობაში არის ნაკლები ელექტრონული სიმკვრივე. პიროლისა და პირაზოლის მოლეკულებს შორის განსხვავება შემდეგში მდგომარეობს: პიროლის პოლარიზაცია ძირითადად განპირობებულია, როგორც მეზომერული ეფექტის შედეგი, ხოლო პირაზოლის პოლარიზაცია, როგორც ორი აზოტის ატომის ინდუქციური ეფექტი, რომელიც განსაზღვრავს ბირთვის მეზომერულ ეფექტს.

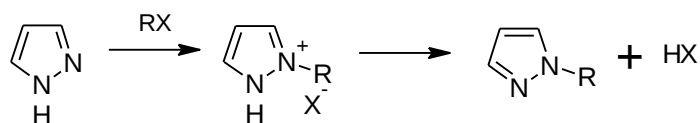
პირაზოლის ქიმიური თვისებები. პირაზოლი სუსტი ფუძეა. იგი ამიაკზე, პირიდინზე და იმიდაზოლზე უფრო სუსტი ფუძეა. ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ პირაზოლის ერთი აზოტის ატომის თავისივალე ელექტრონული წყვილი, რომელიც ნაერთს აძლევს ფუძე თვისებას, დამატებით უკავშირდება აზოტის ატომის ელექტროსტატიკურ ურთიერთქმედებას. ამასთან, პირაზოლი ამჟღავნებს ძალიან სუსტ მჟავა თვისებას – აზოტის ატომთან წყალბადის ატომი ძალიან ადვილად ჩაინაცვლება მეტალებით, როგორცაა მაგნიუმი, ვერცხლი.

პირაზოლის ერთ - ერთი მნიშვნელოვანი რეაქციაა ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქცია. ელექტროფილურ შეტევას განიცდის როგორც აზოტის ატომები, ასევე ბირთვის ნახშირბადის ატომები. აღსანიშნავია, რომ თუ ნახშირბადის ატომისათვის ელექტროფილური ჩანაცვლება მიმდინარეობს კლასიკური მექანიზმით, აზოტის ატომისათვის ელექტროფილური მიერთების (პირიდინის ატომზე), რეაქციების განვითარება ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციად (პიროლის აზოტზე), გამოწვეულია აზოტის ატომებს შორის პროტონის მიგრაციით და შესაძლებელია მხოლოდ N-არაჩანაცვლებული პირაზოლებისათვის:

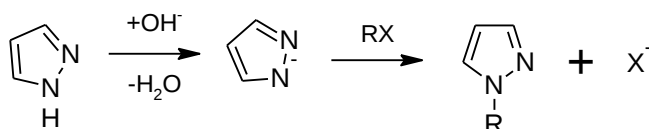


პირაზოლისათვის დამახასიათებელია ელექტროფილური ჩანაცვლების შემდეგი რეაქციები: ნიტრირება, სულფირება, ალკილირება, აცილირება, ჰალოგენირება.

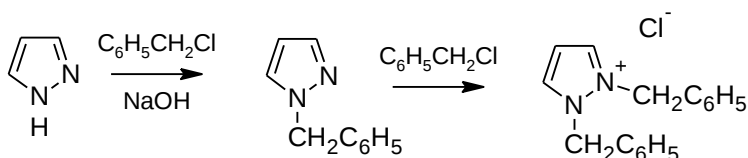
ალკილირება. რამდენადაც ალკილი სუსტი ელექტროფილია, ხოლო პირაზოლის ციკლში ნახშირბადის ატომებს ელექტრონების უმნიშვნელო სიჭარბე აქვთ, ან სრულიად არ გააჩნიათ, პირაზოლის ნახშირბადის უშუალო ალკილირება (განსაკუთრებით N-არაჩანაცვლებული), არ მიმდინარეობს. სამაგიეროდ, ალკილირება აზოტზე ადვილად მიმდინარეობს, ან ნეიტრალურ, ან ფუძე არეში. ნეიტრალურ არეში ალკილირდება პირაზოლის თავისუფალი ფუძე, პირველ რიგში მე-2 მდგომარეობაში მყოფი აზოტის ატომი:



ტუტე არეში ალკილირდება პირაზოლის ანიონური ფორმა:



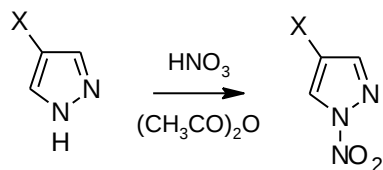
ჭარბი მალკილირებელი აგენტი ახდენს კვატერნიზაციას:



აცილირება. ეს რეაქცია ადვილად მიმდინარეობს აზოტის ატომზე, სადაც მალკილირებელი აგენტებია: აცილქლორიდი, მუავათა ანჰიდრიდები, ფოსგენი და სხვ. ალკილურ წარმოებულებთან შედარებით N-აცილპირაზოლები მდგრადი ნაერთებია.

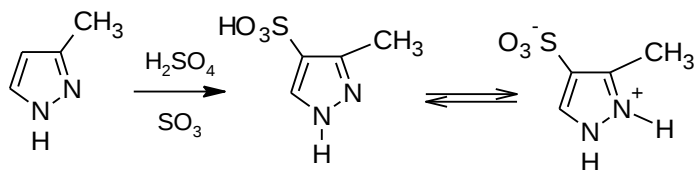
ნიტრირება მიმდინარეობს მკაცრ პირობებში, რადგანაც თავდაპირველად მიღებული პირაზოლიუმის კათიონი ხელს უშლის ელექტროფილური შეტევის განვითარებას. ასეთი კათიონის წარმოქმნის შესაძლებლობის შემცირებისას, მაგალითად, 1-ფენილპირაზოლის შემთხვევაში, ნიტრირება პირაზოლის ბირთვში, ან მე-4 მდგომარეობაში მიმდინარეობს, ან ბენზოლის ბირთვის პარა - მდგომარეობაში, ამასთან საკმაოდ რბილ პირობებში (HNO_3 , 20°C). ნიტრირების რეაქციის მიმდინარეობაზე დიდ გავლენას ახდენს პირაზოლის ციკლში ჩამნაცვლების არსებობა, მაგალითად, 1-ფენილ-3-მეთილპირაზოლი ნიტრირდება მხოლოდ მე-4 მდგომარეობაში, ხოლო 1-მეთილ-5-კარბონმუავა პირაზოლი ნიტრირდება ბენზოლის ბირთვის მხოლოდ პარა - მდგომარეობაში, ანუ, როგორც მოსალოდნელი იყო, ელექტროდონორული ჩამნაცვლებელი აადვილებს პირაზოლის ნიტრირებას. საინტერესოა, რომ პირაზოლი, NH-ჯგუფში არაჩანაცვლებული და მე-4 მდგომარეობაში ელექტროდონორული ჯგუფით, ძმარანჰიდრიდისა

და მბოლავი HNO_3 -ის წარევის ურთიერთქმედებით, სიცივეზე იძლევა 1 - ნიტროპირაზოლს:

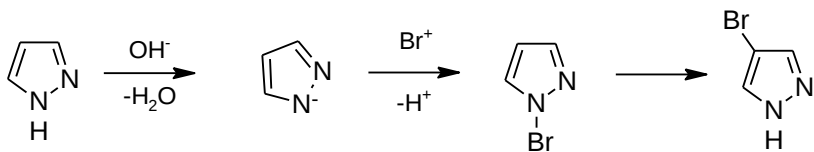


ამ რეაქციაში პირაზოლის ბირთვი გამოდის როგორც ელექტროფილური სისტემა.

სულფირება. პირაზოლის სულფირება მიმდინარეობს ძალიან მკაცრ პირობებში, მაგალითად, 3-მეთილპირაზოლი განიცდის სულფირებას მე-4 მდგომარეობაში 100°C -ზე გაცხელებით, 6 სთ განმავლობაში, 20%-იანი ოლეუმის თანაობისას. წარმოქმნილი პირაზოლსულფომჟუვა არსებობს ორი წონასწორული ფორმით – ნეიტრალური და ბიპოლარული:



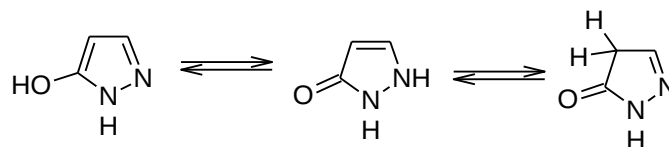
ჰალოგენირება პირაზოლის ბირთვში ჩვეულებრივ მიმდინარეობს მე-4 მდგომარეობაში, ნეიტრალურ, ან ფუძე არეში. ფუძე არეში თავდაპირველად წარმოიქმნება პირაზოლის ანიონი, აზოტზე ჰალოგენის შემდგომი მიერთებით:



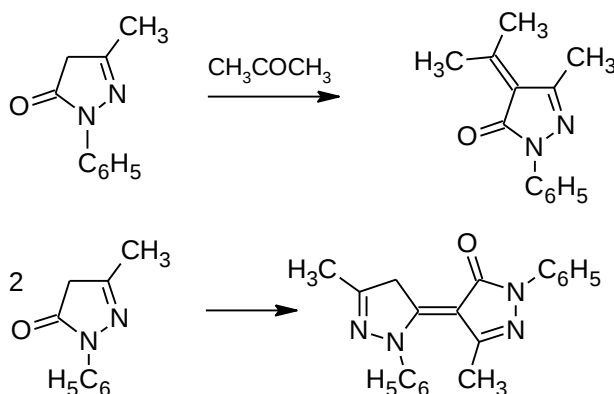
მე-4 მდგომარეობაში ელექტრონოაქცეოტორული ჯგუფის არსებობის დროს, ბრომირება შეიძლება გაჩერდეს 1- ჰალოგენწარმოებულის მიღების სტადიაზე:

ისე კონცენტრირებულ მუჟებთან. ისინი იძლევიან შეფერვას რკინის ქლორიდთან.

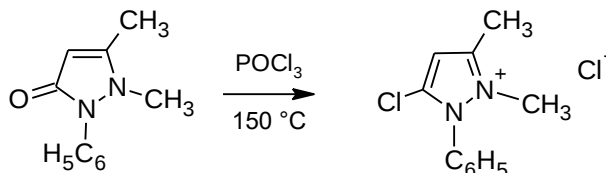
ყველაზე მეტად შესწავლილია 5-ოქსიპირაზოლი. დღეისათვის მიჩნეულია, რომ იგი იმყოფება ტაუტომერულ წონასწორობაში ორ ოქსოფორმას შორის:



პრაქტიკულად წონასწორობა მთლიანად გადახრილია ოქსოფორმისაკენ. კარბონილის ჯგუფის არსებობა ააქტიურებს მე-4 მდგომარეობის მეთილენური ჯგუფის წყალბადებს და ზოგიერთ რეაქციებში (მაგალითად, 1-ფენილ-3-მეთილ-5-პირაზოლინი იქცევა, როგორც აცეტომარესტერი), რომელშიც ადვილად მიმდინარეობს ალკილირება მე-4 მდგომარეობაში. ამავე მდგომარეობის მეთილენური ჯგუფი ასევე შედის კონდენსაციაში ალდეჰიდებთან და კეტონებთან, ან 5-პირაზოლინის მეორე მოლეკულასთან, გაცხელებით:

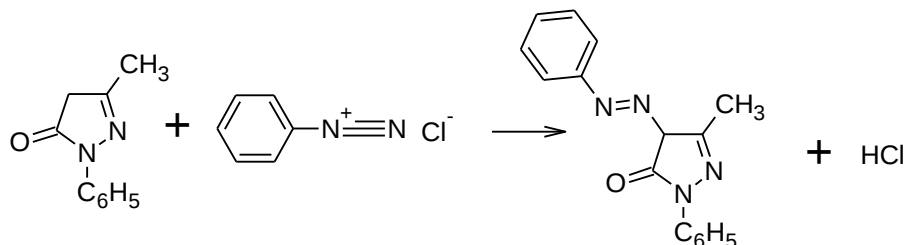


ისევე როგორც სხვა პირაზოლინები, 1-ფენილ-3-მეთილ-5-პირაზოლინი, წარმოადგენს ამფოტერულ ნივთიერებას. იგი ადვილად წარმოქმნის ქლორწყალბადის მარილებს კობალტთან და ვერცხლთან. POCl_3 -თან გაცხელებით კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადი შეიძლება ჩაინაცვლოს ქლორით:

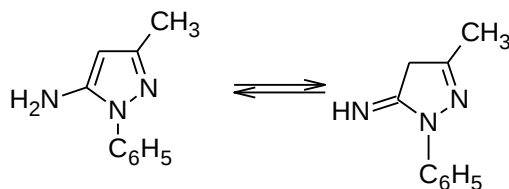


ამ გზით შესაძლებელია მივიღოთ საკმაოდ ძნელად მისაღები 5-ჰალოგენპირაზოლები.

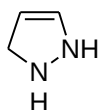
საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს 1-ფენილ-3-მეთილ-5- პირაზო-ლინის დიაზონიუმის მარილებთან აზოშეუღლების რეაქციები. მიღებული ნაერთები ფართოდ გამოიყენება საღებრების წარმოებაში:



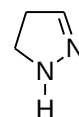
პირაზოლის ამინოწარმოებულები შედარებით ნაკლებადაა შესწავლილი. 3-ამინოპირაზოლი მხოლოდ ამინოფორმაში არსებობს და მასზე ლიტერატურაში ცოტა მონაცემებია. 4-ამინოპირაზოლს ჩვეულებრივ ღებულობენ მე-4 მდგომარეობაში მყოფი ნიტროჯგუფის აღდგენით. იგი იქცევა ისე, როგორც ტიპური არომატული ამინი – წარმოქმნის დიაზონიუმის მარილებს, შედის შეუღლების რეაქციებში, ადვილად აცილირდება და ასევე კონდენსირდება ალდეჰიდებთან. ამინოფორმაში არსებობს 5-ამინოპირაზოლიც, მაგრამ არ გამოირიცხება იმინოფორმის არსებობაც:



პირაზოლინის აღდგენილი ფორმები: პირაზოლინები და პირაზოლინიდები. პირაზოლინები წარმოადგენენ პირაზოლის არასრული აღდგენის პროდუქტს:



3-პირაზოლინი



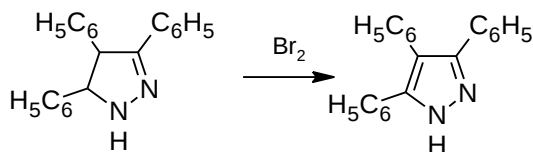
2-პირაზოლინი

პირაზოლინებისათვის ცნობილია მთელი რიგი ტაუტომერული გარდაქმნები. ამასთან, ბევრი მათგანი შეიძლება გამოვყოთ სუფთა სახით (მათ შორის აზოტზე არაჩანაცვლებულები).

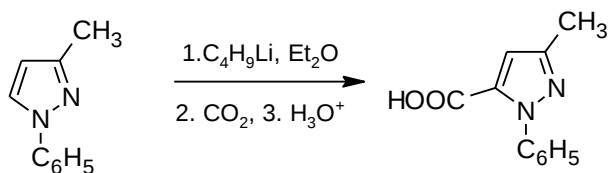
პირაზოლინები წარმოადგენენ საკმაოდ რეაქციისუნარიან ნაერთებს, ადვილად განიცდიან აცილირებას NH-ჯგუფზე ორმაგი ბმის მიგრაციის გარეშე. ისინი აზოტმუავასთან ურთიერთქმედებით გაცივებით, იძლევიან ნიტროზომინებს, ასევე კომპლექსურ მარილებს ქლორმუავასთან, ქლორიან ვერცხლისწყალთან და ა.შ. ისინი იქცევიან როგორც ალიფატური მეორეული ამინები.

პირაზოლინებისათვის ცნობილია მთელი რიგი გადაჯგუფების რეაქციები. 5-ფენილპირაზოლინი, ძალიან მკაცრ პირობებში (ტუტე, 200°C), გადაჯგუფდება 3-ფენილპირაზოლინში – ბირთვის შემდგომი გახსნით და აზოტის გამოყოფით.

პირაზოლინის დაუანგვა ბრომის საშუალებით, ასევე კალიუმის პერმანგანატით, ტყვიის ოქსიდით, იძლევა პირაზოლებს. ასე, მაგალითად, 3,4,5-ტრიფენილპირაზოლინი ბრომით დაუანგვის დროს იძლევა შესაბამის პირაზოლს:



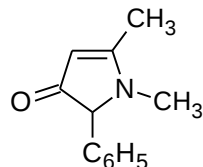
ასევე ცნობილია პირაზოლის მეტალირების რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს მე-5 მდგომარეობაში:



5.2.D. პირაზოლის წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება

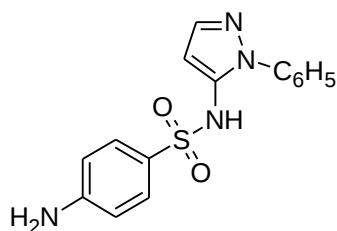
პირაზოლების გამოყენების ყველაზე ფართო სპექტრია მისი გამოყენება სამკურნალო პრეპარატებად. ისინი აგრეთვე გამოიყენებიან, როგორც საღებრები, ლუმინესცენტიური და

ფლუორესცენტიური ნივთიერებები და სხვ. ფარმაკოლოგიურ პრეპარატებში განსაკუთრებული მნიშვნელობა მოიპოვა ანტიპირინის წარმოებულებმა, მათ შორის, 1-ფენილ-2,3-დიმეთილ-5-პირაზოლინმა (სიცხის დამწვევი საშუალება):

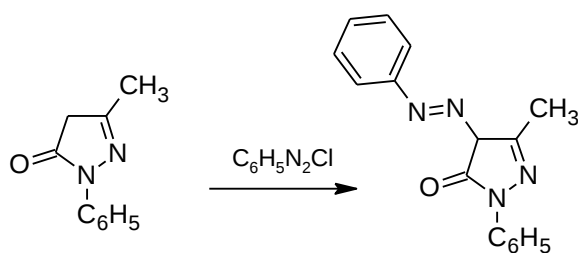


სულფონამიდური
პრეპარატები

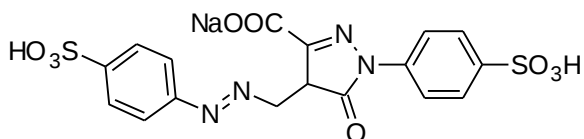
ანტიპირინის საკმაოდ ცნობილი წარმოებულებია: პირამიდილი და ანალგინი. პირაზოლი აგრეთვე შედის სულფონამიდური პრეპარატის “ორისულის” შედგენილობაში:



ეს პრეპარატი ხასიათდება ხანგრძლივი ბაქტერიოსტატიკური მოქმედებით. პირაზოლების გამოყენების მეორე ფართო სპექტრია, პირაზოლის საღებრების ქიმია, რომლის საფუძველსაც წარმოადგენს 1-ფენილ-3-მეთილ-5-პირაზოლინის შეუღლება დიაზონიუმის მარილებთან:

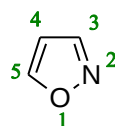


პირაზოლინის რიგის საღებარი – ყვითელი ცეტრაზინი, აშშ-ში გამოიყენება კვების მრეწველობაში. პირაზოლინური საღებრები გამოიყენება აგრეთვე ფერად ფოტოგრაფიაში.



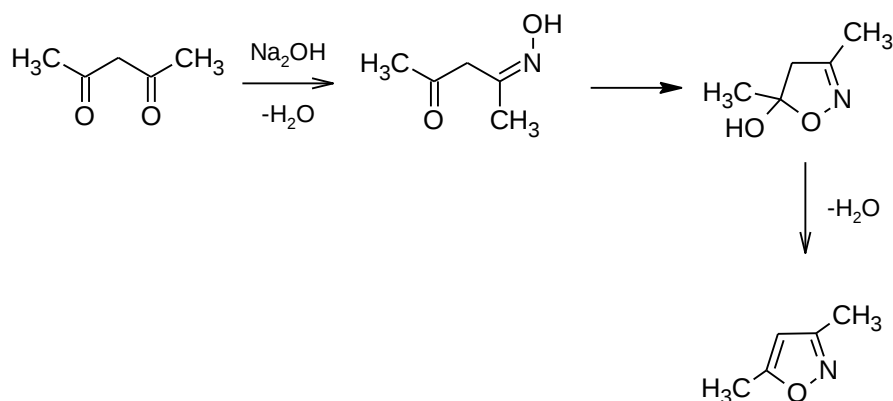
5.2.E. იზოქსაზოლი

იზოქსაზოლი წარმოადგენს პირაზოლის ჟანგბადიან ანალოგს:

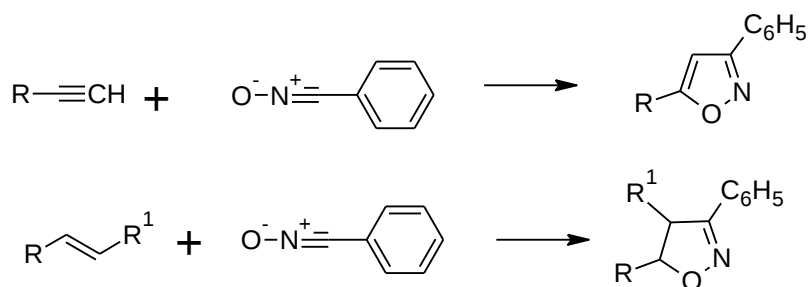


იზოქსაზოლის ციკლში შერწყმულია პირიდინის (პირიდინული აზოტის გამო) და ფურანის (ფურანული ჟანგბადის გამო) ზოგიერთი თვისება, ამის გამო ხშირად თვლიან, რომ იზოქსაზოლი ისეთივე მიმართებაშია პირიდინთან, როგორც ფურანი ბენზოლთან.

მიღების მეთოდები. იზოქსაზოლის მიღების ზოგადი მეთოდი ეყრდნობა ჰიდროქსილამინის ურთიერთქმედებას 1,3-ბიფუნქციონალურ ნაერთთან:

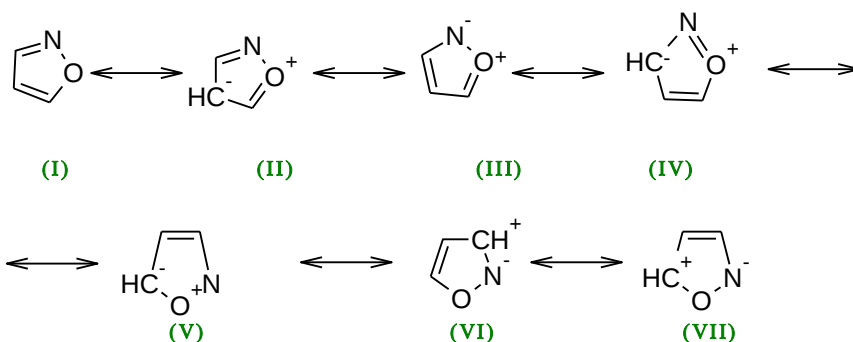


იზოქსაზოლის მიღების შემდგომი მეთოდი მდგომარეობს აცეტილენური ან ოლეფინური წარმოებულების ნიტრილების ოქსიდებთან ურთიერთქმედებაში, სადაც მიიღება იზოქსაზოლები და შესაბამისად იზოქსაზოლინები:



5.2.F. იზოქსაზოლის ელექტრონული სტრუქტურა

იზოქსაზოლის ბირთვის არომატულობას, ოქსაზოლის მსგავსად, განაპირობებს π -ელექტრონული სექსეტი, რომელიც წარმოიქმნება ნახშირბადის ატომების სამი ელექტრონისაგან, უანგბადის ატომის ორი ელექტრონისა და აზოტის ატომის ერთი ელექტრონისაგან. იგი წარმოადგენს რეზონანსული სტრუქტურების თავისებურ ჰიბრიდს:



(I), (II), (III), (IV) და (V) სტრუქტურები გვაცხადებენ ფურანის რეზონანსულ ფორმას, (VI) და (VII) სტრუქტურები კი - პირიდინის ფორმას. ყველა რეზონანსული სტრუქტურა გულისხმობს იზოქსაზოლის გარკვეულ დიპოლურ მომენტს (2.81 D). იზოქსაზოლის ბირთვში, ისე როგორც ოქსაზოლში, ელექტრონების განაწილება არათანაბარია. ინდუქციური და მეზომერული ეფექტების მოქმედებით, იზოქსაზოლი გვაცხადებს პირაზოლს, იმ განსხვავებით, რომ ერთი აზოტის ატომის შეცვლა უანგბადით იწვევს დამატებით გართულებებს სარეაქციო უნარის ცენტრების განსაზღვრაში.

5.2.G. იზოქსაზოლის ქიმიური თვისებები

როგორც ფურანისათვის, ასევე იზოქსაზოლისათვის, რეაქციები შეიძლება დაიყოს ორ ტიპად: ციკლის შენარჩუნებით და ციკლის გახსნით. პირველ ტიპს მიეკუთვნება ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები ნახშირბადის ატომებთან და ელექტროფილური მიერთების რეაქციები აზოტის ატომზე, აგრეთვე ნუკლეოფილური

ჩანაცვლების ზოგიერთი რეაქცია. ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში იზოქსაზოლი ნაკლებად აქტიურია, ვიდრე ხუთნევრიანი ჰეტეროციკლები ერთი ჰეტეროატომით ციკლში. იგი უფრო ჰგავს პირიდინს, მაგრამ მასზე აქტიურია. იზოქსაზოლის მე-4 მდგომარეობაში ჩანაცვლება ანალოგიურია პირიდინის β-მდგომარეობაში ჩანაცვლებისა, რადგანაც ორივე შემთხვევაში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში ჯგუფის წამმართველ როლს ასრულებს აზოტი.

იზოქსაზოლი ნიტრირდება მე-4 მდგომარეობაში 35-40°C-ზე. ალკილჩანაცვლებული იზოქსაზოლები ნიტრირდებიან ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) - ის ნარევიტ. 100°C-ზე, კარგი გამოსავლით.

ფენილჩანაცვლებული იზოქსაზოლები ნიტრირდებიან და იძლევიან ნიტროწარმოებულებს, რომლებშიც NO_2 -ის ჯგუფი იმყოფება ფენილის ბირთვის პარა-მდგომარეობაში. ამ შემთხვევაში ნიტრირება უფრო სწრაფად მიმდინაეობს, ვიდრე ალკილჩანაცვლებულ იზოქსაზოლებში.

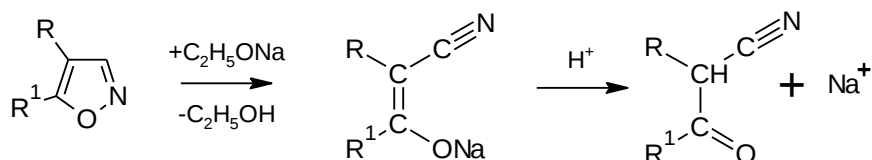
იზოქსაზოლის სულფირება მიმდინარეობს ძალიან მკაცრ პირობებში (ოლეუმის გამოყენებით) და იძლევა იზოქსაზოლის 4-სულფონანარმს, არც თუ ისე დიდი გამოსავლით.

იზოქსაზოლის და მისი ალკილ- და არილწარმოებულების ჰალოგენირება მზის სხივების მოქმედებით და გაცხელებით, ან რკინის თანაობისას, იძლევა 4-ჰალოგენჩანაცვლებულ იზოქსაზოლს, კარგი გამოსავლით.

იზოქსაზოლის აზოტის ატომზე ელექტროფილური შეტევის დროს, შეიძლება წარმოიქმნას კოორდინაციული ნაერთები (პირიდინისა და სხვა აზოლების მსგავსად), ჰალოგენებთან, კადმიუმთან, ცინკთან.

ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები იზოქსაზოლისათვის უფრო ადვილად მიმდინარეობს, ვიდრე შესაბამისი რეაქციები ბენზოლის რიგში და გვაგონებენ ჰალოგენწარმოებულების ანალოგიურ რეაქციებს.

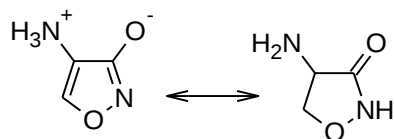
იზოქსაზოლის ბირთვის გახსნით მიმდინარეობს ნუკლეოფილური მიერთება და ალდგენის რეაქციები. ციკლის გახსნა ამ დროს ხდება O-N ბმაზე. ნუკლეოფილური მიერთების დროს ციკლის გახსნა უფრო ადვილად მიმდინარეობს ფუძე არეში:



იზოქსაზოლის წარმოებული ციკლოსერინი გამოიყენება როგორც ტუბერკულოზის საწინააღმდეგო ანტი-ბიოტიკი.

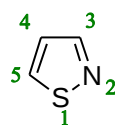
იზოქსაზოლმა და მისმა წარმოებულებმა ჯერ კიდევ ვერ ჰპოვეს პრაქტიკული გამოყენება, მაგრამ ერთი მისი წარმოებული –

ციკლოსერინი, ფართოდ გამოიყენება, როგორც ტუბერკულოზის სანინალმდეგო ანტიბიოტიკი:

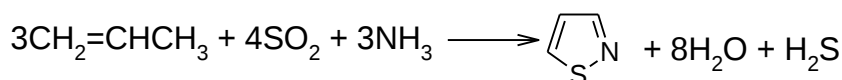


5.2.H. იზოთიაზოლი

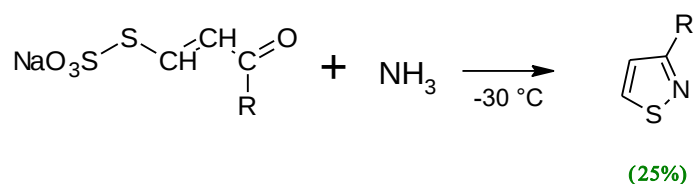
იზოთიაზოლი წარმოადგენს ორი ჰეტეროატომის შემცველ ხუთწევრიან ციკლს, სადაც გოგირდი და აზოტი ერთმანეთის მიმართ არიან α- მდგომარეობაში:



მიღება. იზოთიაზოლი შეიძლება მივიღოთ ოლეფინებზე გოგირდის (IV) ოქსიდის და ამიაკის მოქმედებით, კატალიზატორის - გააქტივებული ალუმინის თანაობისას, დაახლოებით 200°C-ზე:



იზოთიაზოლი ასევე შეიძლება მივიღოთ კარბონილირებული აცეტილენისაგან, ნატრიუმის თიოსულფატისა და თხევადი ამიაკისაგან:

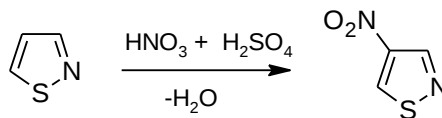


სადაც R= H, Me

იზოთიაზოლის არომატული თვისებები დამტკიცებულია ექსპერიმენტული მონაცემებით.

იზოთიაზოლის ბირთვში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების შესაბამისად, ელექტროფილური ჩანაცვლებისათვის მე-4 მდგომარეობა უფრო ხელსაყრელია, ხოლო ნუკლეოფილური ჩანაცვლებისათვის კი – მე-5 მდგომარეობა. იზოთიაზოლის რიგში ელექტროფილური ჩანაცვლება მკაცრ პირობებში და უფრო ძნელად

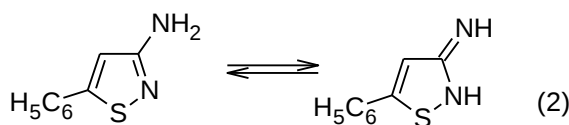
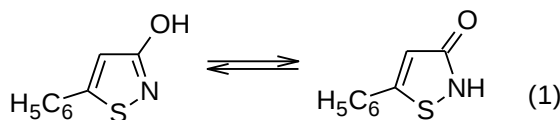
მიმდინარეობს. იზოთიაზოლის პირდაპირი ნიტრირებით (კონცენტრირებული გოგირდმჟავისა და აზოტმჟავის ნარევიტ), მიიღება 4-ნიტროიზოთიაზოლი:



4-ნიტროიზოთიაზოლი SnCl_2 , ან რკინის მოქმედებით ძლიერ მჟავებთან, ადვილად აღდგება 4-ამინოიზოთიაზოლის წარმოქმნით. ეს უკანასკნელი ადვილად შედის აზოშეუღლებაში დიაზონიუმის მარილებთან. ამგვარად, იზოთიაზოლის მე-4 მდგომარეობაში ჩამნაცვლებლები ხასიათდებიან ისეთივე რეაქციისუნარიანობით, რომელიც დამახასიათებელია ბენზოლის ტიპის არომატულ ნაერთებში ჩამნაცვლებლებისათვის.

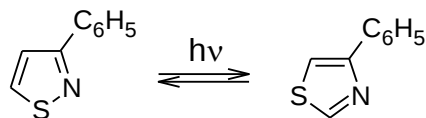
ჰალოგენები მე-5 მდგომარეობაში უფრო რეაქციისუნარიანი არიან, ვიდრე მე-4 მდგომარეობაში, ხოლო იზოქსაზოლის კარბონ- 5 მჟავა მნიშვნელოვნად უფრო ადვილად დეკარბოქსილირდება, ვიდრე იზოთიაზოლის კარბონ-4-მჟავა.

3- და 5-ოქსიიზოთიაზოლები და 3- და 5- ამინოიზოთიაზოლები, როგორც მათი სპექტრალური მონაცემები უჩვენებენ, ჩვეულებრივ არსებობენ ორი ტაუტომერული ფორმით, შესაბამისად:

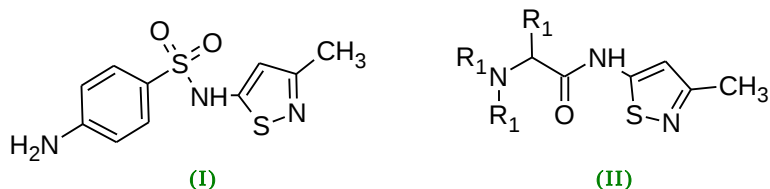


(1) შემთხვევაში წონასწორობა გადახრილია ენოლოური ფორმის მხარეს და მასზე დიაზომეთანის მოქმედებით წარმოიქმნება მისი N-მეთილწარმოებული. 3-ამინო-5-ფენილიზოთიაზოლი (II), ძირითად არსებობს ამინოფორმით, რაც დასტურდება იმ სპექტროსკოპიის მონაცემებით. როგორც აზოლების შესავალ ნაწილში ავღნიშნეთ, იზოთიაზოლი, თიაზოლისაგან განსხვავებით, მდგრადია დამჟანგველების მიმართ.

იზოთიაზოლის ფოტოლიზის შედეგად მიიღება თიაზოლი მცირე რაოდენობით, სადაც პუალედურ პროდუქტს წარმოადგენს ტრი-ციკლური სისტემა:

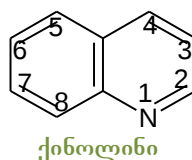


იზოთიაზოლის პრაქტიკული მნიშვნელობა ჯერ - ჯერობით დიდი არ არის. ზოგიერთმა მისმა წარმოებულმა ჰპოვა გამოყენება სამკურნალო პრეპარატების მისაღებად. მაგალითად, ცნობილია სულფონამიდური პრეპარატი 5-პ-ამინობენზოლსულფონამიდო-3-მეთილიზოთიაზოლი (I), რომელიც ცნობილია თავისი ხანძარივი სამკურნალო მოქმედებით, ხოლო 5-(ამინოაცეტამიდო)-3-მეთილიზოთიაზოლი (II) წარმოადგენს შესანიშნავ ანალგეტიკს:



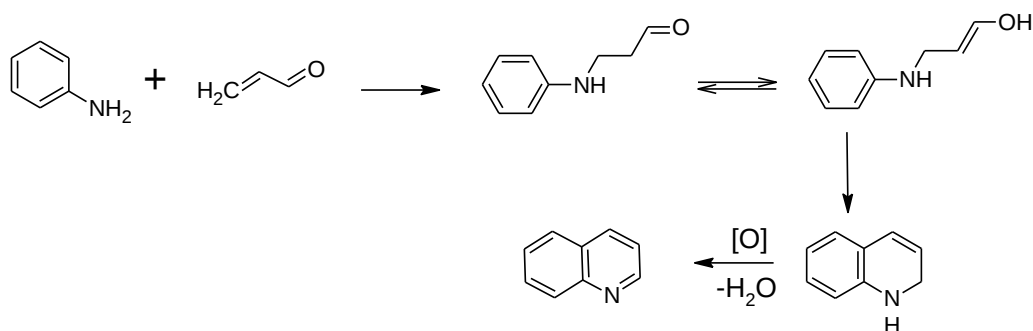
5.3. ქინოლინები

ქინოლინი და მისი წარმოებულები წარმოადგენენ პრაქტიკულად დამოუკიდებელ ნაერთთა კლასს, რომელიც კარგადაა შესწავლილი. მრავალ ქიმიურ რეაქციაში ქინოლინი გვავსენებს ბენზოლს. იგი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც α, β- ბენზოპირიდინი, ან ნაფთალინი, რომელშიც α- მდგომარეობაში CH-ჯგუფი ჩანაცვლებულია აზოტის ატომით, ქინოლინის დანომრვა იწყება აზოტის ატომისაგან, მე-2 მდგომარეობა α, , მე-3 – β, ხოლო მე-4 კი γ:

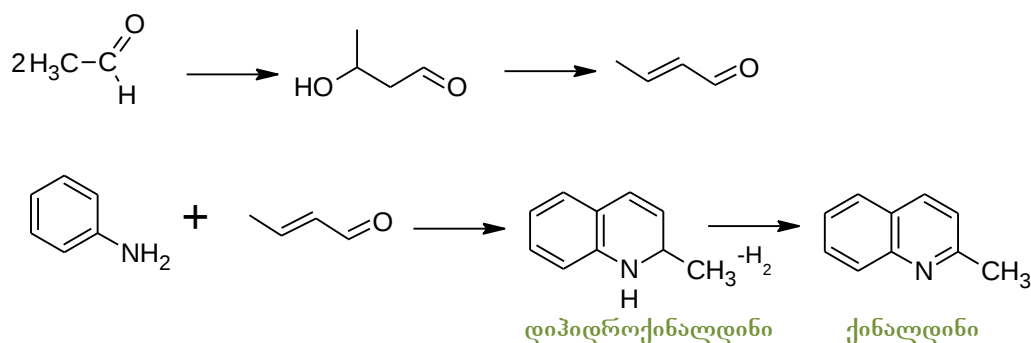


ქინოლინი წარმოადგენს არასასიამოვნო სუნის სითხეს, იგი დუღს 338°C . ქინოლინის ზოგიერთ წარმოებულს აქვს ტრივიალური დასახელება, მაგალითად, 2-მეთილქინოლინის ეწოდება ქინალდინები, ხოლო 4-მეთილქინოლინის კი - ლეპიდინები.

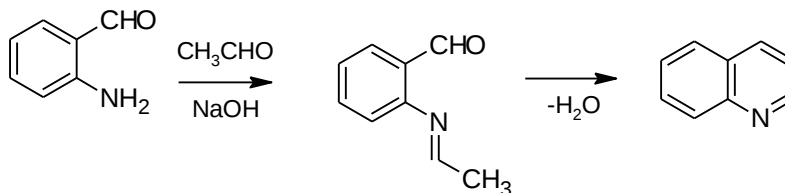
ქინოლინი პირველად მიიღეს ქვანახშირის ფისის გამოხდით. მისი ციკლი წარმოადგენს ქინინის ჯგუფის ალკალოიდების მოლეკულის ძირითად ნაწილს. ქინოლინური ფუძეები უფერო სითხეებია, დამახასიათებელი სუნით, წყალში ნაკლებად ხსნადია, ვიდრე პირიდინის ფუძეები. მისი აღნაგობა მტკიცდება მისი სინთეზის რეაქციებით. ეს არის სკრაუპის რეაქცია. ამ დროს ანილინი ცხელდება გლიცერინთან და გოგირდმუავასთან ერთად (მიიღება აკრილეინი), რომელიც კონდენსირდება ანილინთან β -ანილინპროპიონალდეჰიდის (I) წარმოქმნით, რომელიც შემდეგ კარგავს წყალს და გვაძლევს დიჰიდროქინოლინის (II). ეს უკანასკნელი ნიტრობენზოლით იჟანგება ქინოლინად:



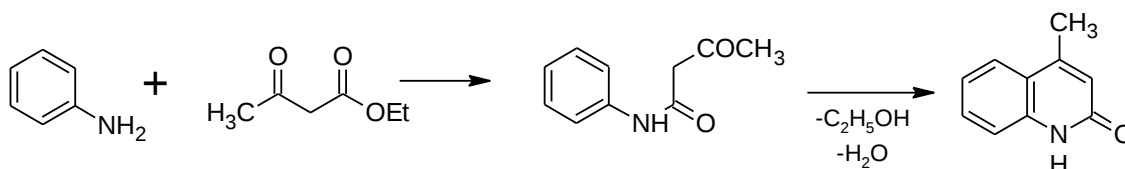
შემდეგი სინთეზი წარმოადგენს დიუბნერ-მილერის მეთოდს. ამ დროს მიიღება 2-მეთილქინოლინი. იგი სკრაუპის რეაქციის მოდიფიკაციას წარმოადგენს. სინთეზში გამოიყენება ძმარალდეჰიდი, წარმოიქმნება ალდოლი, რომლის დეჰიდრატაციით მიიღება კროტონის ალდეჰიდი. ეს უკანასკნელი იერთებს ანილინს წყლის მოხლეჩით და იძლევა დიჰიდროქინალდინს, რომლის შემდგომი დაჟანგვით მიიღება ქინალდინი :



ქინოლინის და მისი წარმოებულების მიღების შემდეგ მეთოდს წარმოადგენს ფრიდლენდერის მეთოდი, სადაც ქინოლინი მიიღება α -ამინობენზალდეჰიდის კონდენსაციით აცეტალდეჰიდთან NaOH-ის თანაობისას და ამ დროს ხდება მიღებული პროდუქტის შემდგომი კონდენსაცია:



ასევე ცნობილია კნორისა და კორნარდ - ლიმპახის სინთეზი, რომელიც წარმოადგენს ანილინის კონდენსაციას აცეტოქმარესტერთან, ძლიერ მჟავა არეში (კონც. H_2SO_4), $80-100^{\circ}C$ -ზე:



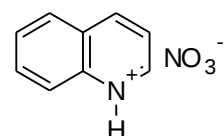
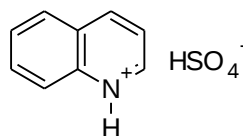
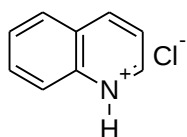
ქინოლინში ელექტრონული სიმკვრივე გადახრილია ბენზოლის ბირთვისაკენ და აზოტის ატომი ბირთვში ახდენს ელექტრონოაქცეპტორულ გავლენას: ლოკალიზაციის ენერგიების გამოთვლისა და ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე დადგენილია, რომ ელექტროფილური და რადიკალური ჩანაცვლებები უპირატესად მიმდინარეობს ქინოლინის ბენზოლურ ბირთვში გაცილებით უფრო ადვილად, ვიდრე პირიდინულ ბირთვში, ხოლო ნუკლეოფილური ჩანაცვლება ჩვეულებრივ მიმდინარეობს პირიდინულ ბირთვში და ამასთან უფრო ენერგიულად, ვიდრე თვითონ პირიდინში.

5.3.A. ქინოლინის ქიმიური თვისებები

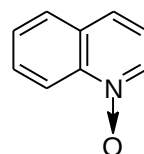
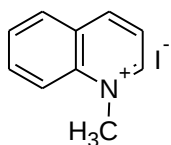
ქინოლინი პირიდინს ემსგავსება როგორც ფიზიკური, ისე ქიმიური თვისებებით.

როგორც პირიდინს, ქინოლინსაც შეუძლია რეაქციაში შესვლა ან როგორც ნეიტრალურ მოლეკულას, ან როგორც შეუღლებულ მჟავას. ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში იგი იქცევა როგორც შეუღლებული მჟავა. ეს გარემოება ზრდის ქინოლინის ციკლის ქინოლინურ ნაწილში ნუკლეოფილურ თვისებებს.

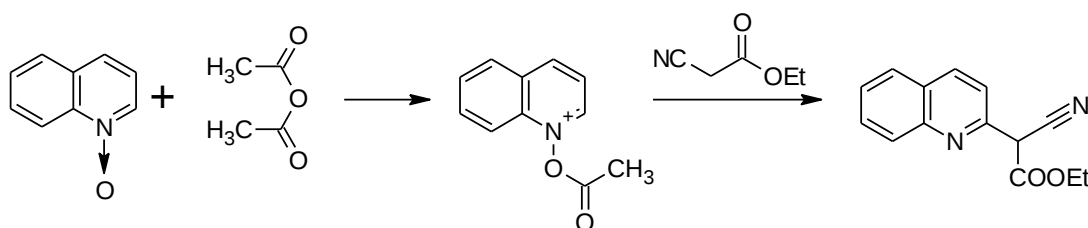
ქინოლნი პირიდინის მსგავსად წარმოქმნის მარილებს: ქლორიდებს, სულფატებს, ნიტრატებს, პიკრატებს და სხვ.



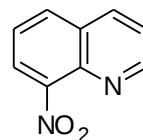
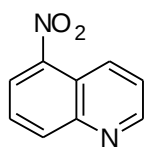
იგი ამჟღავნებს მესამეული ამინისათვის დამახასიათებელ ბევრ თვისებას, მაგალითად, იძლევა მეოთხეული ამონიუმის მარილებს და N-ოქსიდს (ბენზოილის ჰიდროზეჟანგით დაჟანგვისას):



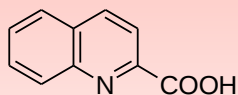
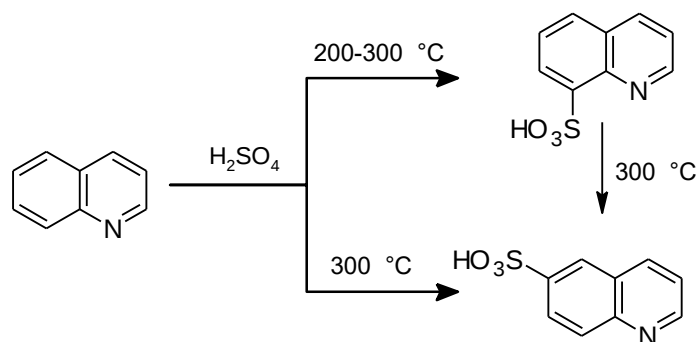
ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებში განსაკუთრებით ადვილად შედის N-ოქსიდი, რომელიც ციანძმარესტერთან დაბალ ტემპერატურაზე ძმარანჰიდრიდის არეში იძლევა α-ციანქინოლინძმარმჟავა ეთილის ესტერს:



ქინოლინი ამჟღავნებს არომატულ თვისებებს. იგი უფრო ადვილად შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში, ვიდრე ბენზოლი, ელექტროფილური შეტევა ხდება მისი მოლეკულის ბენზოლურ ბირთვში. ამ დროს აქტიური მდგომარეობაა 5 და 8. მაგალითად, მანიტრირებელი ნარევიტ ნიტრირების დროს მიიღება 5- და 8-მდგომარეობაში ჩანაცვლებული პროდუქტების ნარევი:



ასევე კონცენტრირებული გოგირდმჟავის მოქმედებით 200-300°C-ზე მიიღება 8-სულფონმჟავაქინოლინი, რომელიც 300°C-ზე იზომერდება 6-სულფონმჟავაქინოლინში:

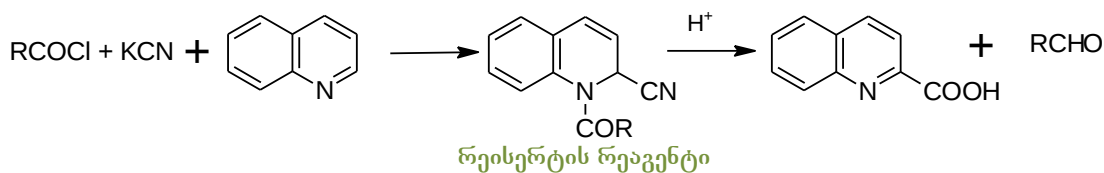


ქინოლინ -2-კარბონ-
მჟავა
(ქინალდინმჟავა)

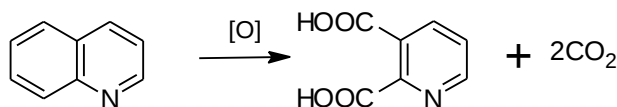
ბაქტერიოციდური მოქმედებით ხასიათდება 8-ჰიდროქსი-5-ნიტროქინოლინი, რომელიც წარმოადგენს 8-ჰიდროქსიქინოლინის ნიტრირების პროდუქტს.

აცელირებას არაჩანაცვლებული ქინოლინი არ განიცდის, ხოლო თუ იგი მე-8 მდგომარეობაში შეიცავს ელექტროდონორულ ჯგუფს, მაშინ აცელირება მიმდინარეობს მე-5 მდგომარეობაში.

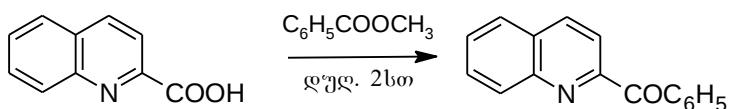
ქინოლინის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი რეაქციაა რეისერტის რეაქცია:



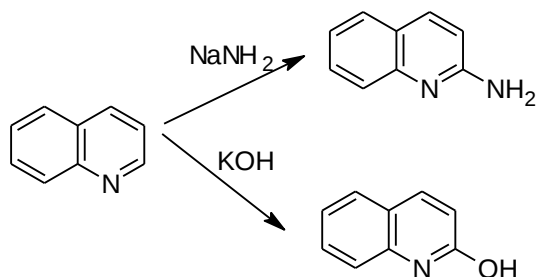
უანგვა. ქინოლინი დაუანგვით იძლევა 2,3-პირიდინდიკარბონ-მჟავას:



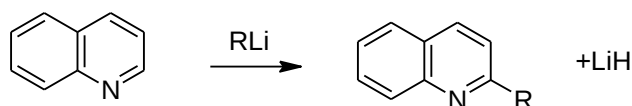
ქინოლინ-2-კარბონმჟავა (ქინალდინმჟავა) ადვილად დეკარბოქსილირდება, რომლის დროსაც აქტიური კარბონილური ნაერთების არსებობისას ღებულობს მონანილეობას ქინოლინის მე-2 მდგომარეობით:



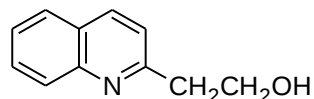
ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები მიმდინარეობს პირიდინის ბირთვში, α - მდგომარეობაში (ჩიჩიბაბინის რეაქცია):



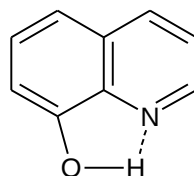
ქინოლინი ასევე განიცდის ალკილირებას ლითიუმალკილებით, α -მდგომარეობაში (რადიკალური ჩანაცვლება):



ქინოლინი განიცდის კონდენსაციას მეთილის ჯგუფით α - მდგომარეობაში (ან γ), ისევე როგორც პირიდინში. კონდენსაციის რეაქცია ფორმალდეჰიდთან იძლევა სპირტს :



ასევე ცნობილია 8-ჰიდროქსიქინოლინი, რომელიც აზოტთან წარმოქმნის წყალბადურ ბმას, რაც იწვევს მის დაბალ ლღობის ტემპერატურას ($75-76^{\circ}\text{C}$) და იგი ადვილად აქროლადია:

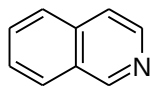


5.4. იზოქინოლინი

იზოქინოლინი წარმოადგენს ბენზოლისა და პირიდინის კონდენსირებულ ბირთვებს, მაგრამ ამ შემთხვევაში ისინი შეერთებულია არა α , β -, არამედ პირიდინის ბირთვის β , γ - მდგომარეობით:



ნუმერაცია
იზოქინოლინში



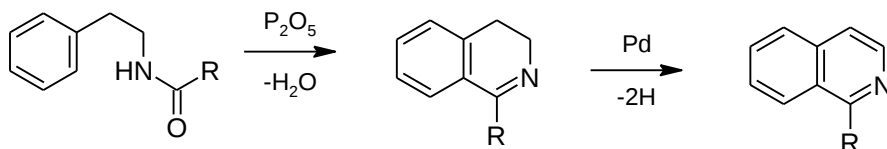
იზოქინოლინი

იზოქინოლინი ასევე შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ნაფთალინა, რომელიც β - მდგომარეობაში CH-ჯგუფის ნაცვლად, შეიცავს აზოტის ატომს. მისი ასეთი აღნაგობა მტკიცდება, როგორც დაშლის, ასევე მისი სინთეზის რეაქციებით.

5.4.A. მიღება

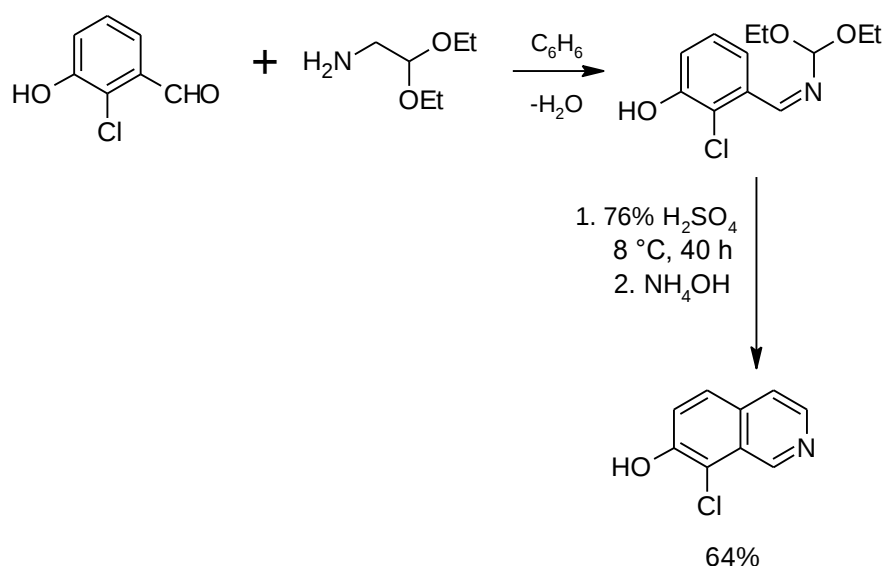
იზოქინოლინის ღებულობენ ქვანახშირის ფისის ნედლი, ქინოლინური ფრაქციის ექსტრაქციით, რომელიც დაახლოებით 1%-მდე იზოქინოლინის შეიცავს. იზოქინოლინი წარმოადგენს უფერო სითხეს, იგი დუღს 240°C . იზოქინოლინი სუნით და აგრეთვე ქიმიური თვისებებით, ძალიან ჰგავს ქინოლინს.

იზოქინოლინის მიღების ერთ - ერთ მნიშვნელოვან მეთოდს წარმოადგენს β - ფენილეთილამინის აცილური წარმოებულების დეჰიდრატაცია, რომელიც ცნობილია - შიმლე-ნაპინალსკის რეაქციის სახელით. ამ დროს გამოსავალი პროდუქტია β - ფენილეთილამინის აცილწარმოებული. P_2O_5 -თან (ან POCl_3) გაცხელებით მიღებული დიჰიდრონაწარმი განიცდის დეჰიდრირებას (Pd) და მიიღება იზოქინოლინი:



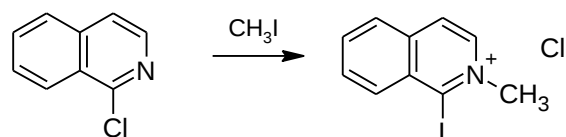
ამ რეაქციას აქვს ზოგადი ხასიათი. β -ფენილეთილამინის აცილწარმოებულების ციკლოდეჰიდრატაციის პროცესი შეიძლება განვიხილოთ როგორც არომატული ბირთვის შიგამოლეკულური ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქცია.

იზოქინოლინური სისტემები, ჰომერანც-ფრიჩის მიხედვით მიიღება არომატული ალდეჰიდების კონდენსაციით. ამ დროს გამოიყენება მუავა ხასიათის კატალიზატორი:

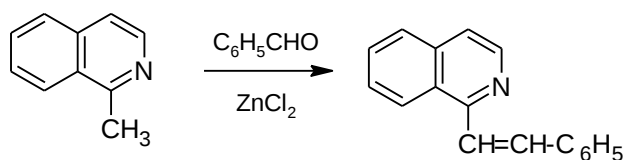


5.4.B. იზოქინოლინის ქიმიური თვისებები

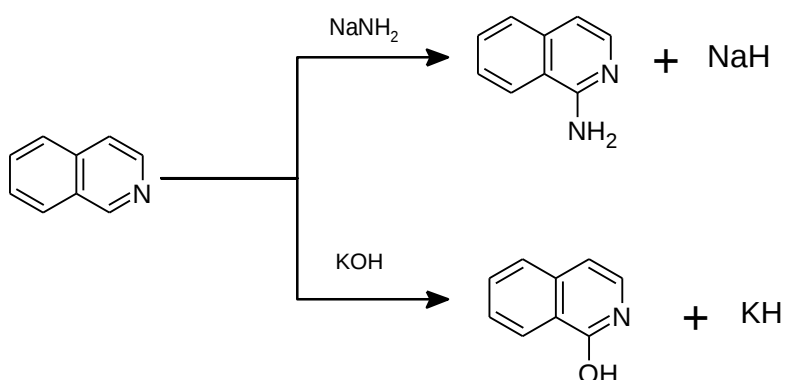
ისევე როგორც ქინოლინში, იზოქინოლინში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები მიმდინარეობს ბენზოლის ბირთვის 5- და 8 - მდგომარეობაში. რადგანაც იზოქინოლინში აზოტის ატომი იმყოფება მეორე მდგომარეობაში, ქინოლინის ციკლთან შედარებით ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება აქ სხვაგვარად ხდება. ამის გამო იზოქინოლინში სხვაგვარად ხდება, მაგალითად, ბრომირება, რომელსეც მიმდინარეობს მე-4 მდგომარეობაში (ქინოლინში კი - მე-3 მდგომარეობაში). რაც შეეხება ნუკლეოფილურ ჩანაცვლებას, იგი იზოქინოლინში ხდება პირველ მდგომარეობაში (ქინოლინში კი - მე-2 მდგომარეობაში). ეს აიხსნება ბენზოლის ბირთვის და აზოტის ატომის ორმაგი ელექტრონაქცეპტორული მოქმედებით, ამიტომ ჰალოგენი ადვილად ჩანაცვლება პირველ მდგომარეობაში. 1-ქლორიზოქინოლინის გაცხელებით იოდიან ალკილებთან, მიიღება 1-იოდიზოქინოლინის მეოთხეული მარილები:



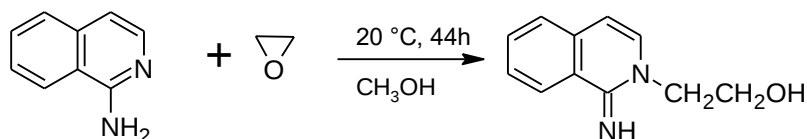
იმავე პირველ მდგომარეობაში მეთილის ჯგუფი შედის კონდენსაციაში ალდეჰიდებთან:



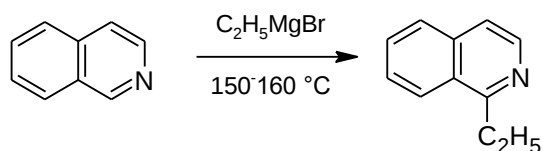
იზოქინოლინი, ქინოლინის მსგავსად, შედის ჩიჩიბაბინის რეაქციაში და იძლევა 1-ამინოიზოქინოლინის და 1-ოქსიიზოქინოლინის, შესაბამისად:



1-ამინოიზოქინოლინი ეთილენის ჟანგთან რეაქციაში შედის შემდეგი სქემის მიხედვით:

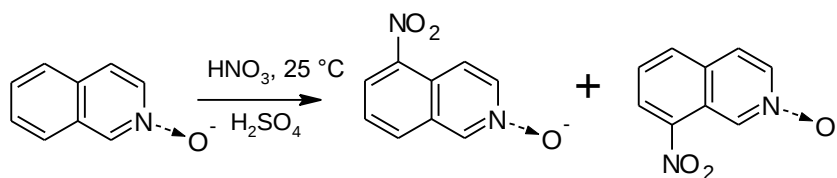


იზოქინოლინი შედის აგრეთვე რეაქციაში მეტალორგანულ ნაერთებთან:

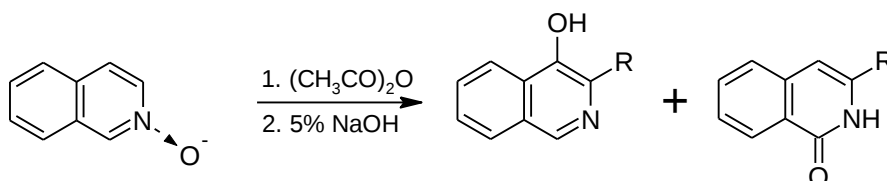


იზოქინოლინის N-ოქსიდი მიიღება მისი ბენზოლის ჰიდრობენზოლთან დაჟანგვისას. ეს უკანასკნელი განიცდის ნიტრირებას მე-5- და

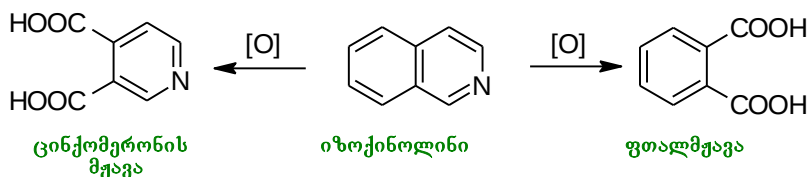
მე-8 - მდგომარეობაში, მაშინ როცა ქინოლინი ნიტრირდება მე-4 მდგომარეობაში:



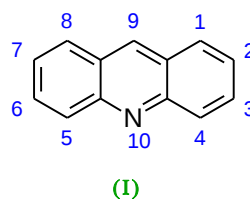
იზოქინოლინის N-ოქსიდის ძმარანჰიდრიდთან გაცხელებით მიიღება 4-ჰიდროქსიიზოქინოლინი:



იზოქინოლინის დაჟანგვით იშლება როგორც ბენზოლის, ისე პირიდინის ბირთვი და მიიღება ფთალმჟავისა და ცინქომერონის მჟავას ნარევი:



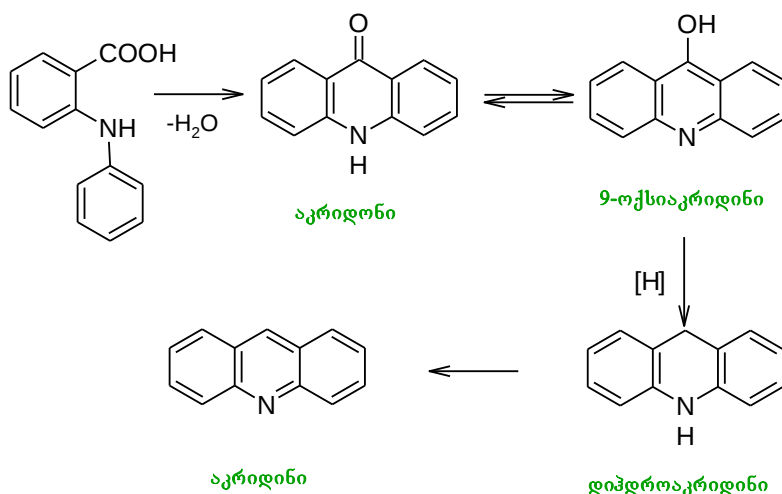
აკრიდინი წარმოადგენს დიბენზოპირიდინს და მიეკუთვნება როგორც ქინოლინს, ასევე ნაფთალენს. იგი შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ანთრაცენი, რომელშიც ერთი CH - ჯგუფი ჩანაცვლებულია აზოტით:



მისი ლღობის ტემპერატურაა 107 °C. აქვს დამახასიათებელი სუნი. ხახუნისას ანათებს (ტრიბოლუმინესცენცია). განზავებული ხსნარი იძლევა ლურჯ ფლუორესცენციას, ხოლო მისი მარილები განზავების დროს ხასიათდებიან მწვანე ფლუორესცენციით. აკრიდინის ბირთვი

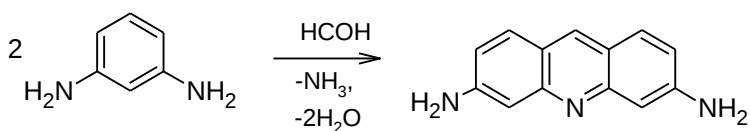
შედის ზოგიერთი ალკალოიდის შემადგენლობაში. აკრიდინი აღმოაჩინეს 1870 წ. ქვანახშირის გადამუშავების დროს. ბევრი მისი ნაწარმი წარმოადგენს ძვირფას სამკურნალო პრეპარატს და საღებარს.

მიღება. მიუხედავად იმისა, რომ აკრიდინი შედის ქვანახშირის ფისში, მას და მის წარმოებულებს ღებულობენ სინთეზურად ბენზოლისა და მისი ნაწარმებისაგან. აკრიდინი მიიღება α -ანილინბენზომჟავის ციკლიზაციით გოგირდმჟავის არეში. ამ დროს მიიღება 9-ოქსიაკრიდინი (აკრიდონი), რომელსაც შემდგომ უნდა გავენ რკინის ქლორიდით:

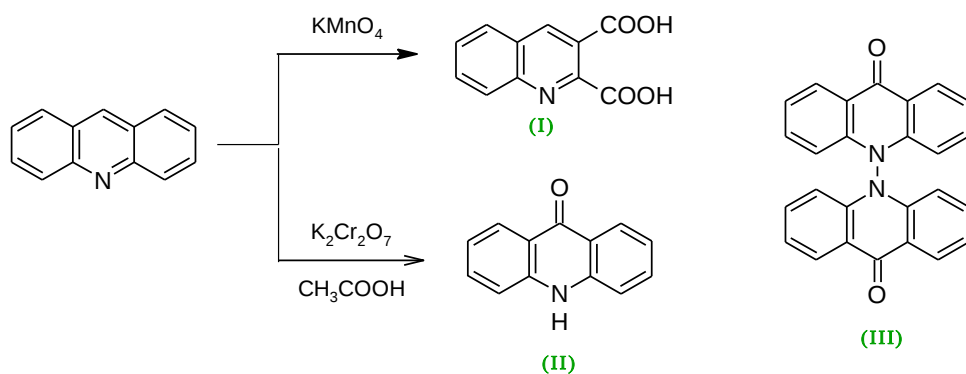


ხშირად ციკლიზაციას ატარებენ $POCl_3$ -ით.

მ-ფენილდიამინის კონდენსაცია ჭიანჭველმჟავასთან ან ფორმალდეჰიდთან, გვაძლევს 3,6 - დიამინოაკრიდინს;

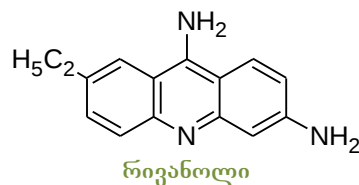


ქიმიური თვისებები. აკრიდინს ახასიათებს სუსტი ფუძე თვისებები. იგი წარმოქმნის მარილებს, ქლორჰიდრატებს, ნიტრატებს, პიკრატებს, მეოთხეული ამონიუმის მარილებს, N-ოქსიდებს (ბენზოლის ჰიდრობენზენის მოქმედებით), ხოლო მისი პერმანგანატის დაჟანგვით მიიღება 2,3-ქინოლინდიკარბონმჟავა (I), ხოლო ბიქრომატით ძმარმჟავაში დაჟანგვისას ციკლური სტრუქტურა არ ირღვევა, მაგრამ გადადის აკრიდონში (II) და 10,10'- დიაკრიდონილში (III):



აკრიდინის ნაწარმი -
რივანოლი- ძლიერი
ანტისეპტიკური
საშუალებაა

ლითიუმალკილები აკრიდინს უერთდებიან 9,10 - მდგომარეობაში, რომელიც შემდგომი ჰიდროლიზით იძლევა 9,10 - დიჰიდრო-აკრიდინის წარმოებულს, რომელთაგან მნიშვნელოვანია აკრიდინი-6-ქლორ-2-მეთოქსი-9(1-მეთილ-4-დიეთილამინო)ბუტილამინო-აკრიდინის დიქლორიდი. იგი გამოიყენება მალარიის სამკურნალოდ. ასევე ცნობილია რივანოლი-ანტისეპტიკი, რომელიც ასევე გამოიყენება დიზინტერიის სამკურნალოდ:

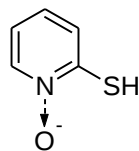


5.4.C. პირიდინის, ქინოლინის, იზოქინოლინის, აკრიდინის და მათი წარმოებულების პრაქტიკული მნიშვნელობა

ქვანახშირის ფისისაგან გამოყოფენ პირიდინს, ქინოლინს და მათ ალკილწარმოებულს. შემდგომში ეს ნაერთები გამოიყენება პესტიციდების, ზედაპირულად აქტიური ნაერთების, სპეციალური კაუჩუკის, სამედიცინო პრეპარატების, ვიტამინების წარმოებაში.

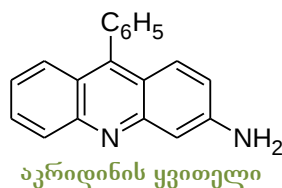
პირიდინი შესანიშნავი ორგანული გამხსნელია. ზოგიერთ ორგანულ რეაქციაში იგი შედის როგორც ფუძე კატალიზატორი ან როგორც წყალწარმოებელი რეაგენტი, რადგანაც იგი წყალთან წარმოქმნის $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ჰიდრატს. უწყლო პირიდინი წარმოადგენს კარგ გამხსნელს ბევრი არაორგანული მარილისათვის, მაგალითად, AgBr , Cu_2Cl_2 , CaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ და სხვ.

პირიდინის მთელი რიგი წარმოებულები უდიდეს როლს თამაშობენ პესტიციდების წარმოებაში. პირიდინის ზოგიერთი წარმოებულის N-ოქსიდები გამოიყენება აქტიური ფუნგიციდების სახით, მაგალითად, პირიდინთიოლი-2-ოქსიდ-1:



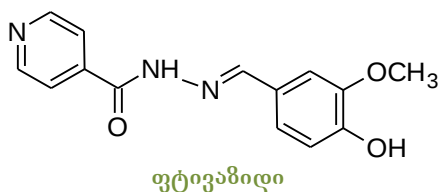
მეორე მხრივ N-ოქსიდები აღმოჩნდნენ ბოსტნეული კულტურების ზრდის სტიმულატორები.

საღებრები, რომლებიც ცნობილია საერთო სახელწოდებით - ციანინური საღებრები, უმეტესად შეიცავენ ქინოლინის სტრუქტურას, ისინი გამოიყენებიან ბამბისა და ტყავის შესაღებად. ფერად ფოტოგრაფიაში გამოიყენება ხრიზანოლინი (ყვითელ-ყავისფერი) და აკრიდინის ყვითელი (ყვითელი ფერის):



ციანური საღებრები უმეტესწილად შეიცავენ ქინოლინის სტრუქტურას.

პირიდინის, ქინოლინის და აკრიდინის ნაწარმებმა გამოყენება ჰპოვეს პრეპარატულ ორგანულ ქიმიაში და ასევე ანალიზურ ქიმიაში. მათ შორის განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს ნიკოტინმჟავა ამიდს, რომელიც წარმოადგენს ვიტამინ PP - სა და B6-ის ძირითად შემადგენელ ნაწილს. პირიდინის ბევრი წარმოებული გამოიყენება სამკურნალო საშუალებად, მაგალითად, ფტივაზიდი - ტუბერკულოზის სამკურნალოდ, ასევე ტუბაზიდი და მეტაზიდი

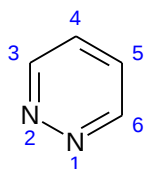


აკრიდინის წარმოებულებიდან მაღარი საწინააღმდეგო პრეპარატად გამოიყენება აკრიხინი და პლაზმოქინინი.

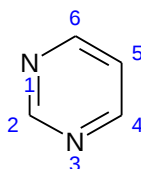
თავი 6. ქვესწავრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები ორი ჰეტეროატომით ბირთვში

6.1. დიაზინები

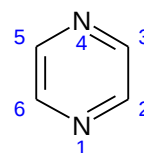
ამ ტიპის ნაერთებს მიეკუთვნება პირიდაზინი, პირიმიდინი და პირაზინი:



პირიდაზინი



პირიმიდინი



პირაზინი

ექვსწევრიან ჰეტეროციკლებში მეორე ჰეტეროატომის შეყვანა ზრდის მის ელექტროფილურ თვისებებს. ამ ნაერთებისათვის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები, თუ ისინი არ შეიცავენ ელექტროდონორულ ჩანაცვლებებს, შეუძლებელი ხდება.

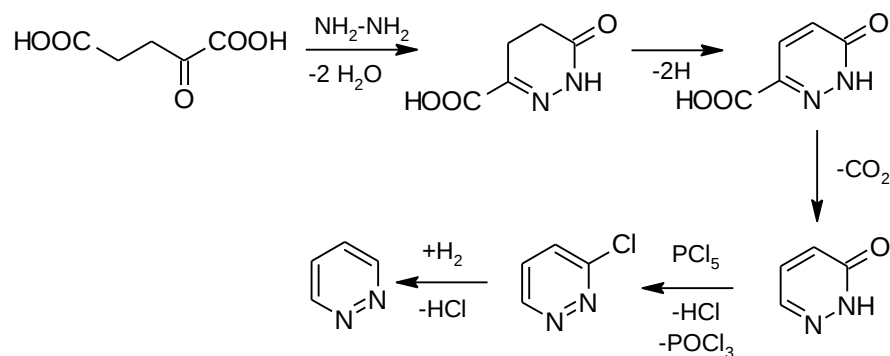
ჰეტეროატომების ინდუქციური ეფექტი მეთია მათ მეზომერულ ეფექტზე. თითოეულ ჰეტეროციკლში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების ასიმეტრიულობის გაზრდას თან ახლავს ციკლის თითოეული ატომის სპეციფიური ქიმიური ქცევა. ჰეტეროატომზე წარმოიქმნება ელექტრონული წყვილის დამატებითი ლოკალიზაცია, რომელიც არომატული სისტემების წინააღმდეგობის შედეგად განიცდის ელექტრონების დელოკალიზაციას. აღსანიშნავია, რომ ჰეტეროატომები ბირთვში განლაგებასთან დამოკიდებულებით ახდენენ, ან არ ახდენენ ერთმანეთის დეზაქტივაციას, ხელს უწყობენ, ან ხელს უშლიან მოლეკულაში სარეაქციო ცენტრის წარმოქმნას. მაგალითად, პირაზინში აზოტის ატომების ურთიერთდეზაქტივაციის შედეგად ამ ჰეტეროციკლის ფუძიანობა მოსალოდნელზე დაბალია.

დიაზინში აზოტის ატომების ურთიერთდეზაქტივაციის შედეგად მისი ფუძიანობა მოსალოდნელზე დაბალია.

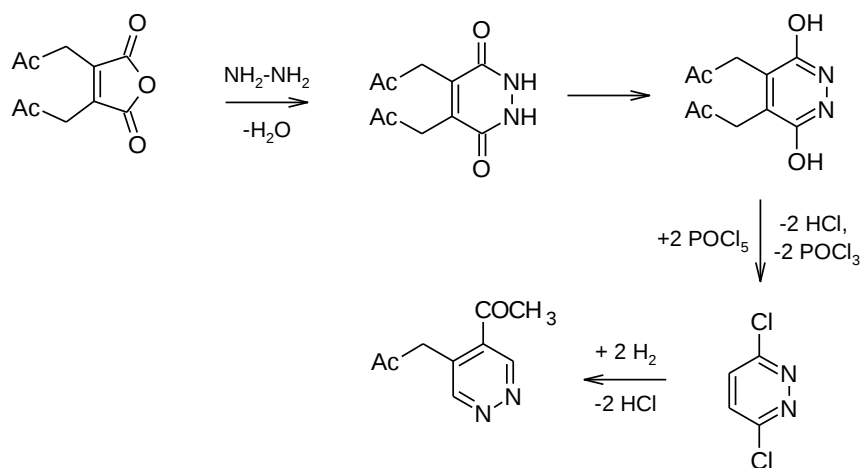
პირიდაზინი. პირიდაზინები ბუნებაში არ არის აღმოჩენილი, მაგრამ ბევრ ასეთი ციკლის შემცველ ნაერთს აქვს პრაქტიკული გამოყენება. ასე, მაგალითად, მალეინმუჟას ჰიდრაზიდი გამოიყენება მცენარეთა ზრდის შერჩევით ინჰიბიტორად.

პირიდაზინი წარმოადგენს მდგრად არომატულ ნაერთს. იგი წყალში ადვილად იხსნება, აქვს პირიდინისმაგვარი სუნი, დუღს 207.4°C-ზე.

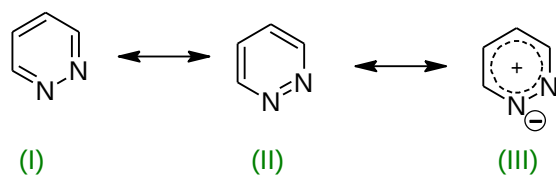
მიღების მეთოდები. პირიდაზინისა და მისი წარმოებულების მიღებისას შედარებით ხშირადაა გამოყენებული შემდეგი ორი მეთოდი: I. საწყის პროდუქტად ამ მეთოდში გამოიყენება α-კეტოგლუტარამუჟა და ჰიდრაზინი:



II მეთოდით პირიდაზინი მიიღება მალეინანჰიდრიდის დიაცეტალისა და ჰიდრაზინის ურთიერთქმედებით:



პირიდაზინის მოლეკულას აქვს ბრტყელი აღნაგობა. იგი წარმოადგენს ციკლურ შეუღლებულ სისტემას ($4\pi(p)$ ელექტრონი ნახშირბადატომისა და $2\pi(p)$ - აზოტის ატომებისა). პირიდაზინში N-N ბმის სიგრძე უტოლდება N-N-ჩვეულებრივი ბმის სიგრძეს. ამიტომ რეზონანსული სტრუქტურის (კეკულეს) წერის დროს უფრო მეტად სააღბათოა (I) სტრუქტურა:



(I) სტრუქტურის დელოკალიზაციის ენერგია უდრის 92.4 კჯოულ/მოლ. როგორც ზემოდ იქნა აღნიშნული და როგორც

მოსალოდნელი იყო, აზოტის ატომების ინდუქციური ეფექტი პირიდაზინში საკმაოდ დიდია და ამის შედეგად ძლიერ მცირდება ბირთვის ნახშირბადის ატომებზე ელექტროფილური შეტევის შესაძლებლობა. ამასთან, აზოტის ატომების ურთიერთგავლენას მივყავართ პირიდაზინის ფუძე თვისებების შემცირებამდე.

ელექტროფილური
ჩანაცვლების მიმართ
პირიდაზინი
ინერტულია

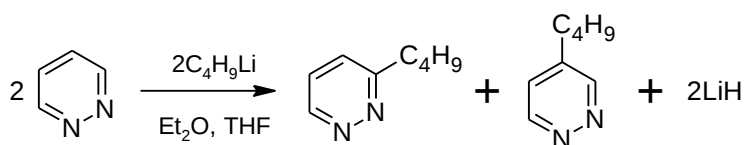
პირიდაზინის მოლეკულა ძლიერ პოლარიზებულია, მისი დიპოლური მომენტი 3.94 D (პირიმიდინში 2.10 D). პირიდაზინში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება C3 და C6 და C4 და C5 ატომებს შორის განსხვავებულია და C3 და C4 ატომებისათვის ხასიათდება სიდიდით 0.997 და 1.038, შესაბამისად (MO მეთოდით). პირიდაზინს აქვს მიდრეკილება ნახშირბადატომებზე ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებისადმი და ყველაზე დიდი აქტიურობა აქვს C4-მდგომარეობაში.

ქიმიური თვისებები . პირიდაზინი ერთმუდვიანი ფუძეა. იგი CH_3I - თან წარმოქმნის მარილს, ხოლო მისი ორმაგი მარილის მიღება დღემდე ვერ მოხერხდა.

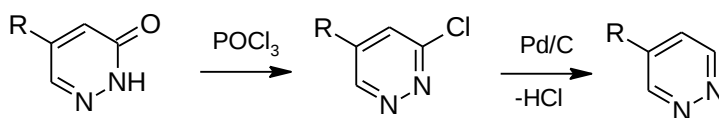
ელექტროფილური ჩანაცვლების მიმართ პირიდაზინი ინერტულია. ძლიერი მანიტრირებელი აგენტი ან არ მოქმედებს მასზე, ან იწვევს მის დანახშირებას.

ასევე ძალიან ძნელად მიდის პირიდაზინზე უშუალო ჰალოგენირება. მაგალითად, 3,6-დიქლორპირიდაზინის ქლორირება PCl_5 -თან, იძლევა 3,4,5,6-ტეტრაქლორპირიდაზინს, მაგრამ დაბალი გამოსავლით. ელექტროფილური შეტევა აზოტის ატომზე ხორციელდება ალკილირებისა და აცილირების რეაქციების დროს.

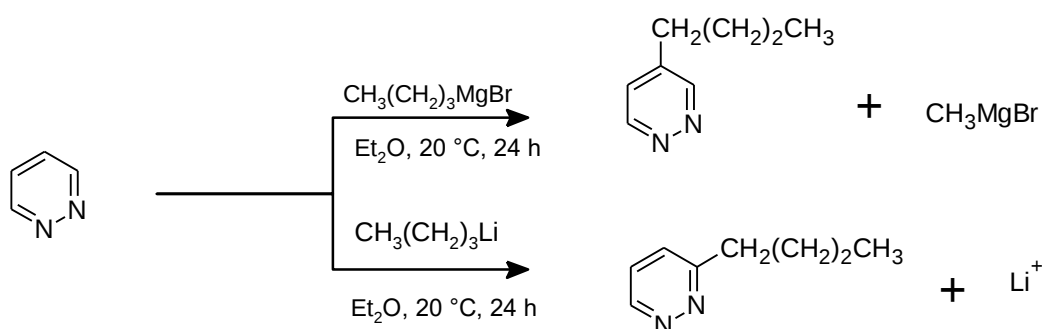
პირდაპირი ნუკლეოფილური ჩანაცვლება ასევე ნაკლებად აცნობილი. აქ შეიძლება განვიხილოთ ალკილირება ლითიუმორგანული ნაერთის საშუალებით:



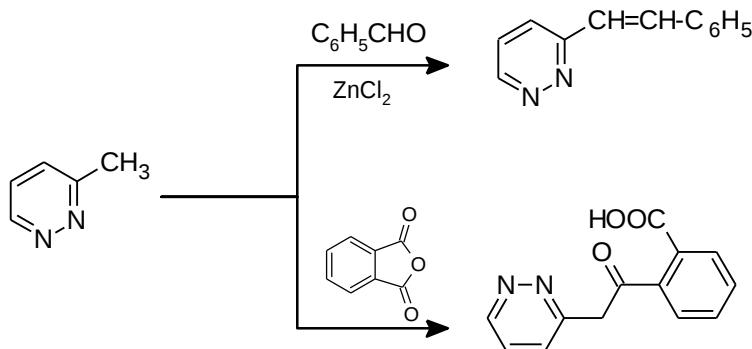
ალკილ - ან არილპირიდაზინები მიიღებიან ან ლიაჯაჭვიანი ნაერთებისაგან, ან შესაბამისი ალკილპირიდაზინებისაგან. ეს უკანასკნელნი გადადიან 3-ჰალოგენ - ან 3,6 - დიჰალოგენალკილპირიდაზინებში (POCl_3 -ის მოქმედებით), ხოლო შემდეგ განიცდიან დეჰალოგენირებას (Pd/C) და წარმოქმნიან ალკილპირიდაზინებს, დამაკმაყოფილებელი გამოსავლით:



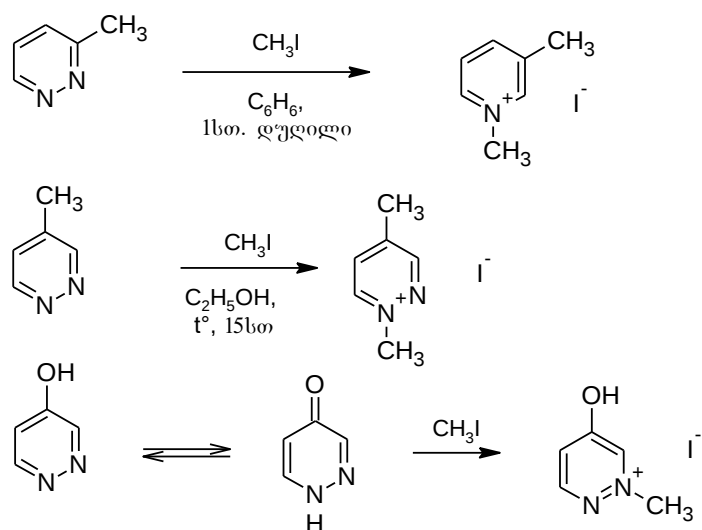
პირიდაზინის ალკილირება ან აცილირება ასევე შეიძლება გრინიარის რეაგენტით, დაბალ ტემპერატურაზე. აღსანიშნავია, რომ ლითიუმორგანული ნაერთით მოქმედებისას ალკილი ჩაენაცვლება მე-3 მდგომარეობაში, ხოლო მაგნიორგანული ნაერთის მოქმედების დროს, ალკილი ჩაენაცვლება მე-4-მდგომარეობაში:



3-მეთილ-, 4-მეთილ- და 6-ფენილპირიდაზინებისათვის დამახასიათებელია კონდენსაცია ბენზალდეჰიდთან, ქლორალთან და ფთალანჰიდრიდთან:

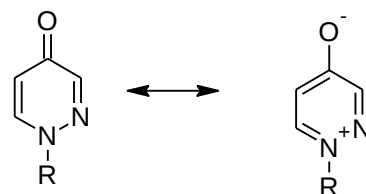


პირიდაზინის მაალკილირებელ აგენტებთან ურთიერთქმედების შესწავლის დროს დადგენილ იქნა, რომ რეაქცია ადვილად მიმდინარეობს, ამასთან ალკილის ჯგუფების ადგილი ციკლში განისაზღვრება ჩამნაცვლების ხასიათითა და მისი მდებარეობით. მაგალითად, 3-მდგომარეობაში ჩანაცვლებული პირიდაზინი, წარმოქმნის 1 - N-მეთოხეულ მარილს. მე-4-მდგომარეობაში ელექტროდონორული ჯგუფის არსებობის დროს ასევე წარმოიქმნება მეთოხეული ამონიუმის მარილი 1-მდგომარეობაში, ხოლო მე-4-მდგომარეობაში ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფის არსებობის დროს, მეთოხეული ამონიუმის მარილი ძირითადად მიიღება მეორე N-ზე:

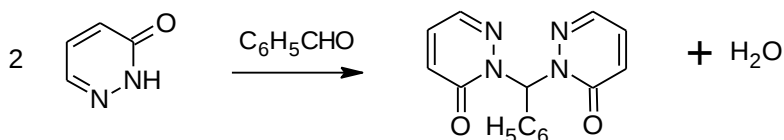


პირიდაზინის ნაწარმებიდან შედარებით უკეთესადაა აღწერილი პირიდაზინონები. ცნობილია პირიდაზინონის ტაუტომერული გარდაქმნა. იმ და უი სპექტროსკოპიის მონაცემების თანახმად პირიდაზინონები ძირითადად ოქსოფორმაში არსებობენ, მაგრამ პოლარულ გამხსნელში მათ შეუძლიათ არსებობა ცვიტერ - იონის ფორმით.

პოლარულ გამხსნელში პირიდაზინონებს შეუძლიათ არსებობა ცვიტერ - იონის ფორმით.

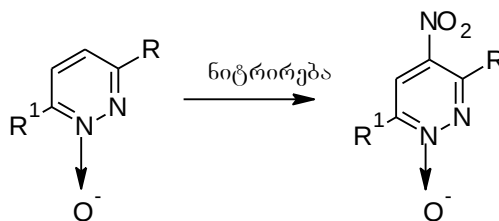


3(2H) - პირიდაზინონები არაჩანაცვლებული აზოტით სუსტ მჟავას წარმოადგენენ და წარმოქმნიან მარილებს ძლიერ ფუძეებთან (ზოგჯერ ამიაკთანაც კი). 3 (2H) პირიდაზინონები ასევე ხასიათდებიან სუსტი ფუძე თვისებით და წარმოქმნიან მარილებს მარილმჟავასთან, ან ბრომწყალბადმჟავასთან. ისინი აგრეთვე შედიან კონდენსაციის რეაქციაში ბენზალდეჰიდთან, ძმარმჟავანჰიდრიდის თანაობისას:

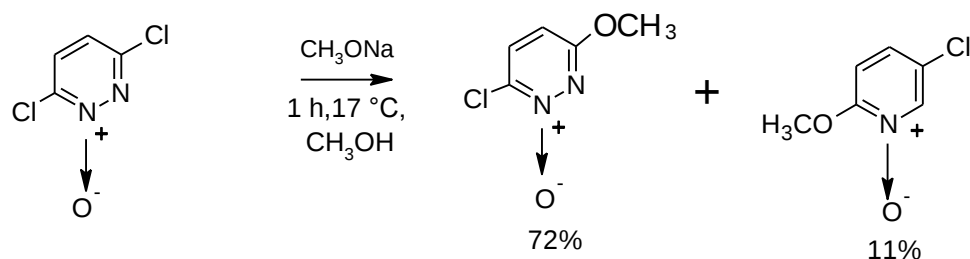


პირიდაზინების წარმოებულებიდან განსაკუთრებით ყურადღებას იმსახურებს ამინოპირიდაზინები. ეს ნაერთები მიიღება ჰალოგენის ამინოჯგუფით ჩანაცვლების შედეგად, ამიაკის ან ამინების მოქმედებით. შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვა ამინორეაგენტებიც, მაგალითად, შარდოვანა. ამინოპირიდაზინები უმეტესად ამინოფორმაში არსებობენ. პირიდაზინში ამინოჯგუფი კარგად აცილირდება და ნიტრირდება ნიტრამინოპირიდაზინის წარმოქმნით. 3-ამინოპირიდაზინი განიცდის დიაზოტირებას და წარმოქმნის განსხვავებული მდგრადობის დიაზონიუმის მარილებს, ხოლო ამინოჯგუფი მე-5 მდგომარეობაში დიაზოტირების შემდეგ ადვილად განიცდის ზანდ-მეიერის რეაქციებს.

ბევრ რეაქციებში, რომელშიც პირიდაზინი ძნელად შედის, ადვილად შედის მისი N-ოქსიდი. პირიდაზინის ბირთვში ელექტროფილური ჩანაცვლების დროს, ისე როგორც სხვა აზოტშემცველ ჰეტეროციკლებში, N-ოქსიდური ჯგუფი ააქტიურებს ბირთვის α- და γ-მდგომარეობას. პირიდაზინის 1-N-ოქსიდის, ასევე მისი ნაწარმების ნიტრირებით აზოტმუავასა და კონცენტრირებულ გოგირდმუავას ნარევით, წარმოიქმნება შესაბამისი 4-ნიტროპირიდაზინ-1-ოქსიდ-წარმოებული:



რაც შეეხება პირიდაზინის 1 - N-ოქსიდის ნუკლეოფილურ ჩანაცვლებას, იგი მიმდინარეობს მე-3- და მე-5-მდგომარეობაში, სადაც რეაქციის უნარიანობა უფრო მეტადაა ამაღლებული, ვიდრე 4- და 6 - მდგომარეობაში:

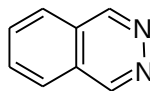


პირიდაზინის ჰიდრირებული ფორმები ნაკლებადაა შესწავლილი. ცნობილია დიჰიდრო-, ტეტრაჰიდრო- და ჰექსაჰიდროპირიდაზინები. დიჰიდროპირიდაზინები მიიღება პირიდაზინის შესაბამის წარმოებულებზე ნატრიუმის მოქმედებით მდულარე ეთილის სპირტთან. ტეტრაჰიდროპირიდაზინები ჩვეულებრივ მიიღებიან ხაზოვანი კომპონენტების ციკლიზაციით. მათგან მნიშვნელოვანია 1,2,3,6 - და 1,4,5,6 - ტეტრაჰიდროპირიდაზინები. ეს უკანასკნელი არაჩანაცვლებული NH- ჯგუფით ისევე იქცევა, როგორც მეორეული ამინი. ორმაგი ბმა ჰიდრირდება LiAlH_4 - ის საშუალებით.

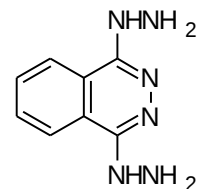
6.1.A. პირიდაზინის წარმოქმნის პრაქტიკული გამოყენება

დღეისათვის შემოიფარგლება სამკურნალო პრეპარატების მომზადების სფეროთი. ასეთ პრეპარატებს შორის განსაკუთრებით აღსანიშნავია აპრესინი და ნეპრესოლი:

აპრესინსა და ნეპრესოლს ახასიათებთ ძლიერი ჰიპოტენზიური მოქმედება.



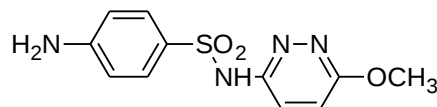
აპრესინი



ნეპრესოლი

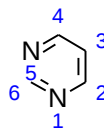
აპრესინსა და ნეპრესოლს ახასიათებთ ძლიერი ჰიპოტენზიური მოქმედება.

უკანასკნელ ხანებში დიდი ყურადღება ეთმობა სულფონამიდურ პრეპარატებს, რომელთა შორის აღსანიშნავია სულფაპირიდაზინი (კონეფსი), რომელიც მიეკუთვნება ეგ.წ. დეპოსულფონამიდებს (ხასიათდებიან ხანგრძლივი მოქმედებით):



პირიმიდინი ცნობილი იყო ჯერ კიდევ გასულ საუკუნეში, როგორც შარდმჟავას დამლის პროდუქტი. პირიმიდინის წარმოებულები მნიშვნელოვან როლს თამაშობენ მიეღ რიგ ბიოლოგიურ პროცესებში. ისინი წარმოადგენენ ნუკლეინმჟავების, ასევე ზოგიერთი ვიტამინისა და კოენზიმების ფრაგმენტებს. მისი ბევრი სინთეზური წარმოებული გამოიყენება სამკურნალო საშუალებად. პირიმიდინი

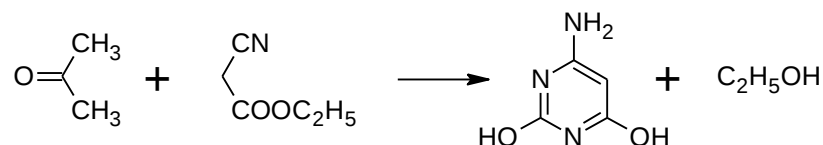
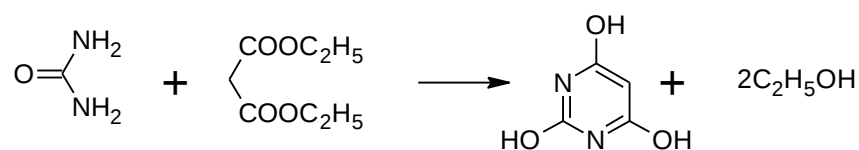
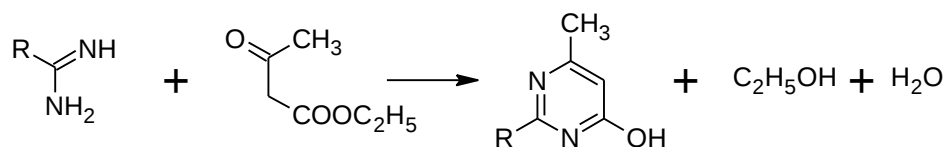
წარმოადგენს ექვსწევრიან პეტეროციკლს ორი აზოტის ატომით, რომლებიც ერთმანეთის მიმართ 1,3-მდგომარეობაში არიან:



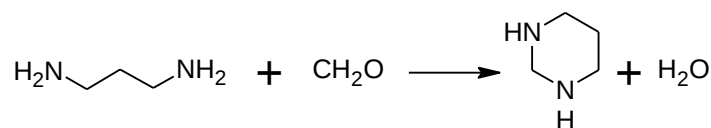
პირიმიდინი

პირიმიდინის წყალხსნარს აქვს ნეიტრალური რეაქცია. იგი მჟავებთან წარმოქმნის მარილებს. მისი ჰომოლოგებიც იგივე თვისებებით ხასიათდებიან.

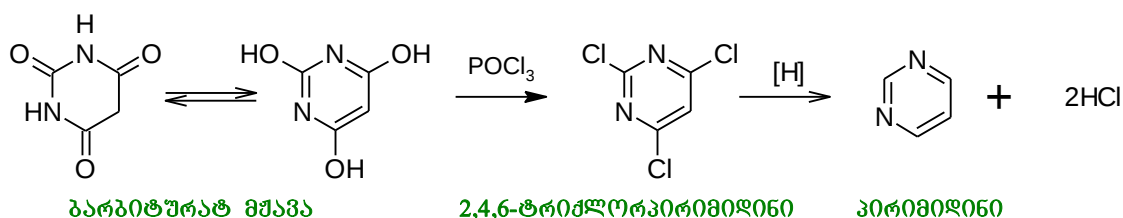
მიღება. I სქემაში გამოიყენება ამილდინური ნაერთი ან შარდოვანა და 1,3-დიკარბონული ნაერთი, ან ნაერთი, რომელიც კარბონილის ჯგუფის ნაცვლად, შეიცავს ნიტრილის ჯგუფს. ამ რეაქციებში ძირითადად გამოიყენება ფუძე კატალიზატორი - ნატრიუმის ეთილატი. ამ რეაქციებისათვის საერთოა ის, რომ ხდება კარბონილის (ან მისი ჩანაცვლებული) ჯგუფის ელექტროფილური ნახშირბადის ატომზე აზოტის ატომით ნუკლეოფილური შეტევა. ექსპერიმენტულ მასალაზე დაყრდნობით დადგენილია, რომ ამილდინების კონდენსაცია რთულეთეროვან ჯგუფებზე ყოველთვის კატალიზირდება ტუტით, ხოლო ნიტრილებთან კონდენსაციას ზოგჯერ ხელს უწყობს მჟავა არე:



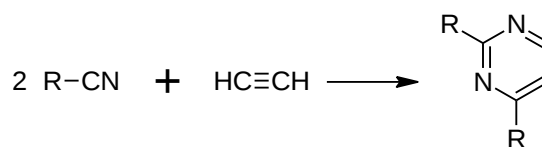
II მეთოდით შეიძლება მივიღოთ პირიმიდინის ჰიდრირებული ფორმა. აქ საწყის პროდუქტად აღებულია 1,3-დიამინები და აქტიური ნაერთები, რომლებიც ერთი ნახშირბადის ატომს შეიცავენ. მაგალითად, ფორმალდეჰიდი:



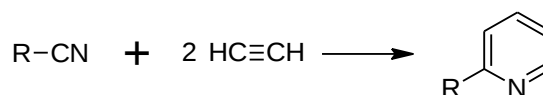
III. თვით პირიდინი მიიღება ბარბიტურმჟავისაგან, რომელსაც შეუძლია არსებობა კეტო - ენოლური ფორმით. ენოლური ფორმა რეაგირებს POCl_3 -თან და წარმოქმნის ტრიქლორპირიმიდინს, რომელიც აღდგენით იძლევა პირიმიდინს:



2,4-ჩანაცვლებული პირიმიდინები მიიღება ნიტრილებისა და აცეტილენის ურთიერთქმედებით, ტუტე მეტალების თანაობისას:

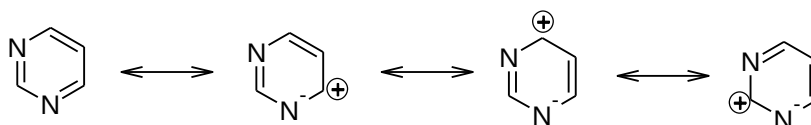


ზოგჯერ, ამავე დროს წარმოიქმნება აგრეთვე პირიდინული ნაერთები:



პირიმიდინის ელექტრონული სტრუქტურა. პირიმიდინის ბირთვის წარმოქმნის ოთხი ნახშირბადისა და ორი აზოტის ატომი, რომლებიც

ყველა sp^2 -ჰიბრიდიზაციაში იმყოფება. მისი მოლეკულა ბრტყელი აღნაგობისაა. მისი ბირთვის შეუღლებული ექვსი π -ელექტრონი (4ელექტრონი ნახშირბადისაგან და ორი ელექტრონი ორი აზოტის ატომისაგან) განსაზღვრავს მის მაღალ არომატულობას. პირიმიდინის მოლეკულაში არის აზოტის ორი, ძლიერ ელექტროუარყოფით ატომი - ძლიერი ელექტროაქცეპტორები. ამიტომ, როგორც მოსალოდნელი იყო პირიმიდინში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება კიდევ უფრო არათანაბარია, ვიდრე ეს იყო პირიდინში. აქ შეინიშნება ინდუქციური და მეზომერული ეფექტების გადაფარვა. ციკლში აზოტის მეორე ატომი ცვლის მის ინდუქციურ ეფექტს, მაგრამ ამასთან მოქმედებს მეზომერული ეფექტის გამაძლიერებელი ფაქტორები. მისი რეზონანსული ფორმები შეიძლება ასე ჩაიწეროს:



პირიმიდინში ორივე აზოტის ატომის ინდუქციური და მეზომერული ეფექტები ჯამურად მოქმედებენ.

ორივე აზოტის ატომის ინდუქციური და მეზომერული ეფექტები პირიმიდინში ჯამურად მოქმედებენ ერთი მიმართულებით, ამიტომ მე-5 მდგომარეობაში ელექტრონების სიჭარბეა.

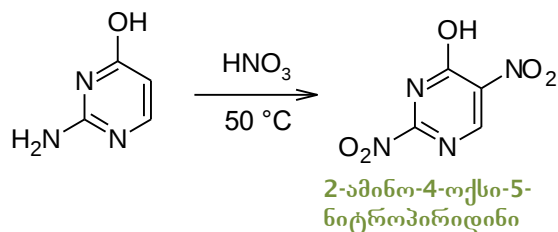
პირიმიდინში შემცირებულია აზოტის ატომის ფუძე თვისება, რადგანაც აზოტის გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილები ურთიერთქმედებენ არომატული სისტემის π -ელექტრონებთან. პირიმიდინში pK_a სიდიდე 1.3-ის ტოლია, ხოლო პირიდინში pK_a 5.2-ია. პირიმიდინის ბირთვში მე-2 მდგომარეობა უფრო მგრძნობიარეა ნუკლეოფილური შეტევის მიმართ, შედარებით სუსტ ელექტროფილურ ცენტრს წარმოადგენს C4 და C6 ატომები. C5 კი ხასიათდება სუსტი ნუკლეოფილური თვისებებით.

პირიმიდინის ქიმიური თვისებები. პირიმიდინის რეაქციების შესწავლისას თვალში საცემია მისი ორი თავისებურება სხვადასხვა რეაგენტებთან მოქმედების დროს.

- I. პირიმიდინში აზოლებთან შედარებით აზოტის ატომის რეაქციისუნარიანობა შემცირებულია;
- II. 2,4- და 6 - მდგომარეობაში ჩამნაცვებლების მოქმედება ანალოგიურია მათი მოქმედებისა ალიფატურ ნაერთებში, ხოლო მე-5 მდგომარეობაში კი - ანალოგიურია მათი მოქმედებისა არომატულ ნაერთებში.

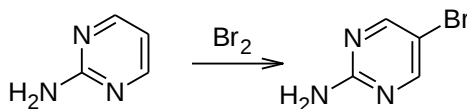
პირიმიდინის ბირთვში განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ჩამნაცვლებლების გავლენა, ელექტროფილური შეტევის მიმართ პირიმიდინი ინერტულია. ყველაზე მარტივი ელექტროფილური შეტევა ესაა პირიმიდინის აზოტის ატომზე პროტონირება. იგი მიმდინარეობს მხოლოდ ძლიერ მჟავებში და იძლევა მარილებს მხოლოდ ერთ

აზოტზე. ბირთვში ერთი ელექტროდონორული ჩამნაცვლების შესვლისას, პირიმიდინი შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციაში, მაგრამ ძალიან ძნელად, ორი ელექტროდონორული ჩამნაცვლების შემთხვევაში - იგი რეაგირებს როგორც ბენზოლი, ხოლო ბირთვში სამი ელექტროდონორული ჩამნაცვლების დროს - ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციაში შედის ძალიან ადვილად - ფენოლის მსგავსად. სუსტი ელექტროფილური რეაგენტები, როგორიცაა ალკილები, თითქმის არ ურთიერთქმედებენ პირიდინულ ნაერთებთან, ბირთვში ელექტროდონორული ჩამნაცვლებების არსებობის დროსაც კი, ხოლო ამ დროს ჰალოგენირება ბრომით და ქლორით სხვადასხვა გამხსნელში, საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს მე-5 მდგომარეობაში. ანალოგიურად, მე-5 მდგომარეობაში მიმდინარეობს პირიმიდინის ნიტრირების რეაქცია. ორი ოქსი - ან ამინოჯგუფის შეყვანა, ზრდის მე-5 მდგომარეობის ნუკლეოფილობას იმ ზომამდე, რომ შესაძლებელი ხდება პირიმიდინის წარმოებულების ურთიერთქმედება სუსტ ელექტროფილურ რეაგენტებთან - მაგალითად, ნიტროზირების და დიაზონიუმის მარილების შეუღლების რეაქცია, ასევე შესაძლებელია ნიტრირების რეაქცია:



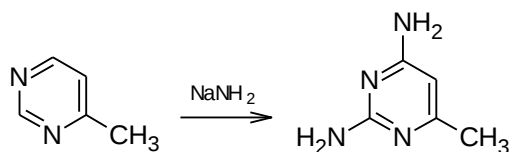
ჰალოგენირებისათვის საკმარისია ერთი ელექტროდონორული ჯგუფი.

ანალოგიურად მიმდინარეობს ქლორირება, ან იოდირება ICl - ით. ყოველთვის ხდება მე-5-მდგომარეობაში ჩანაცვლება.



პირიმიდინის რიგში შედარებით მეტადაა გავრცელებული ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქცია. ამასთან, უნდა აღინიშნოს, რომ ნუკლეოფილური ჩანაცვლება ხდება 2,4,6-მდგომარეობაში, სადაც მას აქვს დადაბლებული ელექტრონული სიმკვრივე.

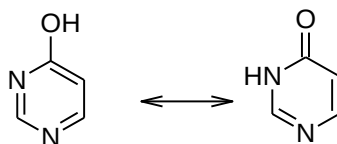
6-მეთილპირიმიდინზე NaNH₂-ის მოქმედებით (ნუკლეოფილური ჩანაცვლება), მიიღება 2-ამინო- და 2,4-დიაზინო-6-მეთილ პირიმიდინი:



2,4,6-ჰალოგენპირიმიდინები. პირიმიდინებში 2,4- ან 6-მდგომარეობაში ჩანაცვლებული ჰალოგენნარმებიდან ყველაზე მეტადაა შესწავლილი ქლორნარმობულები. ისინი თითქმის ყოველთვის მიიღება შესაბამის ოქსიპირიმიდინებზე POCl₃-ის მოქმედებით.

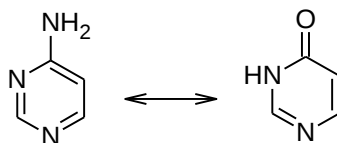
2,4- და 6-ოქსიპირიმიდინები. 2,4- და 6-ოქსიპირიმიდინები არსებობენ ტაუტომერული ფორმების სახით:

4-ოქსიპირიმიდინის
ტაუტომერული
სტრუქტურები

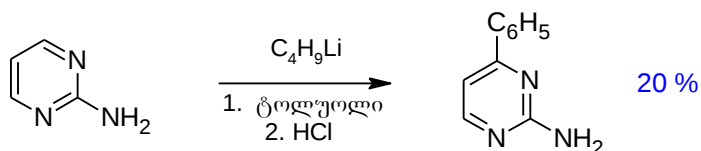


ექსპერიმენტალური მონაცემები უჩვენებს, რომ მონოოქსიპირიმიდინები, როგორც წესი, არსებობენ ოქსოფორმაში.

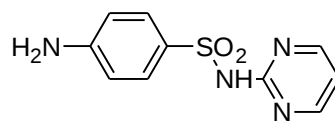
2,4- და 6 - ამინოპირიმიდინები. ამ ნაერთებსაც ახასიათებთ ტაუტომერია. ეს არის ამინო - იმინური ტაუტომერია:



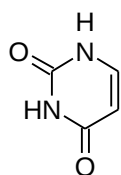
2-ამინოპირიმიდინი მიიღება ამიაკის მოქმედებით ტრიქლორპირიმიდინზე და მისი შემდგომი აღდგენით. იგი შედის რადიკალური ჩანაცვლების რეაქციებში:



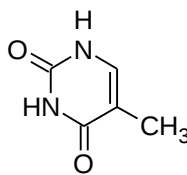
2-ამინოპირიმიდინი გამოიყენება მნიშვნელოვანი სამკურნალო პრეპარატი – სულფანილამინოპირიმიდინის (სულფოდიამინის) მისაღებად:



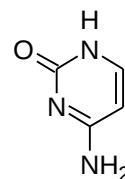
ნუკლეინმუჟავების ჰიდროლიზით მიიღება პირიმიდინის წარმოებულები: ურაცილი, თიმიინი, ციტოზინი:



ურაცილი

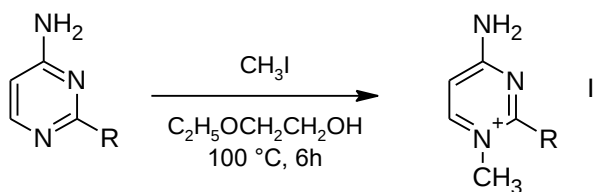


თიმიინი



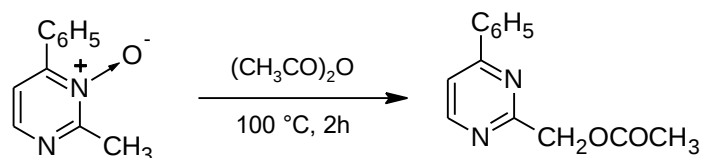
ციტოზინი

პირიმიდინის ამინოწარმოებულების მაალკილირებელ აგენტთან მოქმედებით მიიღება 1-N-მეთილური მარილი, რომელთა მიღების დროს ჰეტეროციკლში ელექტრონული ეფექტები, ასევე ჩამნაცვლებლები დიდ როლს ასრულებენ ამ პროცესებში:

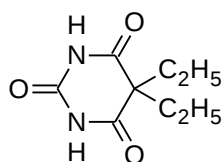


R=CH₃, Cl.

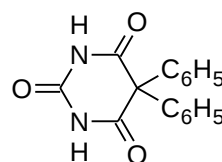
დიაზინების N-ოქსიდების რეაქცია ანალოგიურია მათი მონო-აზო-ანლოგების რეაქციისა. პირიმიდინის N-ოქსიდების გაცხელებით ძმარანჰიდრიდთან, მიმდინარეობს გადაჯგუფება. ამ დროს წარმოქმნილი ნაერთის აღნაგობა დამოკიდებულია α- ნახშირბადის ატომთან ჩამნაცვლებლის ხასიათზე. დიაზინების N-ოქსიდების გადაჯგუფება მსგავსია პირიდინის და ქინოლინის N-ოქსიდების შესაბამისი გარდაქმნებისა:



პირიმიდინის წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება. ურაცილის 5-ბრომ და 5-ფტორნაწარმები წარმოადგენენ ძლიერ ქიმიურ მუტაგენებს. 5-ფტორურაცილი კი წარმოადგენს კიბოს-საწინააღმდეგო საშუალებას. 2,6-დიოქსიპირიმიდინ-4-კარბონმუჟა (ორეტის მუჟა) - ვიტამინი B₁₃-გამოიყენება უჯრედების ზრდის სტიმულატორად და ცოცხალ ორგანიზმში იწვევს ღვიძლის მოქმედების მოწესრიგებას. ასევე ცნობილია ბარბიტურმუჟას ნაწარმები - ვერონალი და ლუმინალი, რომლებიც გამოიყენებიან საძილე საშუალებად:

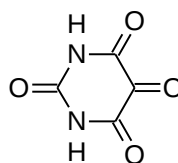


ვერონალი



ლუმინალი

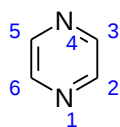
პირიმიდინის წარმოებულს წარმოადგენს ასევე ალკოქსანი: 2,4,5,6-ტეტრაოქსიპირიმიდინი:



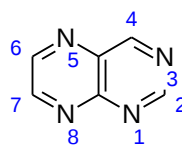
ალკოქსანი

პირაზინი .
ლღობის T=57°C,
ღულ. T=118°C.

პირაზინი წარმოადგენს 1,4-მონოციკლურ დიაზინს. თვითონ პირაზინი ბუნებაში არ გვხვდება, მაგრამ მისი ციკლი ხშირად შედის რთულ ბი - და ტრიციკლურ სისტემებში (მაგალითად, ფტერიდინი), რომელიც ბუნებაში ფართოდაა გავრცელებული:



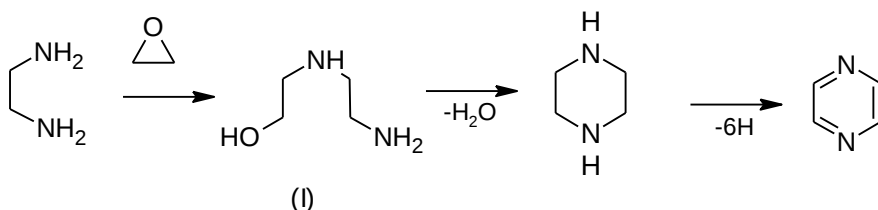
პირაზინი



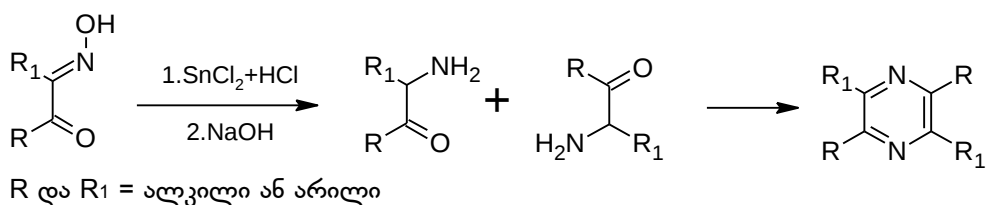
ფტერინი

მიღება. თვითონ პირაზინის მიღების დამაკმაყოფილებელი პრეპარატული მეთოდი დღემდე არ არის შემუშავებული. იგი შეიძლება მივიღოთ:

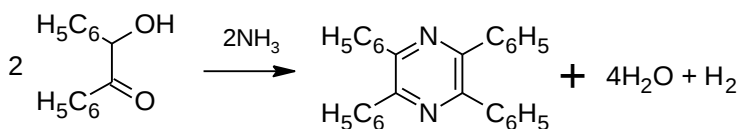
1. N-(β-ოქსიეთილეთილენდიამინის (I) ორთქლის გატარებით Ni - Al₂O₃-ის კატალიზატორზე, 400°C-ზე:



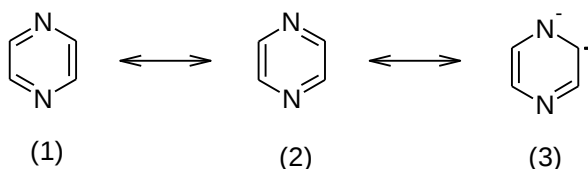
2. 2,5- და 2,3,5,6-ალკილ- და არილპირაზინების მიღების გავრცელებული, კლასიკური მეთოდია α-ამინოალდეჰიდების და α-ამინოკეტონების თვითკონდენსაცია გაცხელების პირობებში:



3. ტეტრაფენილპირაზინი კარგი გამოსავლიანობით მიიღება ბენზოინის გაცხელებით ამიაკთან:



პირაზინი წარმოადგენს არომატულ ნაერთს. მისი ელექტრონული სტრუქტურა გამოისახება შემდეგი რეზონანსული ფორმულებით:



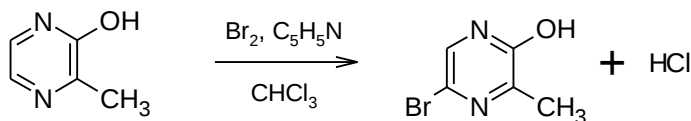
პირაზინში
ნახშირბადის ატომზე
ელექტროფილური
შეტევა ჩვეულებრივ
პირობებში არ
მომდინარეობს.

პირველი ორი სტრუქტურა შეესაბამება ბენზოლის კეკულეს სტრუქტურას, სადაც π -ელექტრონული სისტემა განაწილებულია მთელ ბირთვზე. (3)-სტრუქტურა უჩვენებს პირაზინის ბირთვში მუხტების გადანაწილების მიდრეკილებას. დადებითი მუხტი C2, C3, C5 და C6 ატომებზე მეტია, ვიდრე პირიდინის ნახშირბადის ატომებზე. პირაზინის ციკლში ელექტრონული სიმკვრივის არათანაბარი განაწილება შეიძლება აიხსნას ციკლში ორი სიმეტრიულად განლაგებული აზოტის ატომის ძლიერი ინდუქციური ეფექტით. შეუღლების ეფექტი პირაზინში ძლიერ და მკაფიოდ ვლინდება მასში შესაბამისი ჩამნაცვლებლის არსებობის დროს. აქედან გამომდინარე, შეიძლება ითქვას, რომ ნახშირბადის ატომებზე ელექტროფილური შეტევა ჩვეულებრივ არ მომდინარეობს. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ამ ატომებზე შეიძლება ნუკლეოფილური შეტევა.

დადგენილია, რომ თუ შევადარებთ პირიდინისა და პირაზინის რეაქციისუნარიანობას, ელექტროფილური ჩანაცვლების უნარი ორივესათვის თითქმის ერთნაირია, ხოლო ნუკლეოფილური ჩანაცვლების უნარი პირაზინს მეტი აქვს, ვიდრე პირიდინს.

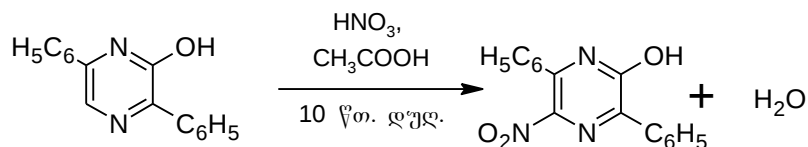
პირაზინის ქიმიური თვისებები. პირაზინის დამახასიათებელი რეაქციები პირობითად შეიძლება ასე დაიყოს: რეაქციები ბირთვის ნახშირბადის ატომებზე და რეაქციები აზოტის ატომებზე.

როგორც უკვე აღინიშნა, პირაზინზე პირდაპირი ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები ნახშირბადის ატომებზე არ მომდინარეობს. ჰალოგენის შეყვანა შესაძლებელი გახდა იმ შემთხვევაში, როცა ციკლი შეიცავდა ელექტროდონორულ ჩამნაცვლებლებს, ან ეს შესაძლებელია რადიკალური ჩანაცვლების დროსაც:

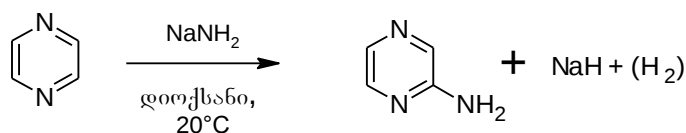


2-ქლორპირაზინის მიღება შეიძლება, თუ პირაზინის, ქლორის და წყლის ორთქლის ნარევეს გავატარებთ ფოლადის მილში 400°C-ზე, ან უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, კატალიზატორების CuCl-ის, ან გააქტივებული ნახშირის თანაობისას. ნარევეში ქლორის შემცველობის გაზრდისას იზრდება ბირთვში წყალბადის ატომების ჩანაცვლების ხარისხი - ტეტრაქლორპირაზინის წარმოქმნამდე. აქ, როგორც ჩანს, ქლორის ჩანაცვლება ხდება რადიკალური მექანიზმით.

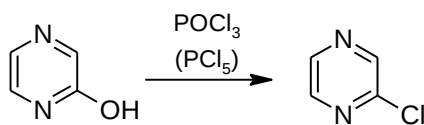
ასევე არ მიმდინარეობს პირაზინის ჩანაცვლებელ ბირთვში ნიტრო-ჯგუფის უშუალო შეყვანა, თუმცა ელექტროდონორული ჩანაცვლებების არსებობისას, ნიტრირების რეაქცია საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს:



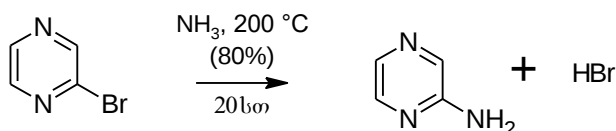
ნახშირბადის ატომებზე ნუკლეოფილური ჩანაცვლება ხდება ნუკლეოფილის ან პირდაპირი შეყვანით, ან ციკლში უკვე ჩანაცვლებული ფუნქციური ჯგუფის ნუკლეოფილთ ჩანაცვლებისას. პირველი ტიპის რეაქციას ეკუთვნის ჩიჩიბაბინის მიხედვით პირაზინის ამინირების რეაქცია:



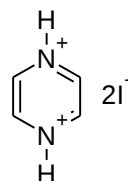
მეორე ტიპის რეაქციას მიეკუთვნება შედარებით დიდი რაოდენობა რეაქციებისა, მაგალითად, 2-ოქსიპირაზინზე ფოსფორის ქლორჟანგის (POCl_3), ან მის PCl_5 -თან ნარევის მოქმედებით, ჰიდროქსილის ჯგუფი ჩანაცვლება ქლორით, 2-ქლორპირაზინის წარმოქმნით:



ასევე, ბრომპირაზინის ამიაკთან მოქმედებით, საკმაოდ მაღალ ტემპერატურაზე, მიიღება ამინოპირაზინი:

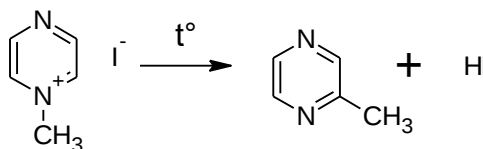


აზოტის ატომები შედიან სხვადასხვა ტიპის რეაქციებში, უმეტესად ელექტროფილებთან. მუავათა წყალხსნარებთან პირაზინები მხოლოდ ერთ აზოტთან წარმოქმნიან მარილებს, ხოლო უწყლო ხსნარებში შეუძლიათ მარილის მოცემა ორივე აზოტის ატომზე:

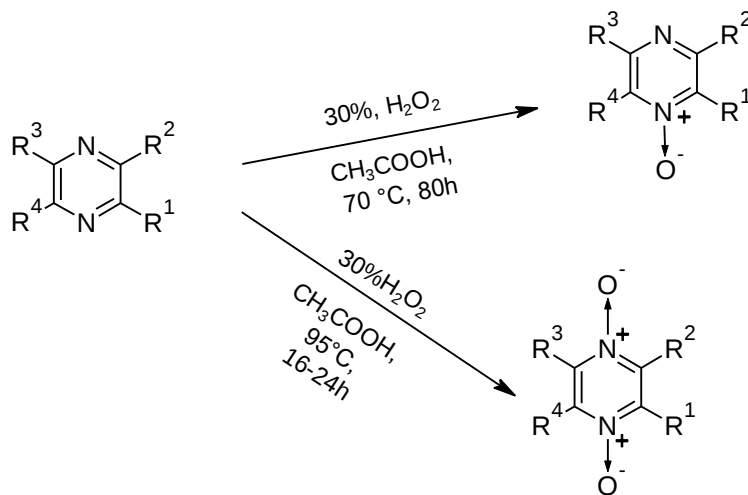


პირაზინს უწყლო ხსნარებში შეუძლია მარილის წარმოქმნა ორივე აზოტის ატომის ხარჯზე.

პირაზინის მარილები ჩვეულებრივ არამდგრადი ნაერთებია და ადვილად განიცდიან ჰიდროლიზს. მარილებში N-მეთილის ჯგუფი გაცხელებით განიცდის მიგრაციას და გადადის ბირთვში ნახშირბადის ატომზე:



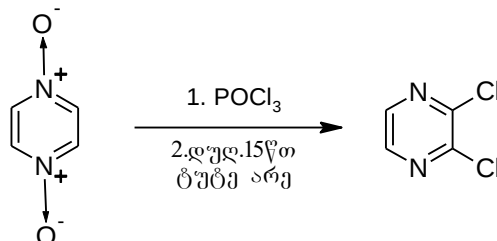
პირაზინის აზოტის ატომების დამახასიათებელ რეაქციას წარმოადგენს მათ მიერ N-ოქსიდის წარმოქმნა ზეუანგების მოქმედებით:



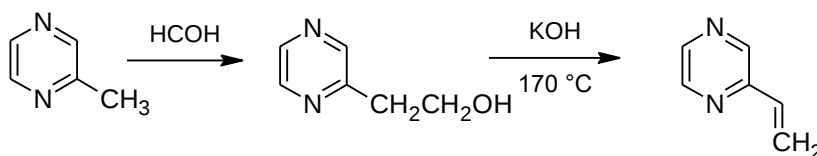
პირიდინის N-ოქსიდისაგან განსხვავებით, პირაზინის N-მონოოქსიდი არ აადვილებს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებს, მაგრამ მნიშვნელოვნად ააქტიურებს ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებს. მონოოქსიპირაზინში ჩამნაცვებლები ხასიათდებიან ამაღლებული რეაქციის უნარიანობით, და ამასთან ოქსიდური ჯგუფების მიმართ α-მდგომარეობაში მეტად, ვიდრე β-მდგომარეობაში (მაგალითად ქლორი მე-2 მდგომარეობაში) ადვილად ჩაინაცვლება

რბილ ტუტე პირობებში ჰიდროქსილის ჯგუფით, რაც არ ხერხდება მე-3 მდგომარეობაში.

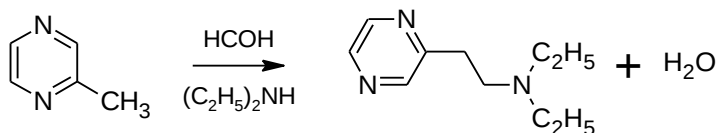
პირაზინის N-ოქსიდი POCl_3 -თან ურთიერთქმედებით იძლევა პირაზინის დიქლორიდს. ამ დროს ხდება N-დიოქსიდის დეზოქსილირება:



ალკილპირაზინები. მეთილის ჯგუფი პირაზინებში ძალიან რეაქციისუნარიანია. იგი შედის კონდენსაციის რეაქციებში ალდეჰიდებთან, განსაკუთრებით ადვილად - ფორმალდეჰიდთან:

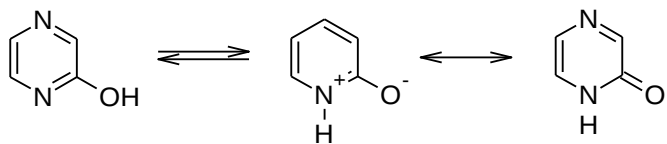


მასზე აგრეთვე შესაძლებელია მანიხის რეაქციის ჩატარება, მაგალითად, 2-მეთილპირაზინი დიეთილამინთან იძლევა 2-(N,N-დიეთილ)ამინოპირაზინს. ამ დროს გამოსავალი დაბალია:

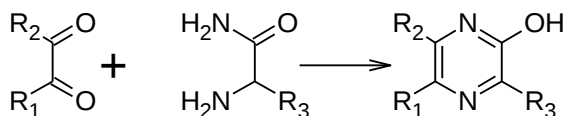


ასევე ცნობილია ალკილპირაზინების რეაქციები თხევად ამიაკში, ნატრიუმის ამიდის თანაობისას. კარბონილშემცველ ნაერთებთან. ამ დროს პირაზინის გვერდით ჯაჭვში შედის კარბონილური, ჰიდროქსილური და ალკილის ჯგუფები:

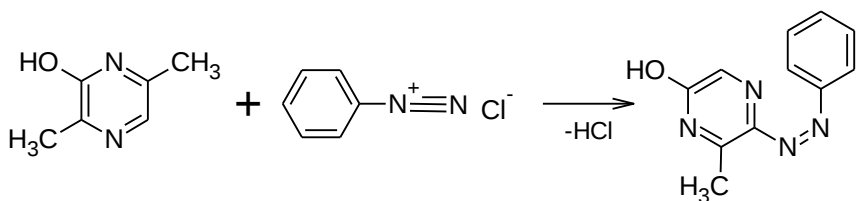
ოქსიპირაზინები. პირაზინის ჰიდროქსილური წარმოებულები არსებობენ ორ ტაუტომერულ ფორმაში:



2-ოქსიპირაზინი მუავა და ნეიტრალურ არეში უმეტესად არსებობს ოქსოფორმით. ოქსოპირაზინებში, თუ წყალბადის ატომს დავეუკარგავთ მიგრაციის უნარს, მაშინ შეიძლება მივიღოთ ნამდვილი ოქსიპირაზინები. ოქსიპირაზინები კარგი გამოსავლით მიიღება შემდეგი რეაქციის შედეგად:

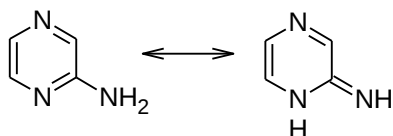


3,6-დიმეთილ-2-ოქსიპირაზინი ფენოლის ანალოგიურად, ტუტე არეში, შედის დიაზონიუმის მარილებთან შეუღლების რეაქციებში:

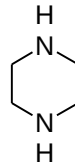


ამინოპირაზინები ამჟღავნებენ არომატული ამინების ყველა თვისებას. ისინი ადვილად განიცდიან დიაზოტირებას და მათი დიაზომარილები შემდგომ იძლევიან ოქსიპირაზინებს. ამინოპირაზინები ორი ტაუტომერული ფორმით არსებობენ, მაგრამ პრაქტიკულად წონასწორობა გადახრილია ამინური ფორმის მხარეს:

პიპერაზინი:
T_ღ 104 °C
T_დ 145 °C

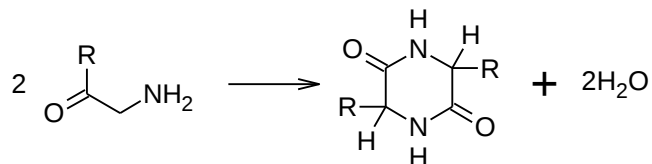


პიპერაზინი წარმოადგენს პირაზინის უმნიშვნელოვანეს წარმოებულს. იგი მიიღება პირაზინის ალდგენით, ნატრიუმის სპირტსნარის მოქმედებით, ან $\text{Sn} + \text{HCl}$ - ის მოქმედებით:

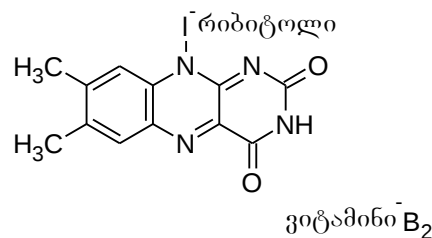


პიპერაზინის ბირთვისათვის დამახასიათებელია “სავარძლისებრი” ფორმა. ასევე ცნობილია პიპერაზინის ნაწილობრივი ჰიდრირების პროდუქტი - დიჰიდროპირაზინი და ტეტრაჰიდროპირაზინი.

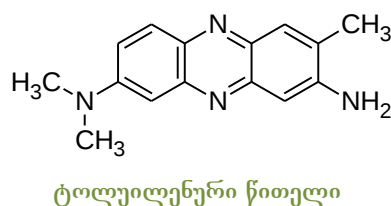
2,5-დიკეტოპიპერაზინი საინტერესოა იმით, რომ იგი წარმოადგენს ამინომჟავების გარდაქმნის პროდუქტს. მიიღება α-ამინომჟავების (ან მათი რთული ესტერების) გაცხელებით გლიცერინში (ან გლიკოლში). იგი წარმოადგენს შესაბამისი ამინომჟავების ციკლურ ანჰიდრიდს:



პირაზინის წარმოებულების პრაქტიკული გამოყენება. პირაზინული სტრუქტურა შედის ზოგიერთი ბუნებრივი ნაერთის შედგენილობაში, მაგალითად, რთული ჰეტეროციკლური ნაერთი - პტერიდინის შედგენილობაში. პირაზინის ციკლი წარმოადგენს ვიტამინ B2-რიბოფლავინის და ფოლის მჟავას (ვიტამინ Bc) ფრაგმენტს:

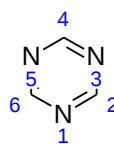


ზოგიერთი მისი წარმოებული ცნობილია, როგორც სინთეზური საღებარი, მაგალითად, ნეიტრალური წითელი (ტოლუილენური წითელი), იგი შედის აგრეთვე ანილინის შავის შედგენილობაში:

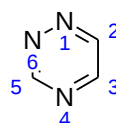


თავი 7. ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლები სამი ჰეტეროატომით ბირთვში

სამი აზოტის შემცველ ექვსწევრიან ციკლებს ეწოდებათ ტრიაზინები:

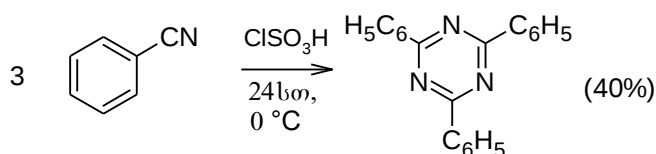


სიმეტრიული S- ტრიაზინი. მიღებულ იქნა 1895წ. აღნაგობა დადგენილ იქნა მხოლოდ 1953წ.

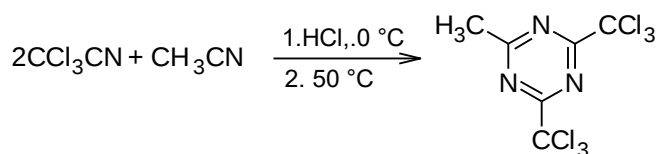


ასიმეტრიული ტრიაზინი

S-ტრიაზინი მიიღება ნიტრილების ტრიმერიზაციით მჟავა კატალიზატორის თანაობისას:

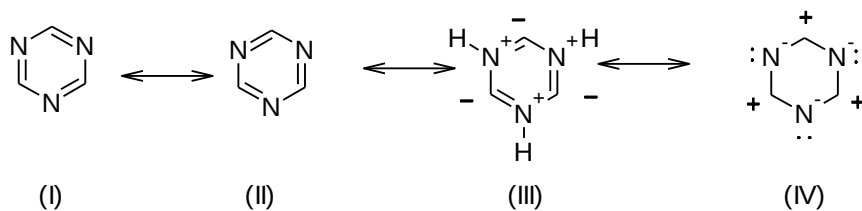


ან შემდეგი რეაქციით:



S-ტრიაზინის ბირთვში π -სექსტეტი წარმოიქმნება 3p-ნახშირბადისა და 3p-აზოტის ატომების ელექტრონებისაგან. მას სპეციფიკურ სტრუქტურას აძლევს აზოტის ატომის წყვილი, გაუზიარებელი ელექტრონები, რომლებიც ბირთვის გარეთაა გამოსული. იგი ამით განსხვავდება აქამდე შესწავლილი აზინებისაგან. ეს გაუზიარებელი ელექტრონული წყვილები განიცდიან არომატული ბირთვის ძლიერ გავლენას და თავის მხრივ ასუსტებენ ციკლურ π -შეუღლებულ სისტემას. ამიტომ, S-ტრიაზინის ბირთვი ადვილად იხსნება

ნუკლეოფილური რეაგენტების მოქმედებით. გამოთვლილია, რომ კუთხე C-N-C არის არა 120° , არამედ 113° . S-ტრიაზინი ხასიათდება, როგორც ფუძე, ისე მჟავა თვისებით, რაც დამოკიდებულია იმაზე, თუ როგორი ბუნების რეაგენტი მოქმედებს მასზე. მისი რეზონანსული სტრუქტურა ასე გამოისახება:

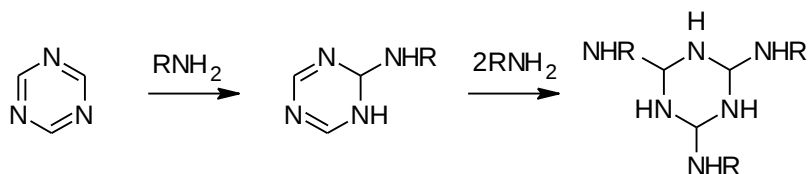


(I) და (II) სტრუქტურაში ნახშირბადის ატომებთან წყალბადი საკმაოდ მოძრავია, რადგანაც თითოეული მათგანი იმყოფება აზოტის ორ ელექტროუარყოფით ატომს შორის. ამის შედეგად იგი ავლენს მჟავა თვისებას. ხოლო (II) და (IV) რეზონანსული სტრუქტურებით შეიძლება აიხსნას ის ფაქტი, რომ S-ტრიაზინს არა აქვს დიპოლური მომენტი და ასევე ჩანს, რომ ნახშირბადის ატომებთან ელექტროფილური ჩანაცვლება გაძნელებულია, რადგანაც ამასთანავე დაკავშირებული ციკლის არომატულობის დარღვევა. ნუკლეოფილური აგენტების მოქმედებით, მისი ციკლი ხშირად იხსნება და მხოლოდ მაღალი თერმული მდგრადობა მიაწინებს მის არომატულ ბუნებას.

რეაქციები და თვისებები. S-ტრიაზინთან არ მოხერხდა სულფირებისა და ნიტრირების რეაქციების ჩატარება ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმით. ქლორის მოქმედებით S-ტრიაზინზე $140-200^\circ\text{C}$ (მცირე გამოსავლით) მიიღება 2,4-დიქლორ-S-ტრიაზინი და 2,4,6-ტრიქლორ-S-ტრიაზინი.

ზრომთან წარმოიქმნება ძალიან რეაქციისუნარიანი 2,4-დიბრომ-S-ტრიაზინჰიდრობრომიდი (კარგი გამოსავლით).

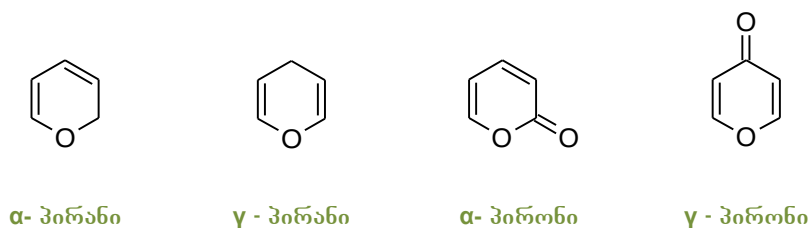
პირდაპირი ნუკლეოფილური ჩანაცვლება - ჩიჩიბაბინის რეაქცია (რაც დამახასიათებელია პირიდინისა და პირიმიდინისათვის) არ არის აღმოჩენილი, მაგრამ შესწავლილია S-ტრიაზინის ურთიერთქმედება ზოგიერთ ნუკლეოფილურ აგენტებთან, მაგალითად, ჰიდროქსილამინთან, ჰიდრაზინთან. S-ტრიაზინის ურთიერთქმედება ამინებთან შემდეგი სახით მიმდინარეობს:



თავი 8. ქვესწვრიანი ჰეტეროციკლები ერთი ჟანგბადის ატომით ბირთვში

8.1. პირილიუმის მარილები და პირონები

ჟანგბადის შემცველი ექვსწევრიანი ციკლები შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც პირანული სტრუქტურა და მისი წარმოებულები - პირონები:



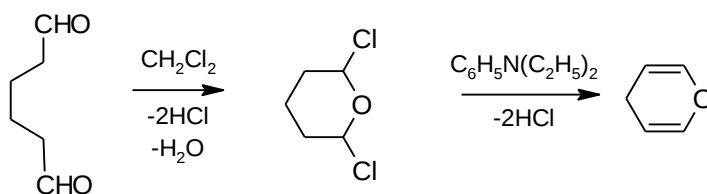
თვით α-პირანი აქამდე არ არის მიღებული. γ-პირანი მიღებულ იქნა არც თუ დიდი ხანია. იგი წარმოადგენს არამდგრად ნაერთს. α- და γ-პირონები უკეთესადაა შესწავლილი.

ასევე ცნობილია ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლი - ერთი ჟანგბადის ატომით - კათიონური ფორმა - პირილიუმის კათიონი:



რომელიც შედის პირილიუმის მარილების შედგენილობაში, თუმცა იგი ადრე იქნა აღმოჩენილი, მაგრამ არაჩანაცვლებული კათიონის სინთეზი განხორციელდა მხოლოდ 1953წ.

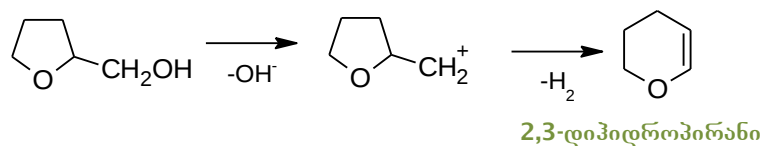
პირანეში. α-პირანი მხოლოდ წარმოებულების სახითაა ცნობილი. γ-პირანი სინთეზირებულ იქნა 1962 წ., გლუტარის დიალდეჰიდიდან:



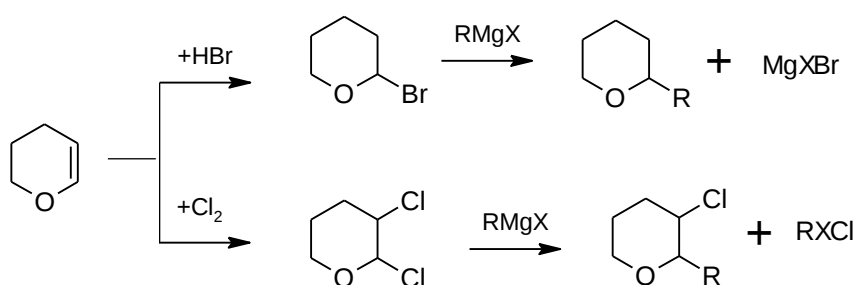
იგი წარმოადგენს არასტაბილურ ნაერთს, ჰაერზე იშლება, მისი დაშლა - 80°C-ზეც გრძელდება.

ორგანულ ქიმიაში პირანებისაგან განსხვავებით უფრო ცნობილია მისი აღდგენილი ფორმები. 2,3-დიჰიდროპირანი შეიძლება მიღებული იქნას კატალიზური გზით - ტეტრაჰიდროფურფუროლის სპირტის ორთქლის გატარებით ალუმინის ჟანგზე, 350°C-ზე:

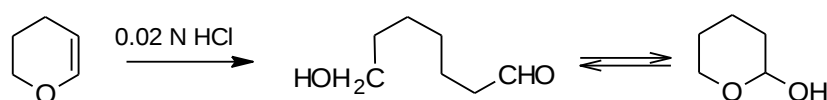
2,3-დიჰიდროპირანი ადვილად იძლევა ორმაგ ბმაზე მიერთების პროდუქტს.



2,3-დიჰიდროპირანი ძალიან რეაქციისუნარიანია. იგი ადვილად იძლევა ორმაგ ბმაზე მიერთების პროდუქტებს:



უნდა აღინიშნოს, რომ ჰალოგენის ატომი α - მდგომარეობაში უფრო რეაქციისუნარიანია, ვიდრე ჰალოგენის ატომი β - მდგომარეობაში. 2,3- დიჰიდროპირანი მუავების მოქმედებით განიცდის გახლეჩას, თუმცა აქ ადგილი აქვს კარბონილური და ნახევარაცეტალური ფორმების წონასწორობას, რომელიც 95% - ით გადახრილია ნახევარაცეტალური ფორმისაკენ:



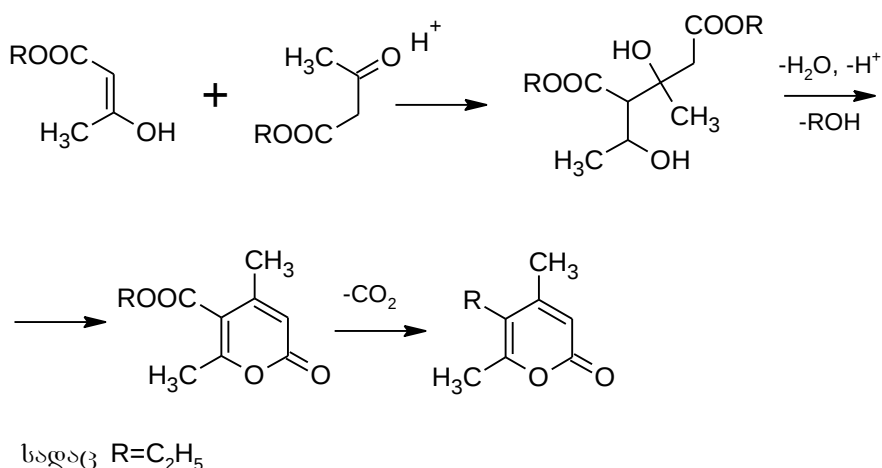
დიჰიდროპირანებსა და მის წარმოებულებს დიდი მნიშვნელობა აქვთ სინთეზურ ქიმიაში, როგორც საწყის პროდუქტს ალიფატური ნაერთების მისაღებად 1,5-მდგომარეობაში ფუნქციური ჯგუფებით.

ტეტრაჰიდროპირანები წარმოადგენენ ციკლურ მარტივ ეთერებს. ისინი ძალიან ადვილად ხსნიან ციკლს მუავა არეში.

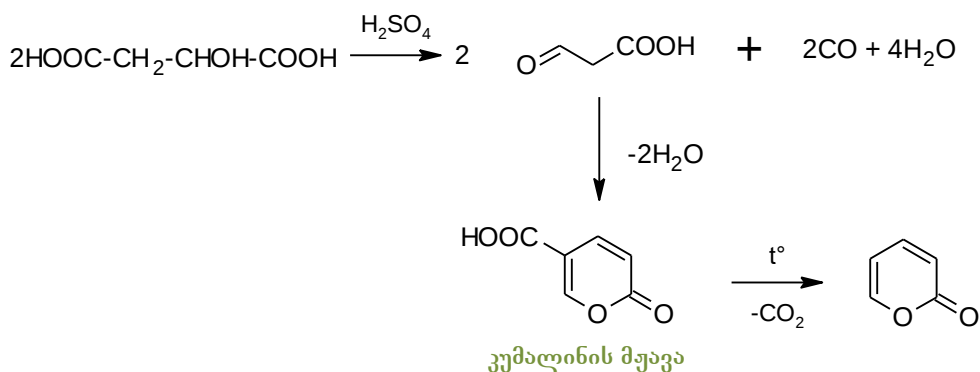
α - და γ -პირონების სინთეზის ცნობილი მეთოდები შეიძლება ორ ტიპად დაიყოს: 1. სინთეზი ალიფატური ნაერთებისაგან

2. სინთეზი ექვსწევრიანი ლაქტონური ციკლის შემცველი ნაერთებისაგან.

პირველი ტიპის რეაქციებს მიეკუთვნება β -კეტო - და β -ალდეჰიდო-მჟავების, ან მათი ესტერების კონდენსაცია კონცენტრირებული მჟავების მოქმედებით. ასე, მაგალითად, აცეტოქმარესტერი (ერთი მოლეკულა ენოლური, ხოლო მეორე კეტონური ფორმით), ამ პირობებში იძლევა იზოდეჰიდროაცეტომჟავას, რომლის გაცხელებით $160 - 170^{\circ}\text{C}$, კონცენტრირებული გოგირდმჟავის თანაობისას, ხდება დეკარბოქსილირება და მიიღება 4,6 - დიმეთილ - 2-პირონი:

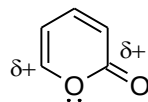


მეორე ტიპის რეაქციის მაგალითია კუმალინმჟავას დეკარბოქსილირება (რომელიც თავის მხრივ მიიღება ვაშლის მჟავაზე გოგირდმჟავის მოქმედებით):

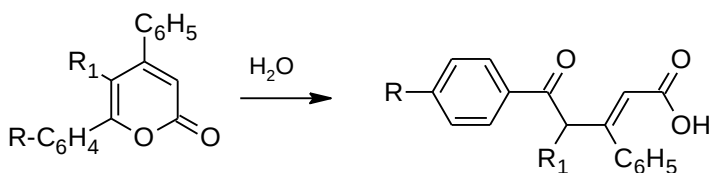


ქიმიური თვისებები. α -პირონები, როგორც უჯერი ლაქტონები, ადვილად შედიან რეაქციაში ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან. ჩვეულებრივ ამ რეაგენტების მოქმედება α -პირონებთან იწვევს ამ უკანასკნელთა ციკლის გახსნას, თუმცა უფრო მკაცრ პირობებში,

ვიდრე ეს ხდება ანალოგიური უჯერი γ - და δ -ლაქტონების შემთხვევაში, როდესაც ისინი შეიცავენ ერთ ორმაგ ბმას. ნუკლეოფილური რეაგენტები α -პირონებზე ჩვეულებრივ შეტევას ახდენენ მე-2 ან მე-6-მდგომარეობაში, რაც თანხვედბა α - პირონის ციკლში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებას:

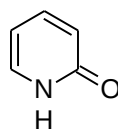


α - პირონის ნუკლეოფილურ რეაგენტთან ურთიერთქმედების ერთ - ერთი დამახასიათებელი რეაქციაა მისი ჰიდროლიზის რეაქცია ტუტე არეში. ამ შემთხვევაში უჯერი δ -კეტომჟავის მიღება შეიძლება განვიხილოთ, როგორც წყლის მოლეკულის ნუკლეოფილური მიერთება α - პირონის ციკლის 1,2- ან 1,6 - ბმაზე:

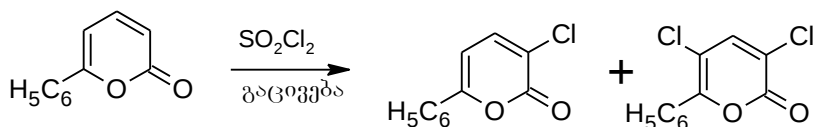


წარმოქმნილი უჯერი δ -კეტომჟავები (ან მათი მარილები), ადვილად ციკლიზირდებიან საწყის α -პირონებად სარეაქციო ნარევის შემჟავებით.

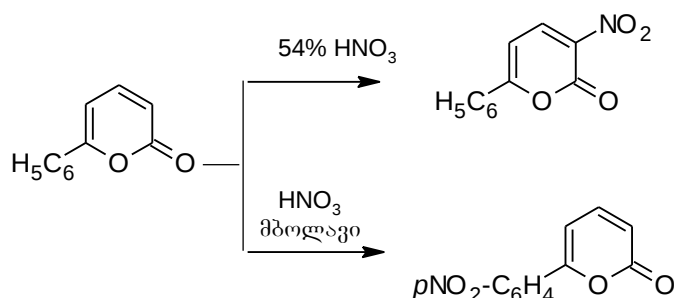
ნუკლეოფილური მიერთების მეორე რეაქციაა α -პირონების ამიაკთან, ან პირველად ამინებთან ურთიერთქმედება. ამ დროს უჯერ ამინომჟავებთან ერთად წარმოიქმნება 2-პირიდონები:



α - პირონების სუსტი არომატული თვისებები არ იძლევა საშუალებას ამ ნაერთებზე ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციების განხორციელებისა, მაგრამ ზოგიერთი რეაქციის ჩატარება მაინც გახდა შესაძლებელი. ამ დროს ელექტროფილური რეაგენტი ბირთვის მესამე ან მეხუთე ატომზე ახდენს შეტევას:



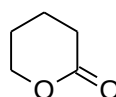
ნიტრირების რეაქცია (SE). 6-ფენილ-2-პირონში, აზოტმუჟავას კონცენტრაციაზე დამოკიდებულებით, ნიტრირება ხდება ციკლის ან მე-3-მდგომარეობაში, ან ჩანაცვლებული ფენილის რადიკალის პარა - მდგომარეობაში:



უკანასკნელ ხანებამდე ეჭვქვეშ იყო დაყენებული ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციის მექანიზმი, კერძოდ, ნიტრირების და ჰალოგენირების რეაქციები. ბევრი მკვლევარი თვლიდა, რომ ჰალოგენირების რეაქცია მხოლოდ რადიკალური მექანიზმით მიმდინარეობს და ამგვარად უარყოფდა α -პირონის არომატულ ხასიათს. ამ შეხედულებას ადასტურებდა მრავალი სამუშაოები, როგორცაა α -პირონის ფოტოლიზი Br_2 , AgF და $AgBF_4$ -ის თანაობისას. ეს რეაქცია მართლაც მიმდინარეობს შერეული - რადიკალურ - ნუკლეოფიური მექანიზმით.

α -პირონების ზოგიერთი არომატული თვისება არ გამო-რიცხავს ამ ნაერთის დიენურ ხასიათს.

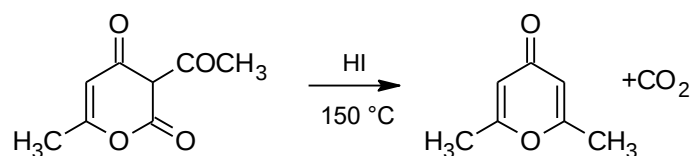
α -პირონების ზოგიერთი არომატული თვისება არ გამოირიცხავს ამ ნაერთების დიენურ ხასიათს, რომელიც განსაკუთრებით მკაფიოდ ვლინდება ჰიდრირებისა და დიენური სინთეზის რეაქციებში. α -პირონები ადვილად იერთებენ წყალბადს ორმაგ ბმაზე, ლაქტონების - ტეტრაჰიდრო-2-პირონის წარმოქმნით, Pd/C კატალიზატორის თანაობისას:



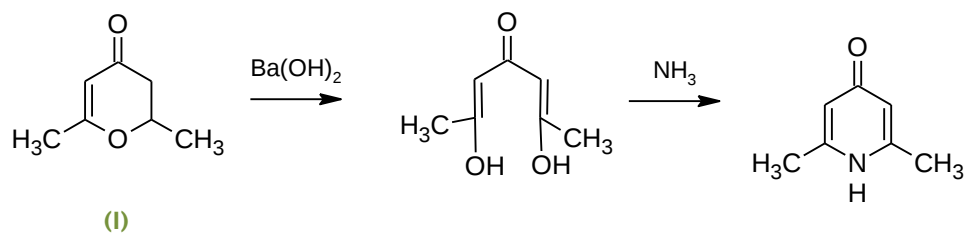
α -პირონების ურთიერთქმედებით მალეინანჰიდრიდთან მიიღება მისი ალექტი.

γ -პირონები და მისი წარმოებულები უკეთესადაა შესწავლილი, ვიდრე α -პირონები. ყველაზე კარგადაა შესწავლილი 2,6-დიმეტილ-4-პირონი. პირველად ეს ნაერთი მიღებულ იქნა დეჰიდროაცეტ-მუჟავასაგან, მასზე ცხელი იოდწყალბადმუჟავის მოქმედებით:

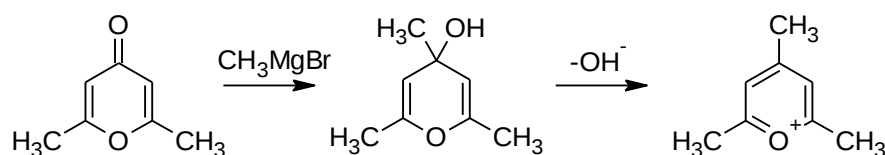
1890 წ. ფეისტმა მიიღო 2,6-დიმე-თილ-4-პირონი, რომლისთვისაც მან შემოგვთავაზა (I) ფორმულა.



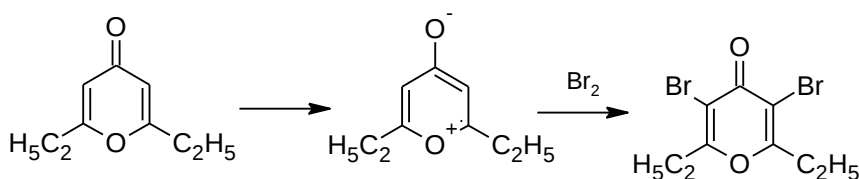
ყ-პირონის აღნაგობის დადგენა არ იყო ადვილი. 1890 წ. ფეისტმა მიიღო 2,6-დიმეტილ-4-პირონი, რომლისთვისაც მან შემოგვთავაზა (I) ფორმულა ძირითადად იმის საფუძველზე, რომ იგი წარმოქმნის დიაცეტილაცეტონს და შემდგომი გარდაქმნით გვაძლევს 2,6-დიმეტილპირიდონს:



შემდგომში ნაჩვენები იქნა, რომ 2,6-დიმეტილ-4-პირონი არ იძლევა შესაბამის ნაწარმებს ფენილჰიდრაზინთან, ჰიდროქსილამინთან - როგორც ჩვეულებრივი კარბონილური ნაერთები. მაგრამ შემდგომ, მოგვიანებით (1910წ), ბაიერის მიერ მიღებულ იქნა, კეტონისათვის დამახასიათებელი რეაქციით - მაგნიორგანული რეაგენტის მოქმედებით - შესაბამისი სპირტი:



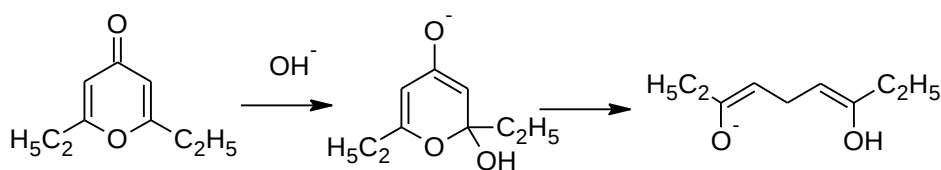
ყ-პირონის არომატული თვისებები ვლინდება მთელ რიგ რეაქციებში, მაგალითად, 2,6-დიმეტილ-4-პირონი FeCl_3 -ის თანაობისას (ან იოდის) ბრომირებით მიმდინარეობს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქცია 3,5-დიბრომნაწარმის წარმოქმნით:



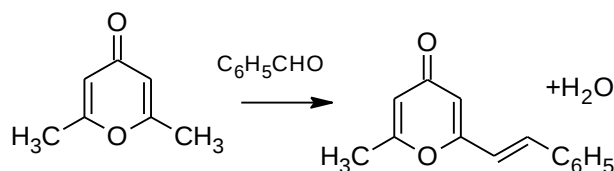
γ-პირონები
მდგრადნი არიან
დამჟანგველების და
აღმდგენელების
მიმართ.

ამ ნაერთებში ბრომის ატომი ნაკლებად მოძრავია და არ შეუძლია ჩანაცვლებულ იქნას ჰიდროქსილის ჯგუფით Ba(OH)_2 -თან გაცხელებით და ასევე ამინოჯგუფით, ნატრიუმის ამიდის ურთიერთქმედებით. γ-პირონების არომატულობის ერთადერთი დამადასტურებელი არ არის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები. γ-პირონები მდგრადნი არიან დამჟანგველების და აღმდგენელების მიმართ.

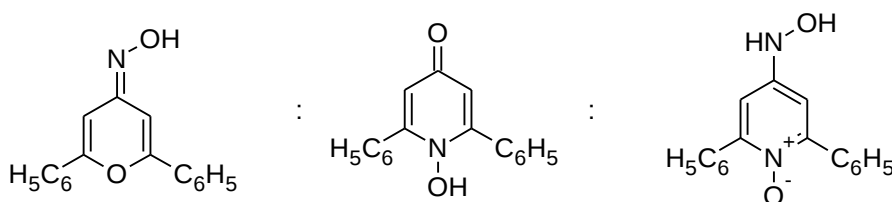
ძლიერი ნუკლეოფილური რეაგენტები γ-პირონებზე შეტევას ახდენენ α-მდგომარეობაში და თავდაპირველად იძლევიან ფსევდოფუძეებს, ხოლო შემდგომ კი პროდუქტებს ციკლის გახსნით:



ეს რეაქცია, რომელიც დამახასიათებელია არომატული ჰეტეროციკლური ნაერთებისათვის, როგორც ჩანს არ არის გამოწვეული γ-პირონების რიგში. γ-პირონის წარმოებულების უმეტესობა წარმოადგენს რეაქციისუნარიან ორგანულ ნაერთებს. 2,6-მდგომარეობაში მეთილის ჯგუფები შეიცავენ მოძრავ წყალბადის ატომებს, რაც განპირობებულია ბირთვის ჟანგბადის ატომის ინდუქციური ეფექტით. ამიტომ, 2,6-დიმეთილ-4-პირონი, ადვილად შედის კონდენსაციაში არომატულ ალდეჰიდებთან:



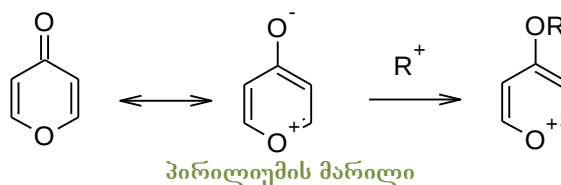
2- და 6-მდგომარეობაში ელექტრონოაცეპტორული ფენილის ჯგუფების არსებობა γ-პირონის ბირთვში, ხელს უშლის ელექტრონების მოძრაობას კარბონილის ჯგუფის მიმართულებით. ამის შედეგად მცირდება ტენდენცია 2,6-დიფენილ-4-პირონის კეტონური სტრუქტურის გადასვლისა ბენზოილურ სტრუქტურაში, ამიტომ 2,6-დიფენილ-4-პირონი რეაქციებში, მაგალითად, ჰიდროქსილამინთან იქცევა ისე, როგორც უჯერი კეტონი და იძლევა შემდეგი სახის ნაერთების ნარევს:



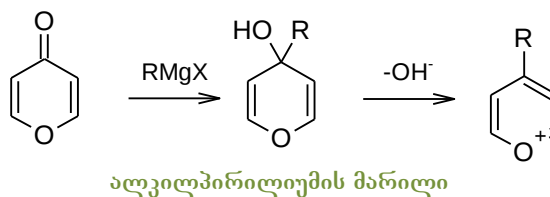
γ-პირონების ორმაგ ზმეზზე წყალბადის მიერთების რეაქცია ჩვეულებრივი აღმდგენელებით ძალიან ძნელად მიმდინარეობს, მაგრამ ჰეტეროციკლური კატალიზის პირობებში პირონის ციკლი წყალბადით შეიძლება საკმაოდ ადვილად აღდგეს (მაგალითად, Pd სხვადასხვა მატარებლებზე) ბოლომდე და მივიღოთ ტეტრაჰიდრო-γ-პირანოლები.

პირილიუმის მარილები. ეს ნაერთები მიიღებიან ელექტროფილური R^+ რეაგენტის მოქმედებით γ - პირონთან (მის კანონიკურ ან მეზომერულ ფორმაზე).

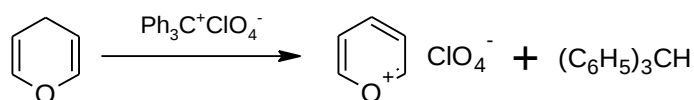
γ-პირონის პროტონირება (მინერალურ ან ორგანულ მჟავებთან) იძლევა 4-ოქსიპირილიუმის მარილს, ხოლო ასევე γ-პირონის ალკილირება იძლევა 4-ალკოქსიპირილიუმის მარილს:



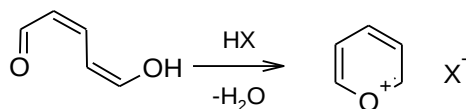
როგორც უკვე ავღნიშნეთ, პირილიუმის მარილები მიიღება γ - პირონზე ნუკლეოფილური რეაგენტების (გრინიარის რეაგენტი, დიალკილანლინი, დიანიზილეთილენი, დიალკილანლინი) მოქმედებით:



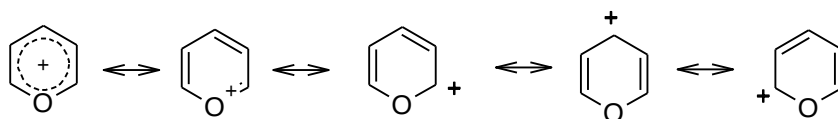
არაჩანაცვლებული γ-პირანიდან პირილიუმის მარილები მიიღება მასზე ტრიფენილმეთილპერქლორატის მოქმედების დროს, პიდრიდ - იონის მოხლეჩით



პირილიუმის მარილები მიიღება აგრეთვე უჯერი 1,5-დიალდეჰიდებისა და 1,5-დიკეტონების ციკლის შეკვრით, ძლიერი მჟავების მოქმედებით, წყლის მოლეკულის მოხლეჩით:

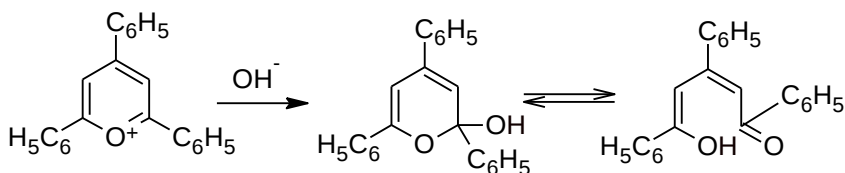


თანამედროვე ინტერპრეტაციით პირილიუმის კათიონი შეიძლება აღიწეროს, როგორც ძირითადი ოქსონიუმის და სამი კარბონილური სტრუქტურის ჰიბრიდი:

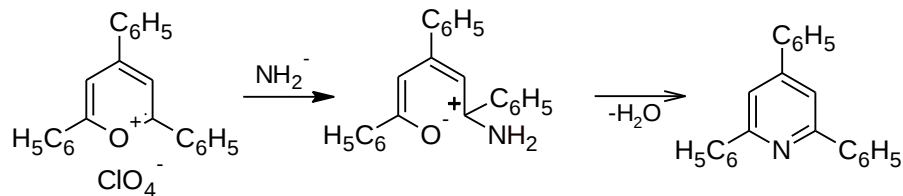


ეს ზღვრული ფორმულები გამოხატავენ ამ ნაერთის ორ ძირითად თვისებას: არომატულობას და ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან ურთიერთქმედების ტენდენციას.

ეს ზღვრული ფორმულები გამოხატავენ ამ ნაერთის ორ ძირითად თვისებას: არომატულობას და ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან ურთიერთქმედების ტენდენციას. პირილიუმის კათიონის არომატული ხასიათი მტკიცდება არა მხოლოდ ამ უკანასკნელის ქიმიურ რეაქციებში რეარომატიზაციისაკენ მისწრაფებაში, არამედ, იმ სპექტრალური მონაცემებით, რომლებიც პირილიუმის სტრუქტურის იზოლოგური არიან. პირილიუმის ბირთვში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებაზე დაყრდნობით შეიძლება ითქვას, რომ ნუკლეოფილური შეტევა უპირველეს ყოვლისა ხორციელდება მე-2 და მე-6 - მდგომარეობაში. პირილიუმის მარილები განსაკუთრებით ადვილად ურთიერთქმედებენ პიროქსილის ჯგუფთან. ისინი ტუტე ხსნარებში წარმოქმნიან ფსევდოფუძებს, რომლებიც ტაუტომერული წარუქმნიან არსებობენ ღია და ციკლური ფორმით:

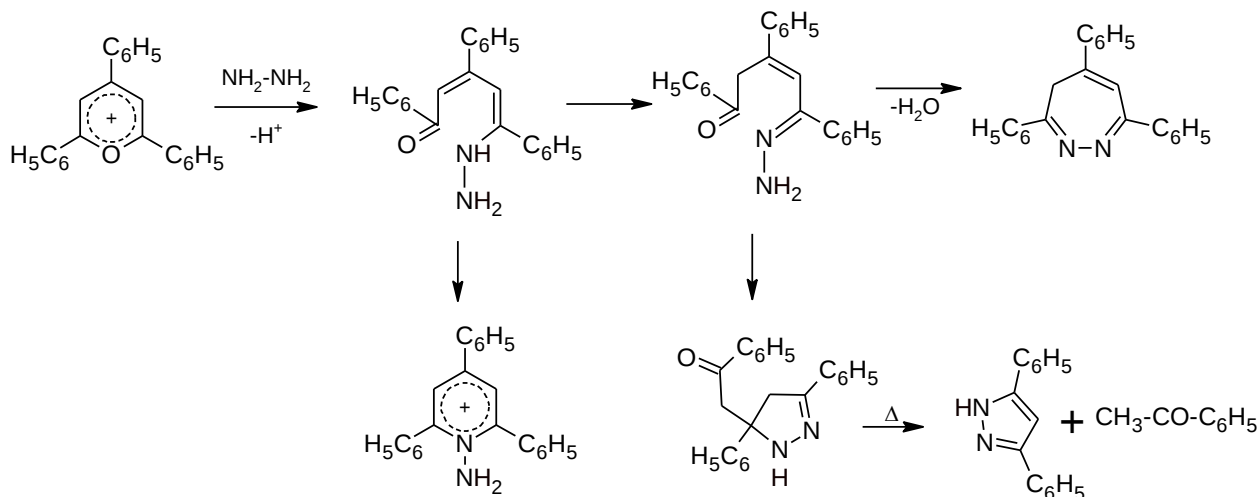


სხვა ნუკლეოფილური აგენტების მოქმედების დროს ხდება ჟანგბადის ატომის შეცვლა სხვა ჰეტეროატომით, რომელსაც მოყვება შემდგომი რეციკლიზაცია. მაგალითად, აზოტ - ან გოგირდშემცველი ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლების მიღება პირილიუმის მარილების ამიაკით დამუშავების დროს:

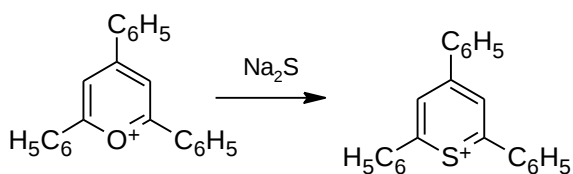


ჯერ წარმოიქმნება ფსევდოფუძე, შემდეგ ხდება ბირთვის გახლეჩა და C2-C3 ღერძზე მოტრიალება, რასაც მიყვავართ ჟანგბადის ატომის ამინოჯგუფთან დაახლოებასთან. წყლის მოლეკულის მოხლეჩის შემდეგ მიიღება 2,4,6-ტრიფენილპირიდინი.

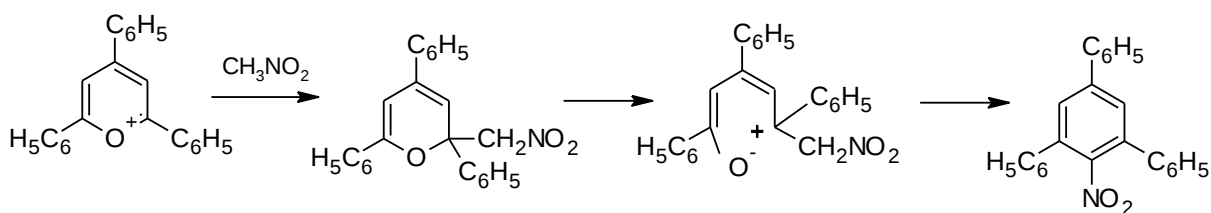
პირილიუმის მარილები ძალიან ადვილად შედიან რეაქციაში ჰიდრაზინთან და შესაბამისი რეციკლიზაციის შემდეგ, სარეაქციო პირობებზე დამოკიდებულებით, წარმოიქმნება, ან დიაზეპინები (ციკლის გაზრდის შედეგად), ან პირაზოლები (ციკლის შევიწროვების შედეგად), ან N-ამინოპირილინიუმის მარილები:



პირილიუმის მარილები ტუტემეტალების სულფიდების მოქმედებით გადადიან თიაპირილიუმის მარილებში:

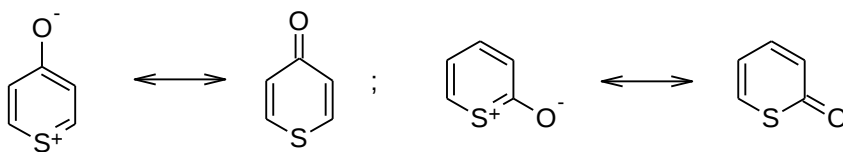


პირილიუმის ნაერთებთან ასევე ურთიერთქმედებს აქტიური მეთილის ჯგუფის შემცველი ნაერთები, რასაც მივყავართ პეტერო-ატომის მეთილის ჯგუფით შეცვლასთან. მაგალითად, 2,4,6-ტრიმე-თილპირილიუმის კათიონი ნიტრომეთანთან იძლევა 2,4,6-ტრიფენილნიტრობენზოლს:



ექვსწევრიანი პეტეროციკლური ნაერთები ბირთვში ერთი ატომი გოგირდით - ესენი არიან თიაპირანები, თიაპირონები და თიაპირილიუმის მარილები, რომლებიც თავისი თვისებებით ძალიან ცოტათი თუ განსხვავდებიან მათი ჟანგბადშემცველი ანალოგებისაგან, მაგრამ ისინი ნაკლებადაა შესწავლილი.

როგორც პირონები, ისე თიაპირონები, შეიძლება განვიხილოთ ბიპოლარული იონის სახით, რომელიც რეზონანსულ ფორმას წარმოქმნის კარბონილურ ფორმასთან:



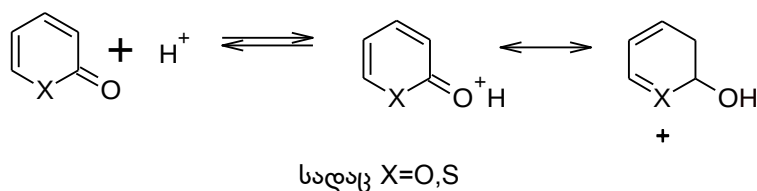
კარბონილის ჯგუფის აქტივობა γ -თიაპირონებში მეტია, ვიდრე γ -პირონებში.

თიაპირონების სტრუქტურის ასეთი განხილვა დამაკმაყოფილებლად ხსნის მათ ქიმიურ ქცევას. ისინი, ერთი მხრივ შედიან უჯერი კეტონებისათვის დამახასიათებელ რეაქციებში, მეორე მხრივ, რამდენადმე ავლენენ არომატულ თვისებებს. კარბონილის ჯგუფის აქტივობა γ -თიაპირონებში მეტია, ვიდრე γ -პირონებში, მაგალითად, γ -თიაპირონები, γ -პირონებისაგან განსხვავებით შედიან რეაქციაში სემიკარბაზიდთან და ასევე შესაბამისი რეაქციით იძლევიან 2,4-დინიტროფენილჰიდრაზონს. ორივე ნაერთში - თიაპირონებში და პირონებში - მეტ - ნაკლებად აქტიური ცენტრია კარბონილის ჯგუფი. ცნობილია პირობები, როდესაც ეს კარბონილის ჯგუფი განიცდის,

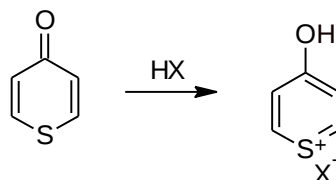
როგორც ნუკლეოფილური, ისე ელექტროფილური რეაგენტების შეტევას. ნუკლეოფილური შეტევის მაგალითია თიაპირანების ზემოდ აღნიშნული სემიკარბაზონებისა და 2,4-დინიტროფენილჰიდრაზონის მიღება. ელექტროფილური შეტევა კარბონილის ჟანგბადზე ემყარება პირონების და თიაპირონების ქვატერნიზაციის რეაქციებს. შეტევის ინტენსივობა განისაზღვრება კარბონილის ჯგუფის ფუძიანობის ხარისხით, რომელიც თავის მხრივ დამოკიდებულია ამ ჯგუფის ირგვლივ არსებულ ელექტრონულ სიკვრივეზე.

γ-პირონების ფუძიანობა რამდენადმე დაბალია, ვიდრე γ-თიაპირონებისა, ამიტომ, γ-თიაპირონებში კვატერნიზაცია უფრო სწრაფად მიდის, ვიდრე γ პირონებში.

პირონებში და თიაპირონებში კვატერნიზაცია ხელს უწყობს პირილიუმისა და თიაპირილიუმის მარილების მდგრადი, არომატული სტრუქტურის წარმოქმნას:



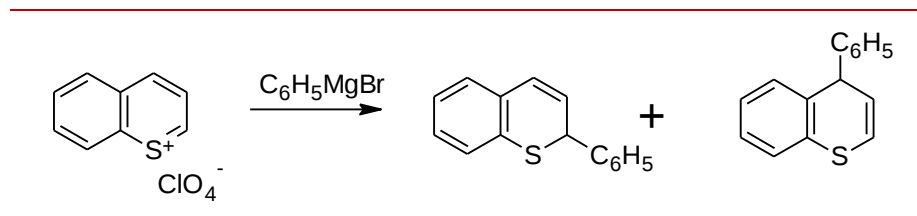
γ-თიაპირონები ნიტრირებისას იძლევიან თიაპირილიუმის მარილებს:



თიაპირილიუმის მარილების მიღება ყველაზე მარტივია პირილიუმის მარილებზე ნატრიუმის სულფიდის მოქმედებით. თიაპირილიუმის კათიონი პირველად გამოყოფილ იქნა 1959წ. ასევე სინთეზირებულ იქნა ბენზპირილიუმისა და ბენზთიაპირილიუმის კათიონები:



ამ კათიონებს არ ახასიათებთ ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები (SE) და რეაქციისუნარიანი არიან ნუკლეოფილური რეაგენტების მიმართ. მაგალითად, შესწავლილია ბენზპირილიუმის კათიონის რეაქცია (ასევე ბენზთიაპირილიუმის კათიონისა) C_6H_5MgBrI -თან და ნაჩვენები იქნა, რომ 2- და 4-ფენილბენზპირილიუმის გამოსავალი მაღალია:



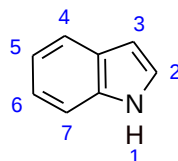
თავი 9. ინდოლები, გენოფურანები და გენოთიოფენები

9.1. ინდოლები

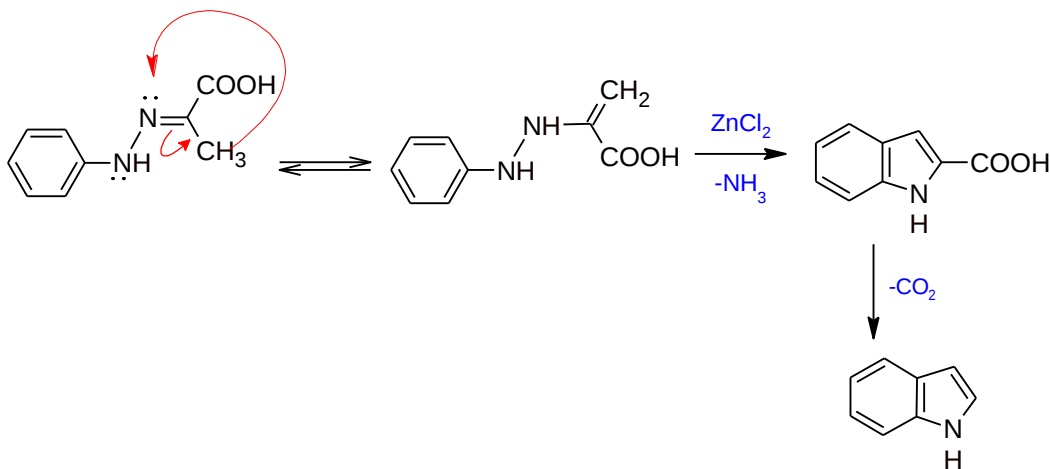
ჰეტეროციკლური ნაერთების ქიმიაში საკმაოდ უნიკალური ადგილი უჭირავს კონდენსირებულ სისტემას - ბენზოპიროლს. რომელსაც ინდოლი ეწოდება:

ინდოლის ლღობის
ტემპერატურაა 52-53°C.

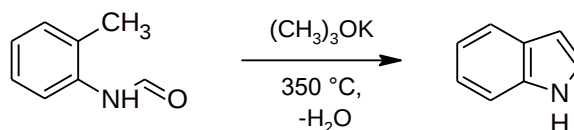
აქვს უფერო
კრისტალები.



მიღება. ინდოლის მიღების გავრცელებული მეთოდია ე. ფიშერის მეთოდი, სადაც საწყის ნაერთს წარმოადგენს პიროყურძნის მჟავის ფენილჰიდრაზონი. მაკონდენსირებელი აგენტის - ZnCl_2 -ის მოქმედებით წარმოიქმნება პიროლის ბირთვი და გამოიყოფა ამიაკი:

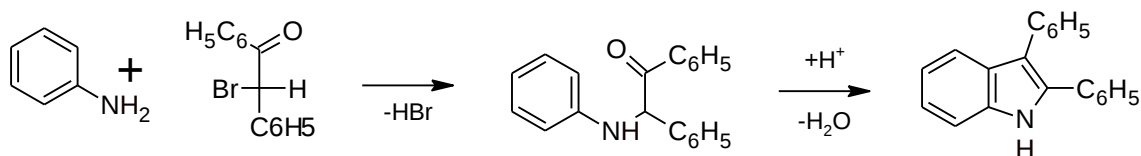


ცნობილია აგრეთვე მადელუნგის მეთოდი, რომელიც წარმოადგენს N-აცილ-ო-ტოლუიდილის შიგამოლეკულურ კონდენსაციას. აცილწარმოებულთან მე-2 მდგომარეობაში უნდა იყოს CH_3 -ის ჯგუფი:

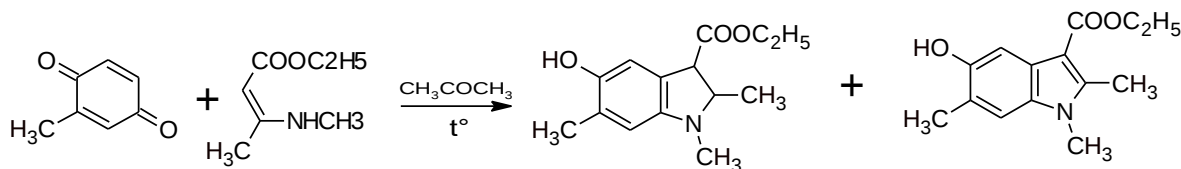


ინდოლების მიღებაში განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს ზიშლერის მეთოდს.

ინდოლების მიღებაში განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს ზიშლერის მეთოდს, რომლის მიხედვითაც ინდოლი მიიღება ანილინის α -ოქსიკარბონილური ნაერთის α -ჰალოგენნარმთან კონდენსაციით, მჟავა კატალიზის დროს:



ნენიცესკუს მეთოდი წარმოადგენს 1,4-ბენზოქინონების β -ამინოკროტონმჟავის ესტერებთან კონდენსაციას. რეაქცია ტარდება დუილის პირობებში, აცეტონის არეში:



არაჩანაცვლებული ასევე, 5-მეთილ- და 5-ქლორჩანაცვლებული ინდოლის სინთეზი აცეტალდეჰიდის შესაბამისი არილჰიდრაზონებისაგან, მათი გაცხელებით $300 - 360^{\circ}\text{C}$, ალუმინის γ -ოქსიდის თანაობისას 1966 წ შეიმუშავა ნ.ნ. სუვოროვმა.

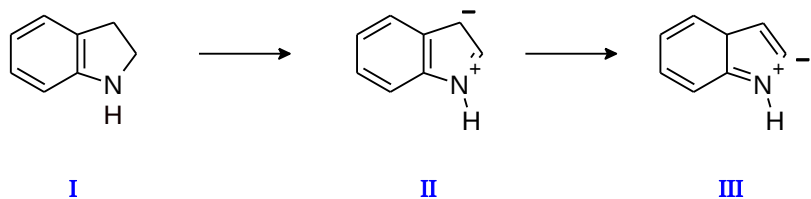
3-მეთილინდოლი (სკატოლი), ლობის ტემპერატურა 90°C ,

ინდოლის ნაწარმებიდან აღსანიშნავია 3-მეთილინდოლი (სკატოლი), რომელიც წარმოიქმნება ცილების ლჰობის დროს -მისთვის დამახასიათებელია ფეკალური მასების სუნი.

სუფთა ინდოლს აქვს ყვავილოვანი სუნი, მას შეიცავს ჟასმინის და ფორთოხლის ყვავილები.

ინდოლი წარმოადგენს ბიციკლურ არომატულ სისტემას.

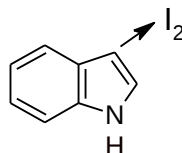
აღნაგობა. ინდოლი წარმოადგენს ბიციკლურ არომატულ სისტემას. მასში გაერთიანებულია ბენზოლისა და პიროლის ელექტრონული სტრუქტურა, რაც ინდოლის სისტემას ხდის სტაბილურს ელექტრონული მუხტების გადანაწილებაში და ამასთან იწვევს პიროლთან შედარებით რამდენადმე ნაკლებ რეაქციისუნარიანობას. ინდოლის რეზონანსული სტრუქტურებია:



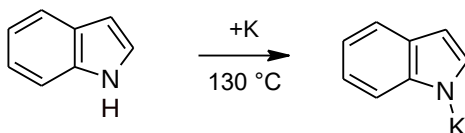
ინდოლში ბენზოლის ბირთვის ნახშირბადების უმეტესობა ხასიათდება ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდით.

(III) სტრუქტურის არსებობა ნაკლებსავარაუდოა, რადგანაც ამ დროს ირღვევა არომატული შეუღლებული სისტემა, ხოლო (II) სტრუქტურა მნიშვნელოვანწილად განსაზღვრავს ინდოლის მესამე მდგომარეობაში ელექტროფილური აგენტის წარმართვას.

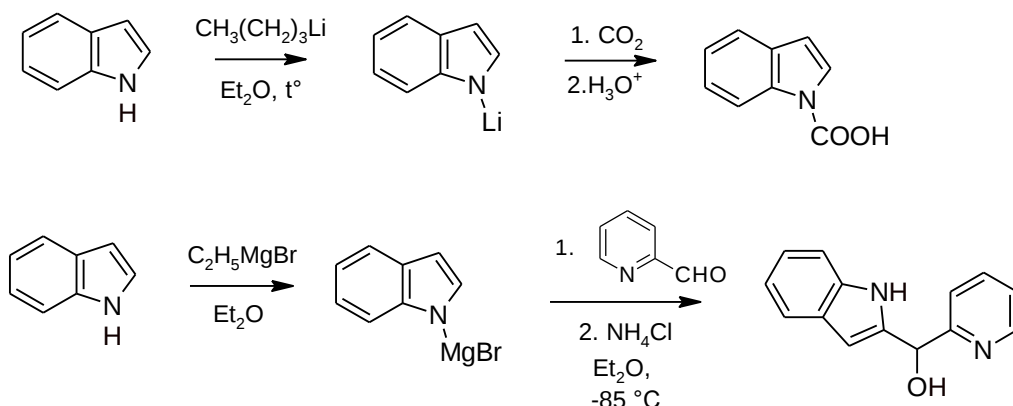
პიროლის ბირთვი ინდოლში ამჟღავნებს ელექტროდონორულ ხასიათს. ბენზოლის ბირთვის ნახშირბადების უმეტესობა ხასიათდება ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდით, ხოლო პიროლის ბირთვი იგი მიმართულია მხოლოდ მე-3 მდგომარეობაში. ამიტომაცაა, რომ ელექტროფილური ჩანაცვლება როგორც წესი, მიმდინარეობს პიროლის ბირთვის მე-3 მდგომარეობაში. ამავე მდგომარეობაში ხდება ინდოლის პროტონიზაცია. გარდა ამისა, მე-3 მდგომარეობაში ამაღლებული ელექტრონული სიმკვრივე ხელს უწყობს ამ მდგომარეობიდან ელექტრონების გადატანას ძლიერი ელექტრონოაქცეპტორული რეაგენტის (იოდი, ტრინიტრობენზოლი და სხვ.), თავისუფალ ორბიტალზე-ანუ ინდოლისათვის დამახასიათებელი მუხტის გადატანით წარმოქმნას კომპლექსი:



ინდოლის ქიმიური თვისებები. ინდოლი კიდევ უფრო სუსტი ფუძეა, ვიდრე პიროლი, ამიტომ იგი არ წარმოქმნის მუავებთან მარილებს. ზოგიერთ რეაქციაში იგი სუსტ მუავა თვისებებსაც ამჟღავნებს. ნატრიუმის თხევად ამიაკიან ხსნართან წარმოიქმნება N-ნატრიინდოლი, ხოლო მწვავე კალიუმთან, 130°C-ზე წარმოიქმნება N-კალიუმინდოლი:



ასევე შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას აზოტთან წყალბადი ნ. ბუტილითიუმით და გრინიარის რეაგენტით. ამ რეაქციების მიმართულებები რამდენადმე განისაზღვრება მეტალის ბუნებით, რეაქციის პირობებით და რეაგენტის ხასიათით. ექსპერიმენტალურად დადგენილია, რომ ინდოლის ნატრიუმის, კალიუმის და ლითიუმის მარილები, როგორც წესი იძლევიან N-ალკილირების პროდუქტს, მაშინ როცა მაგნიუმის მარილებისაგან წარმოიქმნება 3-ჩანაცვლებული ინდოლები:



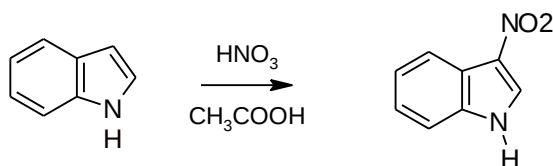
ინდოლის არომატული ხასიათი ვლინდება ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციების დროს. ეს რეაქციები თითქმის იმავე პირობებში მიმდინარეობს, როგორც პიროლის დროს.

ალკილირების რეაქციებში მაალკილირებელ აგენტად გამოყენებულია ალკილჰალოგენიდები. ამ დროს ალკილირება პირველ რიგში მიმდინარეობს მე-3 მდგომარეობაში.

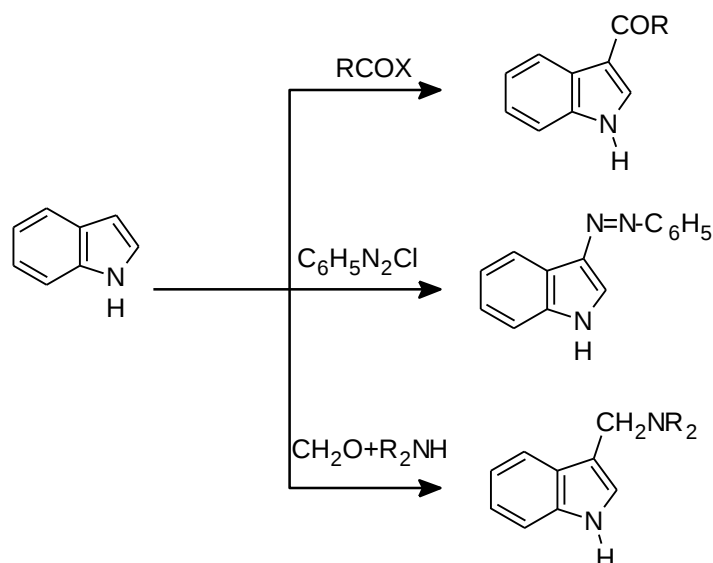
ჰალოგენირების რეაქციები ხორციელდება დიოქსანდიბრომიდის, SO_2Cl_2 , იოდის KI - ში ხსნარით. აქაც ჩანაცვლება ძირითადად ხდება მე-3 მდგომარეობაში.

სულფირება მიმდინარეობს პირიდინსულფოტრიოქსიდით მე-3 მდგომარეობაში.

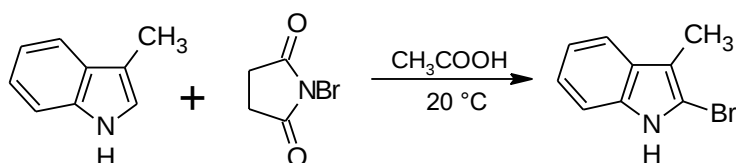
ნიტრირება ხდება მანიტრირებელი რეაგენტების მოქმედებით მე-3 მდგომარეობაში. რეაქციის მიმართულება დამოკიდებულია სარეაქციო არეზე:



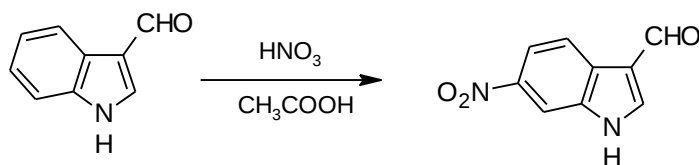
ასევე მე-3 მდგომარეობაში მიმდინარეობს აცილირებისა და აზოშეუღლების რეაქციები:



თუ ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში შედარებით რეაქციისუნარიანი მე-3 მდგომარეობა ბლოკირებულია ელექტროდონორული ჯგუფით, მაშინ ჩანაცვლება ხდება სხვა მდგომარეობაში:

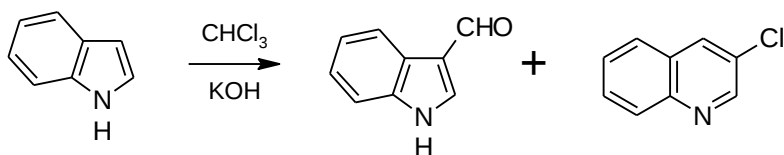


ჰეტეროციკლში ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფები იწვევს ბირთვის დეზაქტივაციას და შემდგომი ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში შეტევა ხდება მოლეკულის ბენზოლურ ნაწილში:

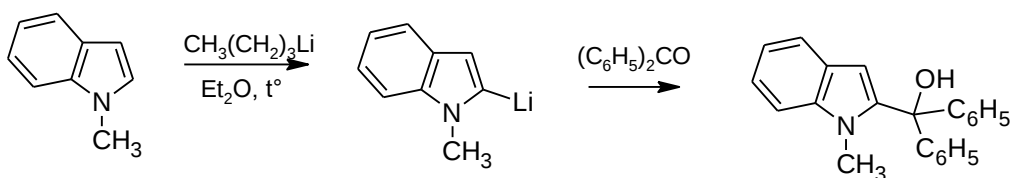


ნუკლეოფილური და რადიკალური ჩანაცვლებებში ინდოლის ბირთვში ნაკლებადაა შესწავლილი. ცნობილია, რომ მოლეკულის ბირთვში ჰალოგენის ატომის ნუკლეოფილური ჩანაცვლებები ძალიან ძნელად მიმდინარეობს მეზობელი ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფის დამატებითი აქტივაციის გარეშე. რეიმერ - თიმანის

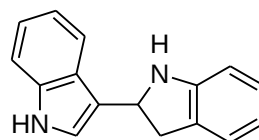
რეაქციის პირობებში, როდესაც წარმოიქმნება დიქლორკარბენი, ინდოლი იძლევა როგორც 3-ინდოლილალდეჰიდს, ასევე 3-ქლორ-ქინოლინს. ეს რეაქცია წარმოადგენს პიროლის ანალოგიურ რეაქციას:



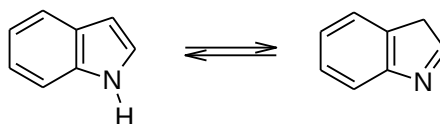
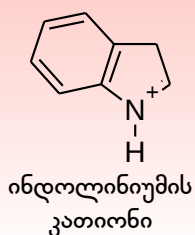
მეტალირების რეაქცია 1-ალკილინდოლისათვის საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს. მისი ნორმალური ბუტილლითიუმით დამუშავებით მიიღება 2-ლითიუმწარმოებული, რაც საშუალებას იძლევა მე-2 მდგომარეობაში შეყვანილ იქნას სხვადასხვა ჩამნაცვლებლები:



ძლიერ მჟვა არეში ინდოლი განიცდის დიმერიზაციის რეაქციას.



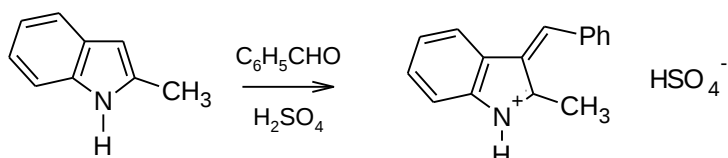
აქ ვარაუდობენ, რომ თავიდან წარმოიქმნება ინდოლინიუმის კათიონი, რომლის წარმოქმნა მჟავა არეში დაკავშირებულია ინდოლის სავარაუდო ტაუტომერული ფორმის, ინდოლენინის არსებობასთან:



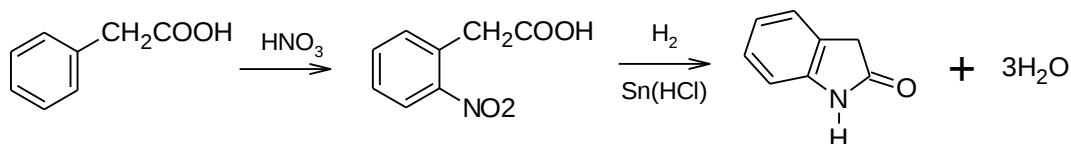
ინდოლენინი უფრო ძლიერი ფუძე თვისებისაა, რადგანაც აქ უკვე თავისუფალი ხდება აზოტის წყვილი ელექტრონი და ამიტომ აზოტზე ადვილად ხორციელდება პროტონირება. ინდოლენინი ექსპერიმე-

ნტულად არ არის მიღებული, თუმცა რეაქციების მთელი რიგი თავდება ისეთი ნაერთების მიღებით, რომლებიც მოიცავენ ამ სტრუქტურას.

პიროლის მსგავსად, ინდოლისათვის დამახასიათებელია კონდენსაციის რეაქციები, რომლის დროსაც ადვილად წარმოიქმნება ინდოლის წარმოებულების ინდოლენინური ფორმა, მაგალითად, 2-მეთილინდოლი კონცენტრირებული გოგირდმუავის არეში ბენზალდეჰიდთან, განიცდის კონდენსაციას:

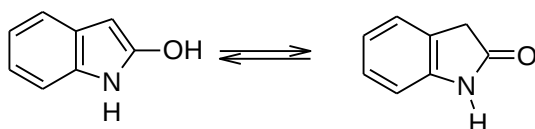


ინდოლის წარმოებულებს შორის დიდ ინტერესს იწვევს მისი ჟანგვის პროდუქტები: ოქსინდოლი, ინდოქსილი, იზატინი. ამ ნაერთების მიღება ინდოლის უშუალო დაჟანგვით, ძნელია. მართალია, ოქსინდოლი მიიღება 3-მეთილინდოლის დაჟანგვით წყალბადის ზეჟანგით ძმარანჰიდრიდში, მაგრამ მისი მიღების უფრო გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს α -ნიტროფენილძმარმუავის აღდგენა შემდგომი ციკლიზაციით (ბაიერის რეაქცია):



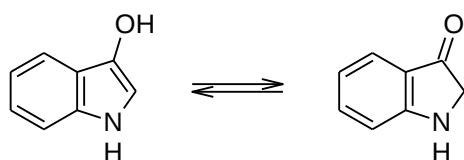
ინდოლს სხვადასხვა რეაქციებში შეუძლია მონაწილეობა მიიღოს, როგორც ენოლური, ისე კარბონილური ფორმით, რადგანაც მათ შორის არსებობს ტაუტომერული წონასწორობა:

ინდოლის
ტაუტომერული
ფორმები.

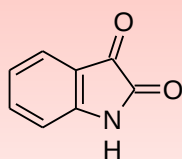


რეაქციების გარეშე წონასწორობა გადახრილია მარჯვნივ, ე.ი. ოქსინდოლი არსებობს თავისუფალ მდგომარეობაში კარბონილური ფორმით. ეს ფაქტი დადგენილია უი და იზ სპექტრების საშუალებით. CH_2 -ჯგუფი ხასიათდება ამაღლებული აქტივობით, ალიფატური კარბონილური ნაერთების ანალოგიურად.

ინდოქსილი მიიღება საღებარ ინდიგოს სინთეზის დროს. ეს ნაერთიც არსებობს ორი ტაუტომერული ფორმით:



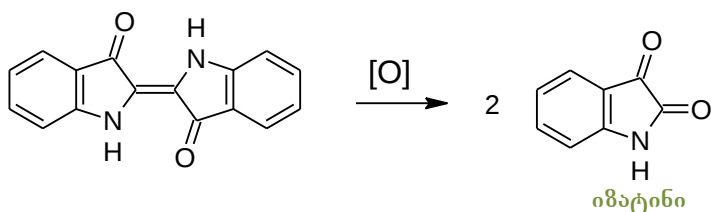
ერთი მხრივ, ინდოქსილი ადვილად შედის კეტონებისათვის ტიპურ კონდენსაციის რეაქციებში, ხოლო მეორე მხრივ იგი FeCl_3 -თან, ფენოლის მსგავსად, იძლევა მუქ - წითელ შეფერვას და ასევე ფენოლის მსგავსად იძლევა კრისტალურ მარილებს ტუტე მეტალებთან.



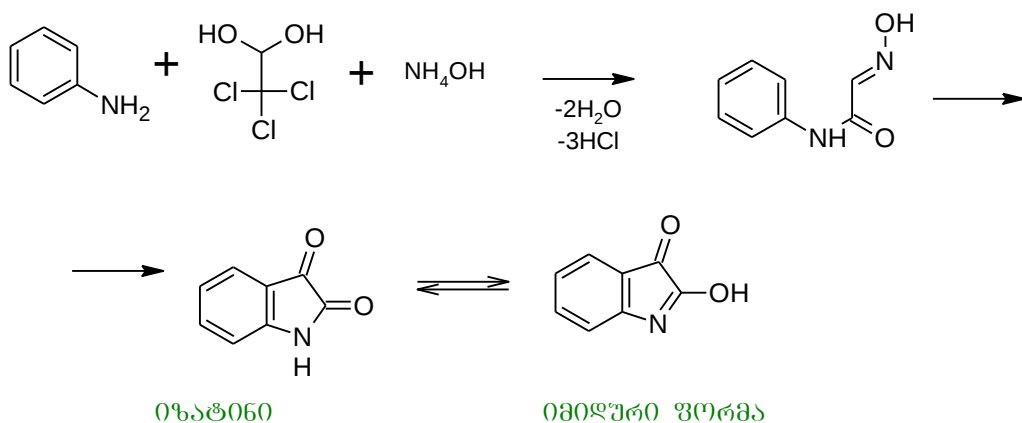
იზატინი

ყვითელი კრისტალები,
T ლღ. 200°C

იზატინი მიიღება ქრომის ნაზავით ინდიგოს დაჟანგვით:



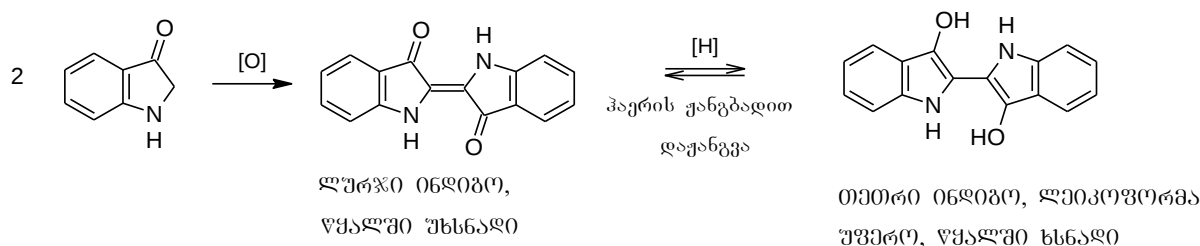
იზატინის მიღების სამრეწველო მეთოდია ზანდმეიერის მეთოდი:



იზატინი ძირითადად იმიდური ფორმით არსებობს და რეაქციებში უმეტესად შედის კიდევ ამ ფორმით. იზატინში β - კარბონილური ჯგუფი გაცილებით აქტიურია, ვიდრე α - კარბონილური ჯგუფი. იგი იძლევა ალიფატური კარბონილური ჯგუფისათვის დამახასიათებელ ბევრ წარმოებულს. იზატინი ქრომატოგრაფიაში გამოიყენება, როგორც საღებარი. იგი ასევე გამოიყენება, როგორც ორგანული

კატალიზატორი, ამინომჟავების დაშლის და დეკარბოქსილირების პროცესებში.

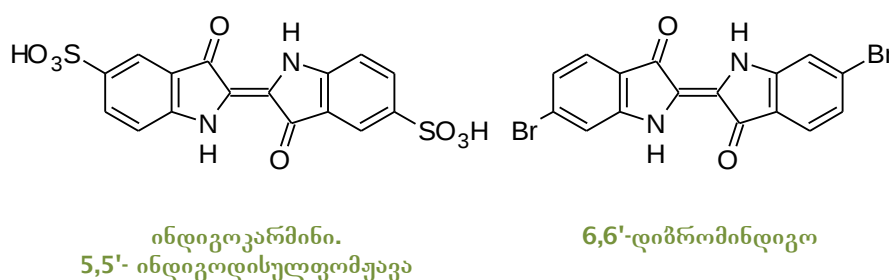
ლურჯი ინდიგო მიიღება ინდოქსილის დაჟანგვით:



ინდიგოს წარმოადგენს ლურჯი ფერის კრისტალებს, . Tდლ. 390°C.

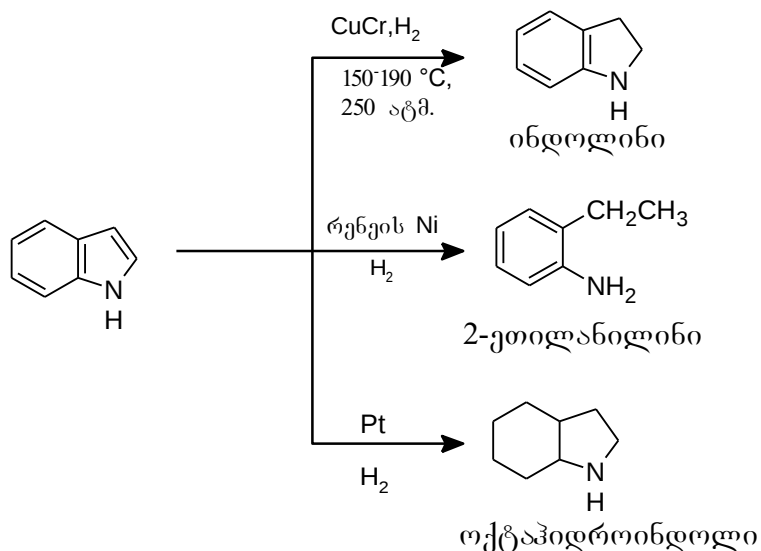
ინდიგოს აქვს ბრტყელი მოლეკულა და ტრანს აღნაგობა. იგი წარმოადგენს ლურჯი ფერის კრისტალებს, არ იხსნება წყალში, მჟავებში, ტუტეებში. საღებრად ინდიგოს გამოყენებისათვის მას აღადგენენ თეთრ ინდიგომდე (დიფინილი), რომლითაც ამუშავებენ ბოჭკოს. ჩაჯდება რა თეთრი ინდიგო ქსოვილის ბოჭკოებში, მას ამოიღებენ ჰაერზე და იგი ჰაერის ჟანგბადით იჟანგება და გადადის ლურჯ ინდიგოში. ქსოვილის ბოჭკო ხდება ლურჯი ფერის (კუბური ღებვა). რომელიც უკვე წყალში არ იხსნება

ინდიგო არ იძლევა კარბონილის ჯგუფის დამახასიათებელ რეაქციებს. იგი ადვილად სულფირდება და ბრომირდება. სხვადასხვა პირობებში ოთხი ატომი, ან ოთხი ჯგუფი შეიძლება შეყვანილ იქნას მოლეკულის 5,5',6,6' და 7,7'- მდგომარეობაში. ინდიგოს ჰალოგენირების პროდუქტს ახასიათებს სინათლისადმი და რეცხვისადმი მდგრადობა:

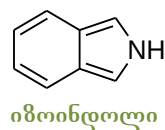


ინდოლის აღდგენის პროდუქტებიდან დიდ ინტერესს იმსახურებს ინდოლინი. იგი როგორც მეორეული ამინი, წარმოქმნის მარილებს მჟავებთან, N-აცილ და N-ალკილ ნაწარმებს. მას შეუძლია შევიდეს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში (ჰალოგენირება, ნიტრირება, სულფირება, აცილირება ფრიდელ - კრაფტსის მიხედვით), მაგრამ ჩანაცვლება ხდება მხოლოდ ბენზოლის ბირთვში

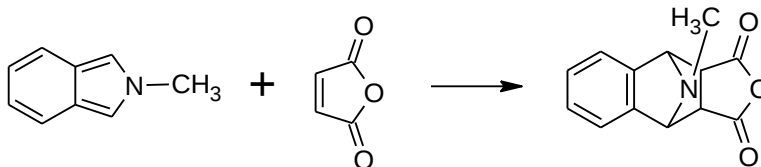
(მე-5 მდგომარეობაში). ამდენად, შეიძლება ითქვას, რომ ინდოლის ამინოჯგუფი ასრულებს ელექტროდონორული ჩამნაცვლების როლს, მსგავსად ანილინის ამინოჯგუფისა:



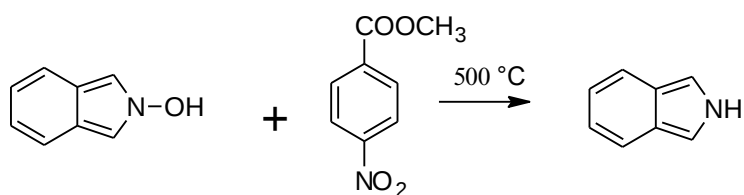
ასევე ცნობილია ინდოლის N-მეთილწარმოების იზომერი - იზოინდოლი:



ამ ნაერთში დარღვეულია არომატული სისტემა, ამიტომ მოსალოდნელია, რომ ეს ნაერთი ხასიათდებოდეს დიენური თვისებებით. N-მეთილიზოინდოლს ძირითადად აქვს ფუძე თვისება და წარმოქმნის ალუქტს მალეინანჰიდრიდთან:

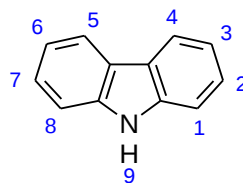


1972წ. ბონეტმა და ბრუნმა ჩაატარეს იზოინდოლის სინთეზი 2-ოქსი-იზოინდოლისაგან. იგი წარმოადგენს თეთრი ფერის კრისტალურ ნივთიერებას, რომელიც ოთახის ტემპერატურაზე სწრაფად იჟანგება და მუქდება:

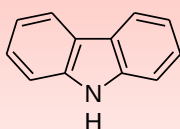


ამ ნაერთის არსებობა მტკიცდება სპექტრალური მონაცემებით.

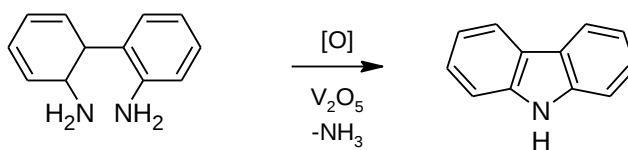
კარბაზოლი წარმოადგენს კონდენსირებულ სისტემას. რომელიც შედგება ორი ბენზოლისა და ერთი პიროლის ბირთვისაგან:



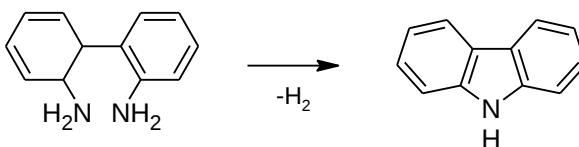
მისი მიღების ძირითად წყაროს წარმოადგენს ქვანახშირის ფისი, მაგრამ დღეისათვის კარგადაა დამუშავებული მისი სინთეზის მეთოდები. ერთ - ერთი ასეთია მისი მიღება ო,ო'- დიამინოდიფენილისაგან, ამ უკანასკნელის ჰაერის ჟანგბადით დაჟანგვით 650°C-ზე, V₂O₅-ის თანაობისას:



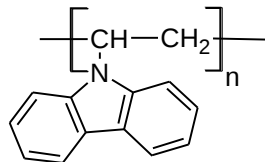
კარბაზოლი
კრისტალური
ნივთიერება,
T_{ლღ.} 238°C



მიღების შემდეგი მეთოდია დიფენილამინის გატარება გავარვარებულ მილში:

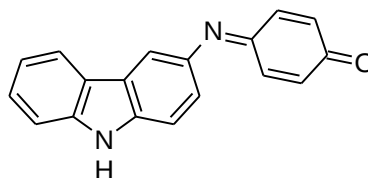


კარბაზოლი ქიმიური თვისებებით უფრო დიფენილამინს გვაგონებს, ვიდრე პიროლს. იგი აცეტილენთან იძლევა N-ვინილკარბაზოლს, კატალიზატორს წარმოადგენს KOH და ZnO, რომელიც გამოიყენება პოლიმერული თერმოპლასტიკებისა და ელექტროიზოლატორების წარმოებაში:



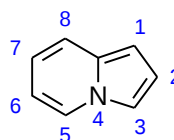
კარბაზოლი წარმოადგენს არომატულ ნაერთს. იგი ადვილად შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციაში, რომელიც უპირატესად მიმდინარეობს 1- და 3-მდგომარეობაში. ამომწურავი ნიტრირება და ჰალოგენირება მიმდინარეობს 1,3,6,8-მდგომარეობაში.

კარბაზოლი, პიროლისა და ინდოლისაგან განსხვავებით, ძნელად ჰიდრირდება. იგი 3-ნიტროფენოლთან კონდენსაციით იძლევა მნიშვნელოვან სამრეწველო საღებარს-ჰიდრონის ლურჯს:



ინდოლიზინი
წარმოადგენს მყარ
კრისტალურ ნაერთს
ნაფთალის სუნიტ.

ინდოლიზინი. ინდოლის, იზოინდოლის და კარბაზოლური სისტემის გარდა, კიდევ არსებობს ერთი სტრუქტურა, რომელიც შეიძლება მივაკუთვნოთ ბენზპიროლს - ეს არის ინდოლიზინი:



აქ აზოტი ეკუთვნის, როგორც ბენზოლურ, ისე პიროლურ ციკლს.

ინდოლიზინში ხუთწევრიანი ციკლი ხასიათდება π -ელექტრონული სიმკვრივის სიჭარბით, ხოლო ამ დროს ექვსწევრიანი ციკლი გაღარიბებულია π -ელექტრონებისაგან. იგი მყარი, კრისტალური ნივთიერებაა, აქვს ნაფთალინის მსგავსი სუნი. ინდოლიზინი ძალიან სუსტი ფუძე თვისებისაა და არ წარმოქმნის მარილებს მინერალურ მჟავებთან. ინდოლიზინი არომატული ჰეტეროციკლური ნაერთია, რომელშიც დელოკალიზებულია ათი ელექტრონი. ელექტროფილური ჩანაცვლება ხდება 1,3-მდგომარეობაში. CH - ჯგუფების აქტივობა, რომლებიც ხიდური აზოტის მეზობლად მდებარეობს, ვლინდება კარბონილურ ნაერთებთან და ნიტრონაერთებთან

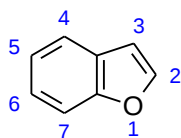
მიერთებისა და კონდენსაციის რეაქციებში. ყურადღებას იქცევს აზოტის ატომის ინერტულობა ინდოლიზინში, რომელიც ვლინდება მასზე ელექტროფილური შეტევის დროს, მაგალითად, აცილირების, კვატერნიზაციის რეაქციებში. აზოტის ატომის ასეთი პასიურობა დაკავშირებულია ინდოლიზინში გაუზიარებელი წყვილი ელექტრონის დიდ ლოკალიზაციასთან ინდოლთან შედარებით. გარდა ამისა, აქ არც თუ ისე მცირე როლს თამაშობს სივრცითი დაბრკოლება.

9.2. ბენზოფურანები და ბენზოთიოფენები

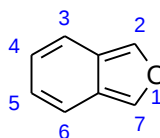
ბენზოფურანები. ფურანის ქიმიაში მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს ბენზოფურანს და დიბენზოფურანს:

ბენზოფურანის
დუდილის
ტემპერატურაა
174°C

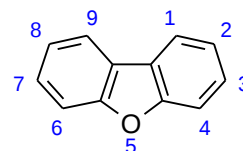
დიბენზოფურანის
ლღობის
ტემპერატურაა
86-87°C



2,3-ბენზოფურანი
(კუმარონი)

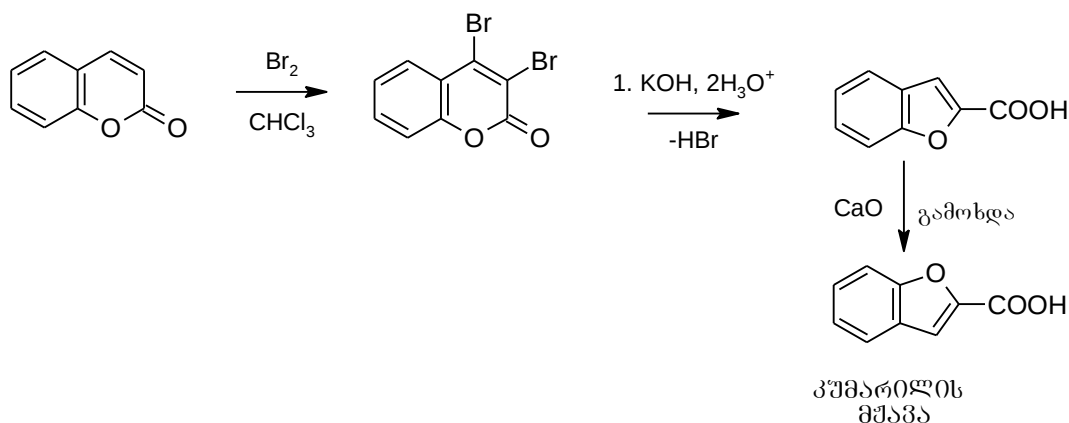


3,4-ბენზოფურანი
(იზობენზოფურანი)

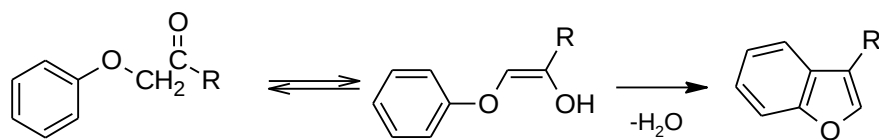


დიბენზოფურანი

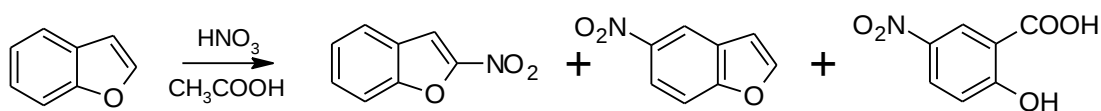
ბენზოფურანის მიღების საკმაოდ ხელსაყრელ მეთოდს წარმოადგენს მისი მიღება კუმარინისაგან, რომელიც ემყარება კუმარინის ბრომირებას, შემდეგ ხდება მისი დამუშავება ფუძით და წარმოქმნილი კუმარინის მუავის დეკარბოქსილირება:



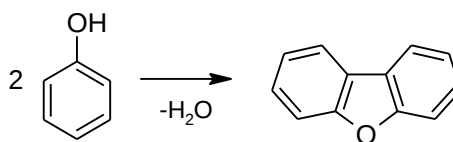
2,3-ბენზოფურანი და მისი წარმოებულები მიიღება ფენოლის ეთერების წარმოებულების ZnCl_2 ან P_2O_5 -თან ურთიერთქმედებით, სადაც იკვრება C3-C4 ციკლი.



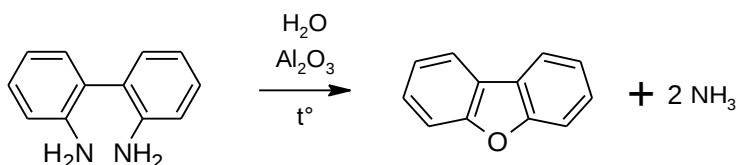
2,3-ბენზოფურანი ტიპური არომატული ნაერთია, მასში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები ისე მიმდინარეობს, როგორც ფურანში. ბენზოლის ბირთვი აქ წარმოადგენს ელექტრონოაქცეპტორულ ჯგუფს, რომელიც ფურანის რგოლიდან თავისკენ სწევს ელექტრონებს და ამიტომ აძნელებს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებს. ამიტომ ძნელია ელექტროფილის ჩანაცვლების ადგილის განსაზღვრა. მაგალითად, აზოტმუავისა და ძმარმუავის ნარევიტ ნიტრირების დროს წარმოიქმნება შემდეგ პროდუქტთა ნარევი:



დიბენზოფურანი ისევე როგორც ბენზოფურანი გამოიყოფა ქვანახშირის ფისიდან. სინთეზურად იგი მიიღება ფენოლის პიროლიზით:

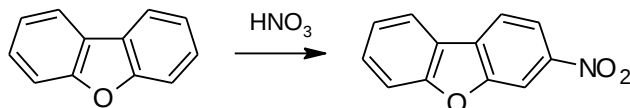


დიბენზოფურანის მიღების მეორე მეთოდს წარმოადგენს ფურანული ციკლის მიღება დიფენილის ზოგიერთი წარმოებულის გაცხელებით, მაგალითად, 2,2'-დიაზინოდიფენილის წყალთან გაცხელებით. ამ დროს დიფენილფურანი მიიღება კარგი გამოსავლით:



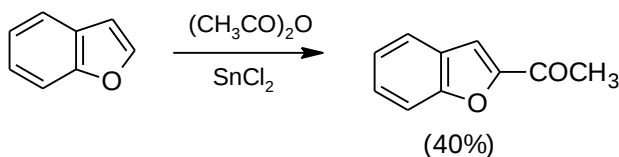
დიბენზოფურანი არომატული ნაერთია, მაგრამ ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება ძლიერაა დამოკიდებული ჩანაცვლების

არსებობაზე, ამიტომ მისი რეაქციების კლასიფიკაცია ძალიან გაძნელებულია. მაგალითად, ელექტროფილური ჩანაცვლება უპირატესად მიმდინარეობს მე-2 მდგომარეობაში, მაგრამ დიბენზოფურანის ნიტრირების დროს ეს მიმართულება არ მართლდება და დიბენზოფურანის ნიტრირების დროს მიიღება 3-ნიტროდიბენზოფურანი:



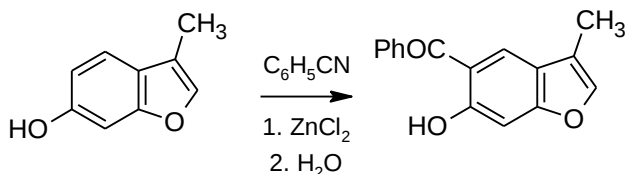
დიბენზოფურანი ადვილად ჰიდრირდება, როგორც ჰეტეროგენური კატალიზატორების (Pt, Ni), ისე ეთილის სპირტისა და ნატრიუმის ურთიერთქმედებით, ან ნატრიუმით, თხევად ამიაკში.

ბენზოფურანის შემთხვევაში ელექტროფილური ჩანაცვლება, განსხვავებით ინდოლისა და ბენზოფურანისაგან, მიმდინარეობს მე-2 მდგომარეობაში:



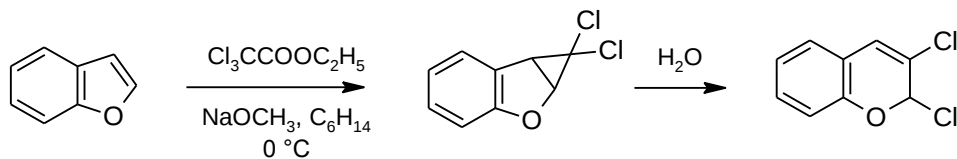
თუ ჩანაცვლების დროს რეაქციისუნარიანი მე-2 მდგომარეობა ბლოკირებულია ელექტრონოდონორული ჯგუფით, მაშინ რეაქცია მიმდინარეობს მე-3 მდგომარეობაში.

მოლეკულის ბენზოლურ ბირთვში ამინო - ან ოქსიჯენის არსებობის დროს, ჩანაცვლება ხდება ბენზოლურ ბირთვში, მაშინაც კი, როცა მოლეკულაში თავისუფალია სხვა სარეაქციო ცენტრები:

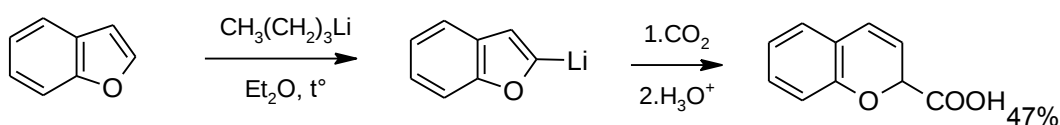


ბენზოფურანის რადიკალური და ნუკლეოფილური ჩანაცვლება ნაკლებად შესწავლილი.

რეიმერ-თიმანის რეაქციებში, რომლის დროსაც, როგორც ცნობილია წარმოიქმნება დიქლორკარბენი, ბენზოფურანი იძლევა დიქლორბენზოპირანს:



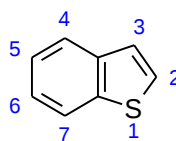
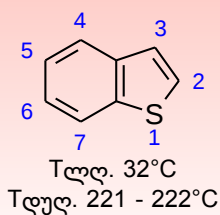
საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს ბენზოფურანის მეტალირების რეაქცია. ამ დროს მიიღება შესაბამისი 2-ლითიუმწარმოებული:



ასევე ადვილად ხდება მეტალით ჰალოგენის ჩანაცვლება, თუ იგი იმყოფება მე-2 მდგომარეობაში.

9.3. თიონაფთენი და დიბენზოთიოფენი

თიოფენის ციკლი, რომელიც კონდენსირებულია ბენზოლის ციკლთან, წარმოადგენს—ბენზოთიოფენს, ანუ თიონაფთენს:

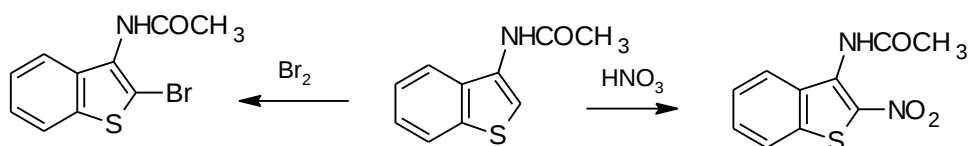


თიონაფთენი კარგი გამოსავლით მიიღება სტიროლისა და H₂S - ის გატარებით, კატალიზატორს ამ დროს წარმოადგენს (Al₂O₃ + FeSO₃) - ის ნარევი.

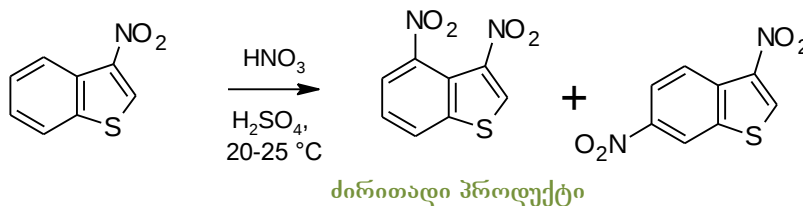
იგი აგრეთვე შეიძლება მივიღოთ ეთილბენზოლიდან - ამ უკანასკნელის ორთქლის გატარებით CrO₃/Al₂O₃-კატალიზატორზე.

თიობენზოფურანი არომატული ნაერთია და ელექტროფილური ჩანაცვლება მასში ხდება მე-3 მდგომარეობაში. თიოფენთან შედარებით იგი ნაკლებრეაქციისუნარიანია. ზოგიერთი რეაქცია,

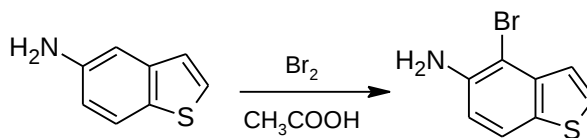
რომელიც ადვილად მიდის თიოფენთან (ქლორმეთილირება, ალკილირება - იოდიანი მეთილით, მანიხის რეაქცია), თიონაფთენთან არ მიმდინარეობს. მე-3 მდგომარეობაში მყოფი ჩანაცვლების ტიპი ძალიან მნიშვნელოვანია შემდგომი ჩანაცვლებისათვის. აქ შეინიშნება ბენზოლის რიგში ჩამნაცვლების ეფექტის მსგავსი ანალოგია. მაგალითად, თიონაფთენის მე-3 მდგომარეობაში მყოფი აცეტამინოჯგუფი გაცხელებით ბრომირების, ან ნიტრირების დროს, ბრომს, ან ნიტროჯგუფს აგზავნის ორთო - , ანუ მე-2 მდგომარეობაში:



ჰეტეროციკლში ელექტრონოაქცეპტორული ჯგუფების არსებობა, იწვევს ბირთვის დეზაქტივაციას შემდგომი ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში და ამ დროს შეტევა ხდება ბენზოლის ბირთვში:



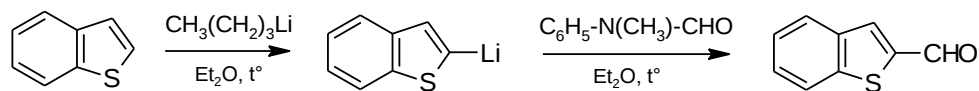
ისევე, როგორც ბენზოფურანში, ბენზოთიოფენშიც ბენზოლის ბირთვში ამინო - ან ოქსიჯგუფების არსებობისას, იმ შემთხვევაშიც კი, როდესაც მოლეკულაში სხვა სარეაქციო ცენტრები თავისუფალია, ჩანაცვლება ხდება ბენზოლის ბირთვში:



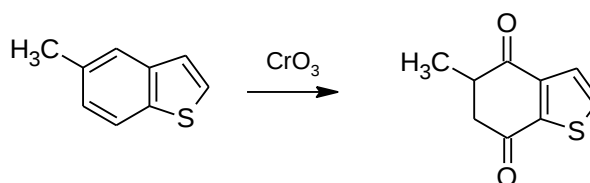
ბენზოთიოფენში, ბენზოფურანის მსგავსად, ნუკლეოფილური და რადიკალური ჩანაცვლების რეაქციები ნაკლებადია შესწავილი.

ასევე აღსანიშნავია, რომ ბენზოთიოფენი—ბენზოფურანისაგან განსხვავებით, არ შედის რეაქციაში დიქლორკარბენთან.

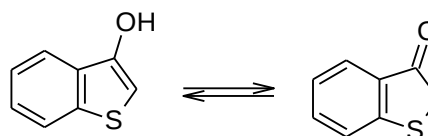
რაც შეეხება მეტალირების რეაქციას, იგი საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს და წარმოიქმნება 2-ლითიუმნარმოებულები:



თიონათენში თიოფენის ციკლი საკმაოდ მდგრადია დამუანგველების მიმართ, მაგალითად:

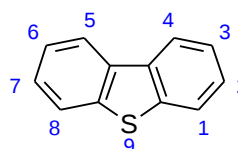


თიონათენის მნიშვნელოვანი ნაწარმია თიონდოქსილი, რომელიც არსებობს ტაუტომერული ფორმით:

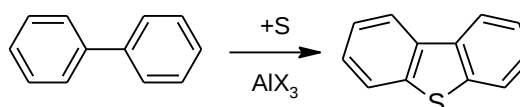


თიონდოქსილი წარმოადგენს საწყის ნაერთს თიონდიგოს მისაღებად.

ასევე მნიშვნელოვანი ნაერთია დიბენზოთიოფენი:



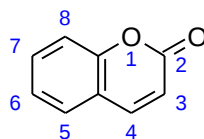
დიბენზოთიოფენი მიიღება დიფენილზე გოგირდის მოქმედებით, ალუმინის ჰალოგენიდების თანაობისას:



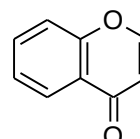
დიბენზოთიოფენი ხასიათდება არომატული თვისებებით. ელექტრო-ფილური ჩანაცვლება ამ ნაერთში ხდება მე-3 მდგომარეობაში, ხოლო თუ იგი დაკავებულია, მაშინ მე-8 მდგომარეობაში. ორივე შემთხვევაში, როგორც ჩანს, დიდ როლს თამაშობს გოგირდის ატომის σ -, π - მაროინტირებელი მოქმედება.

9.4. კუმარინები და ქრომონები

α - და γ -პირონები კონდენსირებული ბენზოლის ბირთვთან შესაბამისად იძლევიან კუმარინს და ქრომონს:



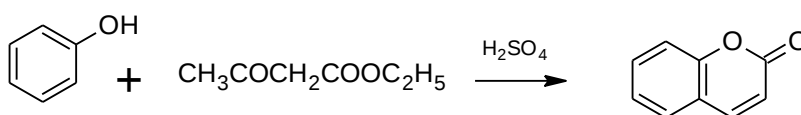
კუმარინი



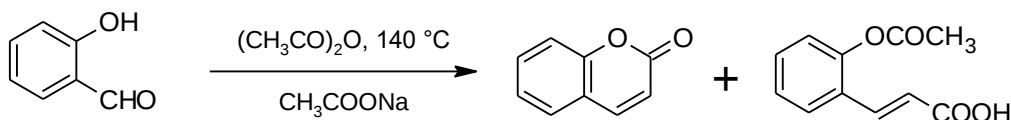
ქრომონი

კუმარინი, ქრომონი და მათი წარმოებულები ფართოდაა ბუნებაში გავრცელებული და ამით აიხსნება ამ ნაერთებისადმი დიდი ინტერესი.

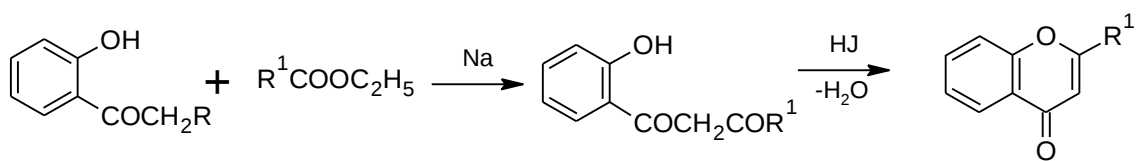
კუმარინის სინთეზის ცნობილ მეთოდს წარმოადგენს პეხმანის მეთოდი, სადაც საწყისი ნაერთია ფენოლი, აცეტოქმარესტერი და გოგირდმუავა (როგორც მაკონდინსირებელი აგენტი).



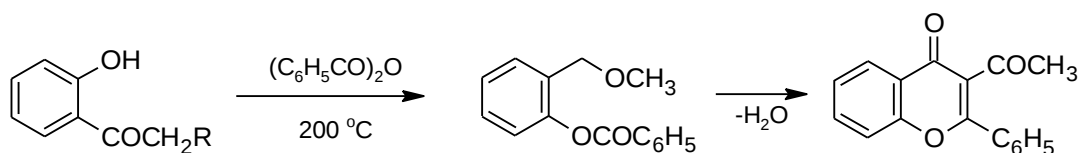
პერკინის მეთოდის მიხედვით, კუმარინი მიიღება სალიცილალდეჰიდთან:



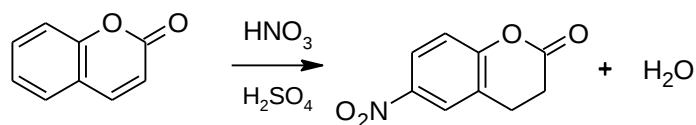
ო - ოქსიფენილალკილკეტონებისაგან კლაიზენის კონდენსაციით მიიღება ქრომონები:



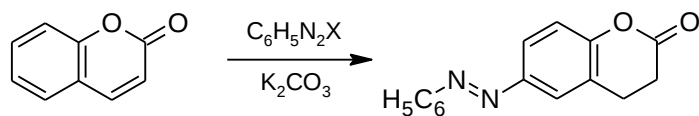
ქრომონების (ფლავონების) მიღების მეორე მეთოდია α-ოქსიფენილალკილკეტონების გაცხელება 200°C არომატული მჟავების ანჰიდრიდებთან და მათ მარილებთან:



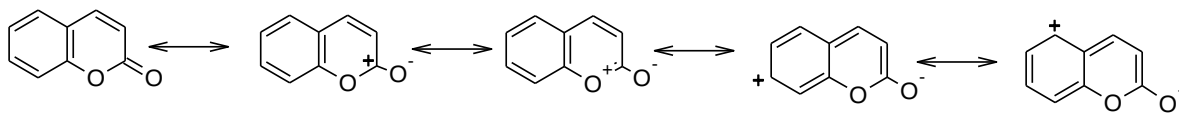
კუმარინის წარმოებულები ხასიათდებიან ქიმიური თვისებებით, რომელიც განპირობებულია ლაქტონური სტრუქტურის არსებობით, α- პირონის ორმაგი ბმით და არომატული ბირთვით. კუმარინები ზოგიერთ რეაქციაში ისევე იქცევა, როგორც არომატული ნაერთები. ისინი შედიან ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში, როგორცაა ნიტრირება, სულფირება, აზოშეუღლება და მდგრადი არიან დამუანგველების მიმართ. ელექტროფილური რეაგენტები ჩანაცვლებიან კუმარინის ბენზოლის ბირთვში. მაგალითად, ნიტრირებისას წარმოიქმნება 6 - ნიტროკუმარინი, მაღალი გამოსავლით:



აზოშეუღლებაც ასევე ხდება მე-6 - მდგომარეობაში:

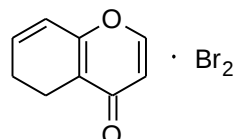


ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში ელექტროფილის ჩანაცვლების მიმართულება შეიძლება აიხსნას რეზონანსული სტრუქტურის საშუალებით, რომელიც გამოსახავს კუმარინებში ელექტრონული სიმკვრივის შესაძლო გადანაწილებას:

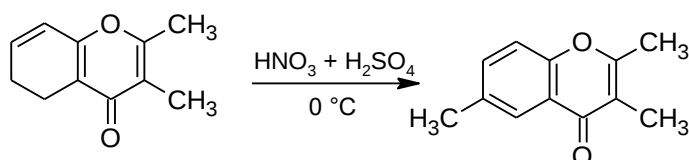


როგორც ამ სტრუქტურებიდან ჩანს, ელექტროფილური ჩანაცვლება უნდა წავიდეს ბენზოლის ბირთვის მე-6 და მე-8- მდგომარეობაში, ეს დასკვნა დადასტურებულ იქნა ჩანაცვლებული კუმარინის ზმრ სპექტრების შესწავლის დროს.

ქრომონების ბენზოლური ბირთვის რეაქციისუნარიანობა ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში (ისევე, როგორც კუმარინებში), შემცირებულია ბენზოლთან შედარებით ერთიდაიგივე რეაქციებში, ხოლო ელექტროფილური ჩანაცვლება პირონის ციკლში საერთოდ შეუძლებელია. უნდა აღინიშნოს, რომ ქრომონების ბენზოლურ ნაწილში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ არაჩანაცვლებული მოლეკულა შეიცავს ელექტროდონორულ ჩამნაცვლებლებს. არაჩანაცვლებული ქრომონები ურთიერთქმედებენ ბრომთან ქლოროფორმში ან ძმარმუჟაში უხსნადი პერბრომიდების წარმოქმნით:



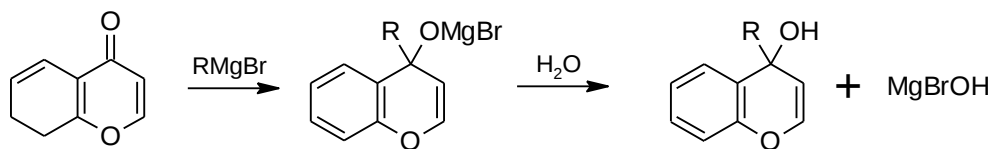
2,3-დიმეთილქრომონები ნიტრირდებიან აზოტმუჟა - გოგირდ-მუჟას ნარევიტ და იძლევიან 2,3-დიმეთილ-6- ნიტროქრომონებს:



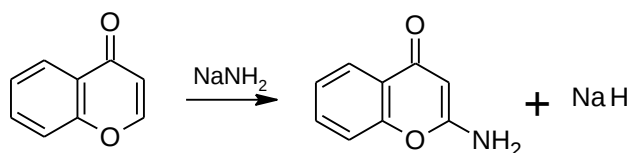
ქრომონებისათვის, რომლებიც არომატულ ბირთვში შეიცავენ ჰიდროქსილის ჯგუფს, დამახასიათებელია ფენოლებისათვის

ტიპური რეაქციები. ქრომონებში, მე-6 მდგომარეობაში, ნიტრო-ჯგუფი ისევე იქცევა, როგორც ნიტროჯგუფი ბენზოლში, ანუ აღდგება ამინამდე ციკლის გახსნის გარეშე. ქრომონებისათვის, გარდა არომატული ხასიათის რეაქციებისა, დამახასიათებელია რეაქციები, სადაც ისინი მონაწილეობენ, როგორც ტიპური α - , β - უჯერი კეტონები.

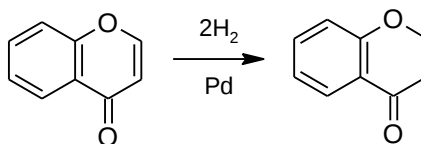
კუმარინები და ქრომონები შედიან აგრეთვე ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციებში, კარბონილის ჯგუფის ხარჯზე:



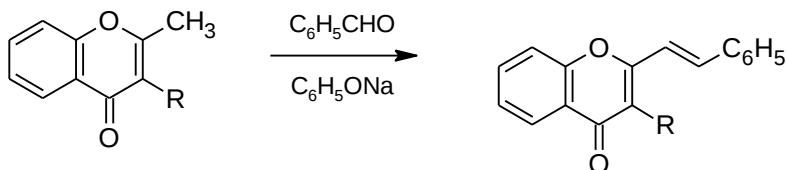
მათთვის ასევე დამახასიათებელია ამინირების რეაქცია და მიიღება 2-ამინონარმოებული:



ორმაგი ბმა პირონის ციკლში ადვილად ჰიდრირდება კატალიზატორების: პალადიუმის, სპილენძის, ქრომატების თანაობისას:

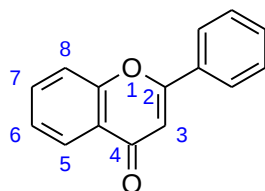


ქრომონის კარბონილის ჯგუფი გავლენას ახდენს მე-2 მდგომარეობაში მყოფი მეთილის ჯგუფის წყალბადის ატომების აქტიურობაზე:

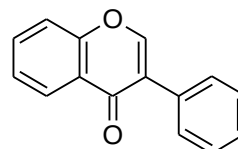


როგორც კუმარინები, ისე ქრომონები ტუტის მოქმედებით ხსნიან პირონის ციკლს.

ქრომონების უმნიშვნელოვანესი წარმოებულია - ფლავონები და იზოფლავონები, რომელთა ქიმიური თვისებები მცირედ განსხვავდება ქრომონების თვისებებისაგან:

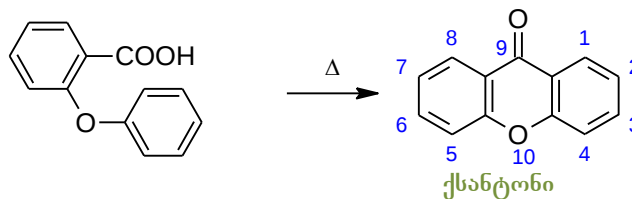


ფლავონი



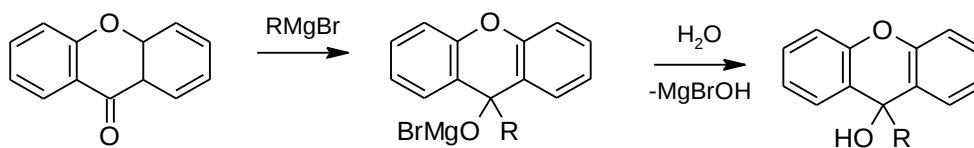
იზოფლავონი

γ-პირონის ციკლი კონდენსირებული ორი ბენზოლის ბირთვთან, წარმოადგენს ქსანტონს, რომელიც ადვილად მიიღება სალიცილ-მჟავათენილის ეთერის (სალოლის) გამოხდით:

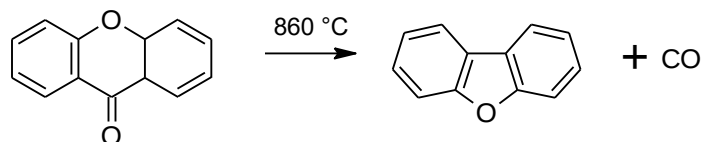


ქსანტონის რეაქციები გვავიწყებენ ქრომონის რეაქციებს. მას ერთი მხრივ უნარი აქვს შევიდეს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში (ნიტრირება, ჰალოგენირება), მეორე მხრივ კი ამინირდება და იძლევა 2-ამინოქსანტონს. ყველა ჩანაცვლებელი იქცევა ისე, როგორც შესაბამისი ჩანაცვლებლები იქცევიან ბენზოლის რიგში.

ქსანტონები იერთებენ მაგნიუმორგანულ ნაერთებს და წარმოქმნიან 9 - ქსანტოჰიდროლებს, რომელიც შეიძლება გამოიყოს თავისუფალი სახით:

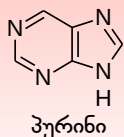


მიერთების სხვა რეაქციები ქსანტონზე შედარებით ნაკლებადაა შესწავლილი, ისინი არ ურთიერთქმედებენ ჰიდროქსილამინთან, ფენილჰიდრაზინთან და სემიკარბაზიდთან, მაგრამ შედიან რეაქციაში ჰიდრაზინთან, როგორც ჩვეულებრივი კეტონები. P₂O₅-ის მოქმედებით ქსანტონის კარბონილის ჯგუფის ჟანგბადი ჩაინაცვლება გოგირდით. ქსანტონი საკმაოდ მდგრადია გაცხელების მიმართ და იშლება მხოლოდ 860°C-ზე მაღალ ტემპერატურაზე, ამ დროს გამოიყოფა დიბენზოფურანი დაბალი გამოსავლით:



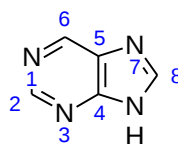
თავი 10. ბიზიკლური ჰეტეროციკლები

10.1. პურინები და ალკილპურინები



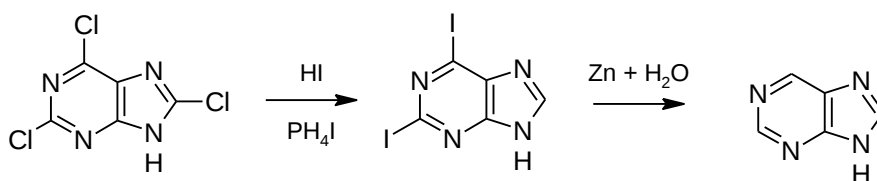
Тл. 216°C

პურინს და მის წარმოებულებს ჰეტეროციკლურ ნაერთებში განსაკუთრებული ადგილი უჭირავთ გამომდინარე, როგორც პრაქტიკული, ასევე თეორიული თვალსაზრისით. იგი, 1884წ აღმოაჩინა ცნობილმა მეცნიერმა ემილ ფიშერმა. პურინის ბიციკლური სისტემა შედგება ორი ჰეტეროციკლისაგან – პირიმიდინისა და იმიდაზოლის ერთმანეთთან დაკავშირებული ბირთვებისაგან:

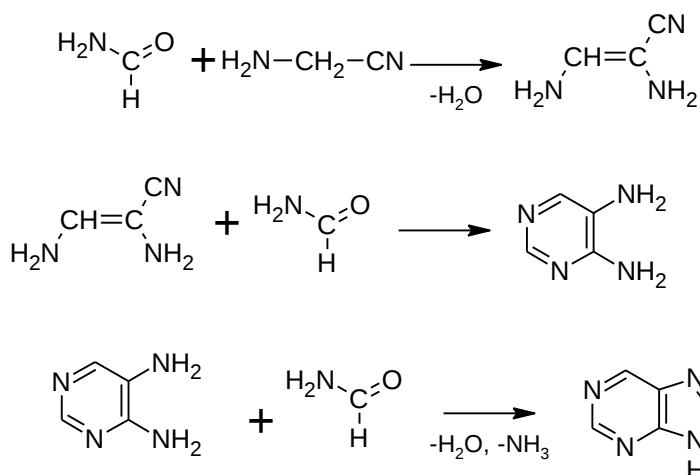


10.1.A. მიღების მეთოდები.

1898 წ. ემილ ფიშერმა პურინი მიიღო შარდმუავისაგან. ამისათვის შარდმუავის კალიუმის მარილი გაცხელეს POCl_3 -თან, შეუღობილ ამპულაში 160-170°C. წარმოქმნილი 2,6,8-ტრიქლორპურინზე იოდწყალბადმუავისა და იოდირანი ფოსფინის მოქმედებით მიიღეს 2,6-დიიოდპურინი და შემდგომ იგი ცინკის მტვერითა და წყლით, აღდგენილ იქნა პურინამდე:



1962 წელს შემოთავაზებულ იქნა პურინის სინთეზის მარტივი მეთოდი ამინოაცეტონიტრილისა და ფორმალინისაგან, მათი გაცხელებით 205°C-ზე პურინი მიიღება 35% - იანი გამოსავლით:



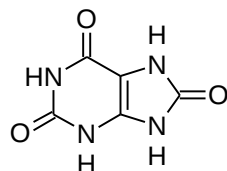
პურინული ნაერთების ყველა რეაქცია, შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: რეაქციები აზოტის ატომზე და რეაქციები ბირთვის ნახშირბადის ატომებზე.

სხვა ჰეტეროციკლური ნაერთების მაგალითზე უკვე ავლნიშნეთ, რომ 5- და 6 - წევრიანი ჰეტეროციკლების ელექტრონულ პროცესებში ყოველთვის წარმოიქმნება ორი ტენდენცია: ერთი ის, რომ ნაერთი ცდილობს შეინარჩუნოს π - ელექტრონული შეუღლებული სისტემა – დელოკალიზებული ელექტრონების სისტემა, რომელსაც გააჩნია არომატული თვისებები, ხოლო მეორე ტენდენცია დაკავშირებულია S- და P-ელექტრონების ელექტროუარყოფითი ატომის ირგვლივ ლოკალიზაციასთან და ძლიერი ინდუქციური ეფექტის წარმოქმნასთან. პურინულ ნაერთებში ორივე ტენდენცია პოულობს შედარებით მკვეთრ გამოხატულებას.

10.1.B. პურინის ქიმიური თვისებები

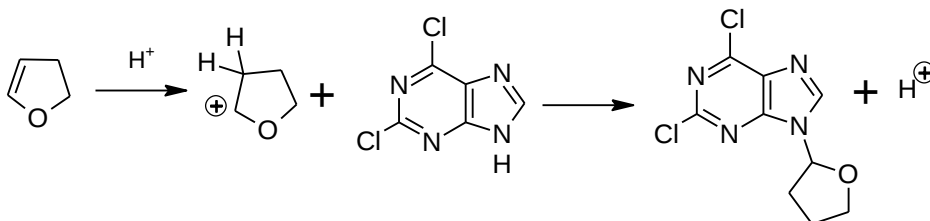
პურინული ნაერთების ყველა რეაქცია, ისევე როგორც ყველა სხვა აზოტშემცველი ჰეტეროციკლების რეაქციები, შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: რეაქციები აზოტის ატომზე და რეაქციები ბირთვის ნახშირბადის ატომებზე. მიუხედავად იმისა, რომ პურინული ნაერთები სუსტ ფუძეებს წარმოადგენენ, ელექტროფილური შეტევა აზოტის ატომზე მაინც ფართოდაა გავრცელებული. არაჩანაცვლებულ პურინში ასეთია პირველი აზოტის ატომი, ხოლო ჩანაცვლებულ პურინში ყველაფერი დამოკიდებულია ჩანაცვლების ბუნებაზე და მდებარეობაზე. აზოტის მეცხრე ატომი პირობის ტიპისაა, რომელთანაც ელექტროფილური ჩანაცვლება განისაზღვრება არა მისი ფუძიანობით, არამედ მისი მუავა თვისებებით. მართლაც, თუმცა პურინის პირველი აზოტის ატომთან შედარებით ფუძე თვისება აქვს, მეთილირებას ის განიცდის

(დიმეთილსულფატით მეთანოლის ხსნარში), მხოლოდ მეცხრე აზოტის ატომზე. ასეთი მეთილირება მიმდინარეობს ფუძე, ან ნეიტრალურ არეში. შარდმუცვაში ალკილირება ჯერ მიდის მეცხრე, შემდეგ მესამე და პირველ ატომზე.



შარდმუცვა

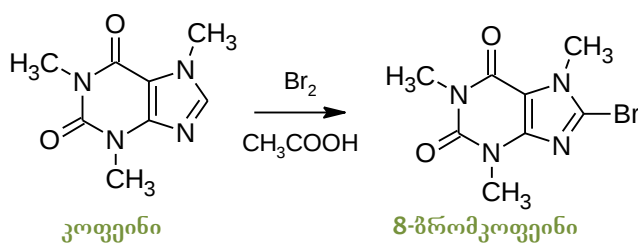
ალკილირებას განსაზღვრავს არა მხოლოდ ის, თუ აზოტის რომელ ატომთან ხდება შეტევა, არამედ მაალკილირებელი აგენტის ბუნება და რეაქციის პირობები. ტუტე არეში, ჩანაცვლებული პურინები ალკილირდებიან, ან მე-7, ან მე-9 მდგომარეობაში, ხოლო მუცვა არეში ალკილირება ხდება ძირითადად მე-9 მდგომარეობაში, მაგალითად, ციკლური ეთერების საშუალებით:



ეს რეაქცია არ მიმდინარეობს, თუ მოლეკულაში ჩანაცვლებულია ელექტროდონორული ჩანაცვლებელი, მაგალითად, ამინოჯგუფი.

აცილირება, როგორც წესი ხდება იმიდაზოლურ ბირთვში. თვით პურინი იძლევა 7- და 9-აცილპურინებს, თითქმის ერთნაირი გამოსავლანობით, 6-მეთილპურინი კი - იძლევა 9-აცილპურინს.

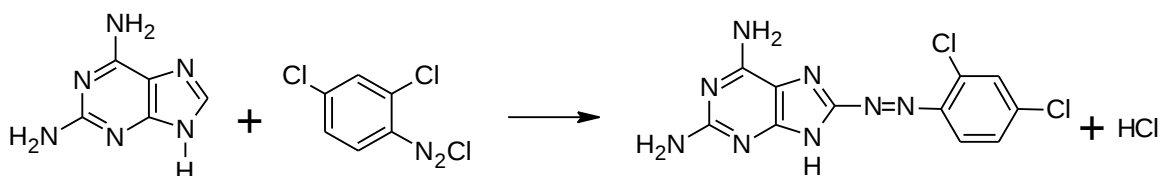
პურინულ ნაერთებში ნახშირბადის ატომებზე ელექტროფილურ ჩანაცვლებას აქვს ნაკლები მნიშვნელობა, ვიდრე ელექტროფილურ მიერთებას, ან ჩანაცვლებას აზოტის ატომზე. ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, პურინის ბირთვის ნახშირბადის ატომებზე ელექტროფილური ჩანაცვლება მიმდინარეობს მხოლოდ მე-8 მდგომარეობაში, მაგალითად, პირდაპირი ბრომირებით მიიღება 8-ბრომადენინი, 8-ბრომჰიპოქსანტინი და 8-ბრომკოფეინი:



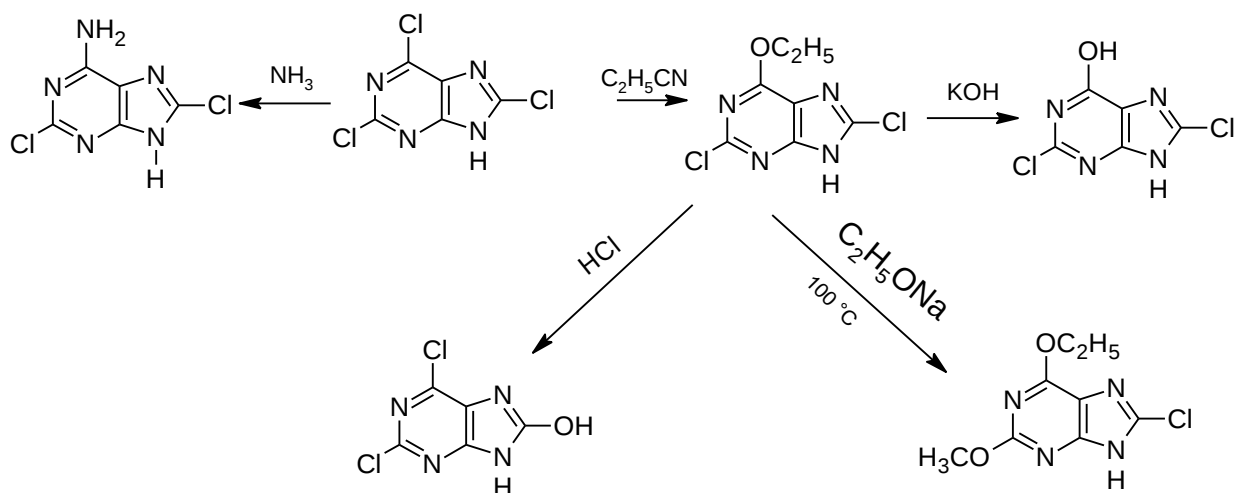
ქლორირება ასევე შესაძლებელია მე-8 მდგომარეობაში – დიოქსიპურინებში და N-ალკილირებულ პურინებში.

კოფეინის ნიტრირების რეაქცია ტარდება აზოტმუჟავას თანაობისას, ან ნატრიუმის ნიტრატისა და აზოტმუჟავას ნარევის გაცხელებით და მიიღება ამ ნაერთების 8 - ნიტრონაწარმი.

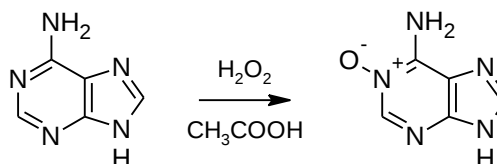
აზოშეუღლების რეაქციები თვით პურინთან არ მიმდინარეობს, მაგრამ თუ პირიმიდინის ბირთვის მე-2 და მე-6 მდგომარეობაში არის ელექტროდონორული ჩანაცვლებელი და იმიდაზოლის ბირთვში აზოტის ატომებთან არ არის ჩანაცვლებელი ჯგუფები, მაშინ პურინულ ნაერთებს შეუძლიათ შევიდნენ აზოშეუღლების რეაქციებში დიაზონიუმის მარილებთან. მაგალითად, 2,6-დიაზინოპურინი შედის შეუღლებაში 2,4-დიქლორფენილდიაზონიუმის ქლორიდთან, რომელიც შემდგომი აღდგენით იძლევა 2,6,8-ტრიაზინოპურინს:



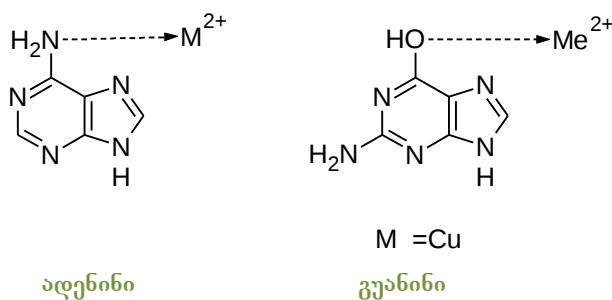
პურინის რიგში ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები ძალიან მნიშვნელოვანია. პურინის ყველა ჩანაცვლებელი ნაერთებიდან ყველაზე მეტად შესწავლილია ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქცია 2,6,8-ტრიქლორპურინზე. ამ ნაერთებისათვის შეიძლება შეირჩეს რეაქციის ისეთი პირობები, რომლის დროსაც შესაძლებელი ხდება შერჩევითი ჩანაცვლება:



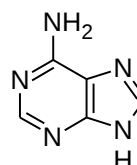
ასევე საინტერესო რეაქციას წარმოადგენს პურინის წარმოებულების N-ოქსიდის წარმოქმნა 30% - იანი წყალბადის ზეჟანგის მოქმედებით ძმარმუავის თანაობისას, სადაც მიიღება ადენინ - 1 - ოქსიდი:



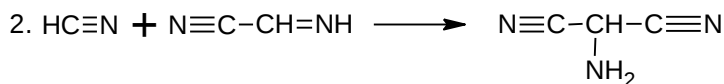
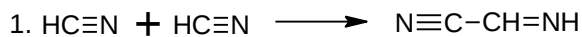
პურინის რიგისათვის ასევე მნიშვნელოვან რეაქციას წარმოადგენს პურინის ნაერთების მეტალებთან კომპლექსწარმოქმნის რეაქცია. ასეთი რეაქციებისათვის ყველაზე მისაღები ნაერთებია გუანინი და ადენინი:



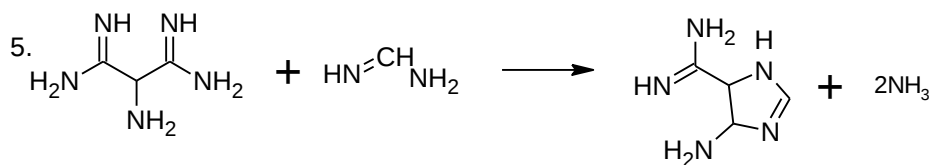
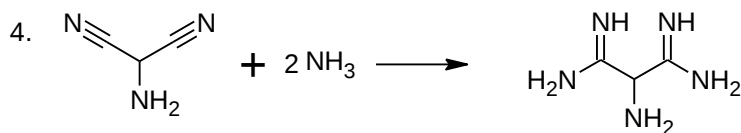
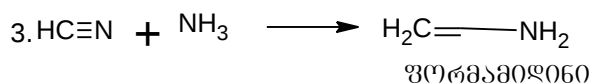
ადენინი წარმოადგენს 6-ამინოპურინს:



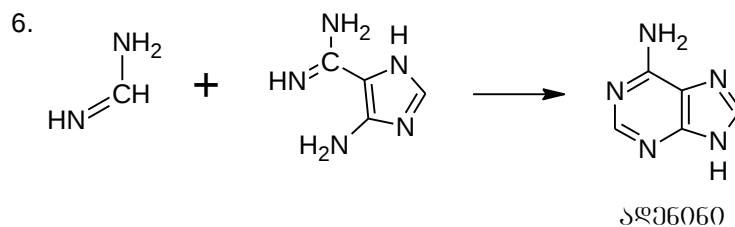
იგი წარმოადგენს ნუკლეინმუჟას, ადენოზინტრიფოსფატის და ზოგიერთი ფერმენტის უმნიშვნელოვანეს შემადგენელ ნაწილს. ამიტომ მეცნიერები ცდილობენ შეიმუშაონ მისი სინთეზი. მრავალი პრობის შედეგად, მიღებულ იქნა მისი სინთეზის შემდეგი სქემა:



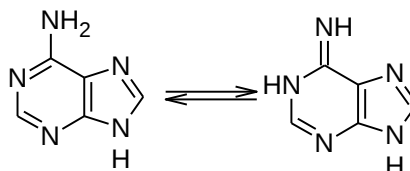
ამონომალონონიტრილი



4-(ამონოიზამიდოზოლილ)ამიდო

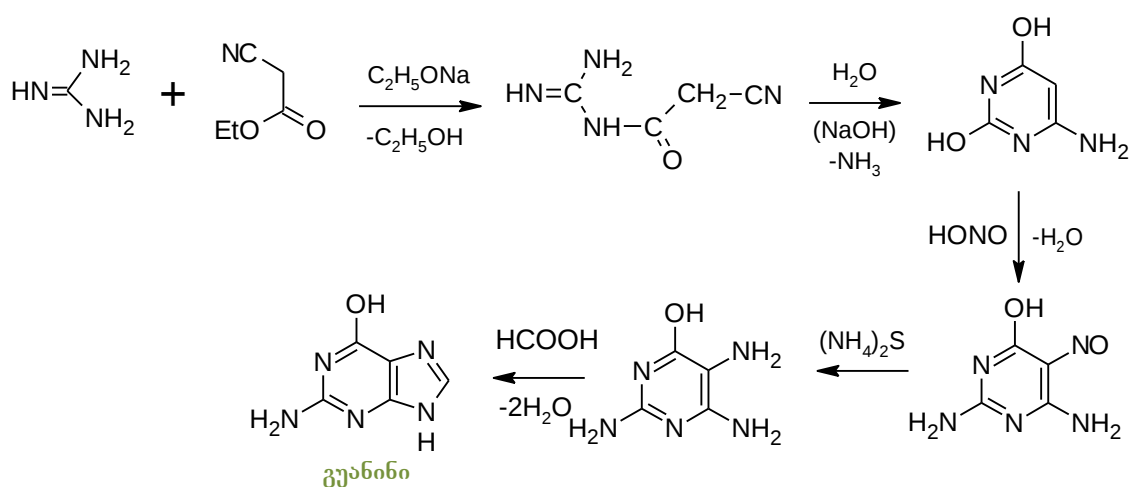


ადენინი არსებობს ორი ტაუტომერული ფორმით, რომლებიც ერთმანეთის მიმართ იმყოფებიან წონასწორობაში:

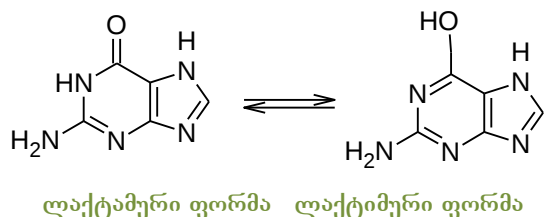


ეს არის პურიული ფუძე მოლეკულის ტაუტომერიის მეორე სახე. პირველი სახე დაკავშირებულია იმიდაზოლური ბირთვის მე-7 და მე-9 მდგომარეობას შორის წყალბადის მიგრაციასთან. ადენინი პრაქტიკულად არსებობს მხოლოდ ამინოფორმით. იგი შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციაში ბრომთან და იძლევა 8 - ბრომადენინს, მაგრამ არ შედის აზოშეუღლებაში დიაზონიუმის მარილებთან. ამინოჯგუფის არსებობა რამდენადმე ამცირებს მის აქტივობას ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებში.

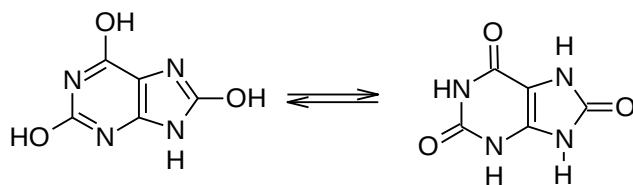
გუანინი წარმოადგენს 2-ამინო-6-ოქსიპურინს. იგი მიიღება ტრაუბეს მეთოდით:



პურიული ნაერთებიდან (გამონაკლისია შარდმუყაე), გუანინი წარმოადგენს ელექტრონების საუკეთესო დონორს. მისთვის უკვე დამახასიათებელია, როგორც ამინო - იმინური, ასევე ლაქტამ - ლაქტიმური (კეტო - ენოლური) ტაუტომერია:

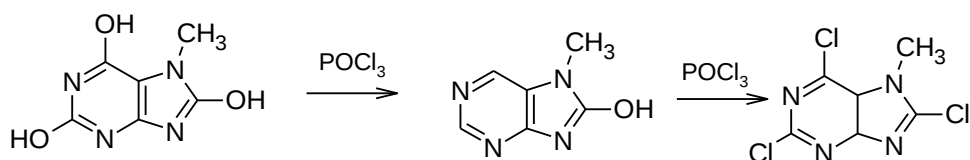


შარდმუჟა წარმოადგენს პურინის რიგის პირველ ნაერთს, რომელიც აღმოაჩინა შეელემ, ჯერ კიდევ 1776 წელს, მაგრამ მისი აღნაგობა მხოლოდ ორი წლის შემდეგ იქნა დადგენილი. დღეისათვის მიღებულია, რომ შარდმუჟა არსებობს ოქსოფორმით. ქვემოთ მოყვანილია მისი ტაუტომერული ფორმები, რომლებიც ერთმანეთთან წონასწორობაში იმყოფებიან:

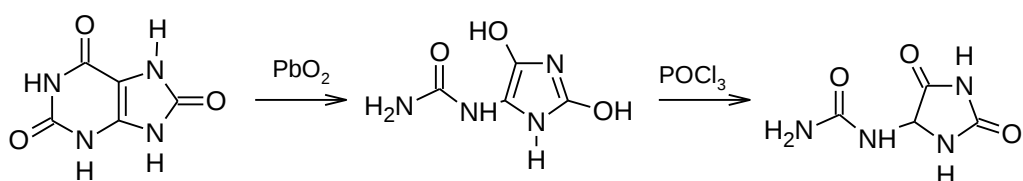


შარდმუჟა

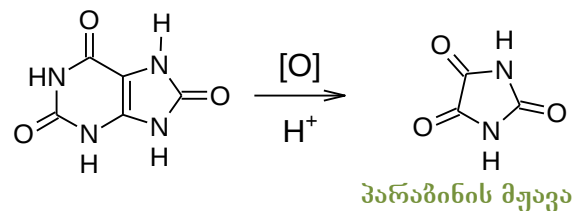
ალკილირება შარდმუჟაში დამოკიდებულია ამა თუ იმ აზოტის დეპროტონირების ხარისხზე, რომელიც დამახასიათებელია თითოეული ამ აზოტისათვის. ყველაზე მეტი დეპროტონირება აქვს N9 ატომს, ხოლო შემდეგ N3 და ბოლოს N1 ატომს. დადგენილია, რომ დეპროტონირება, ანუ მეთილის ჯგუფის შეყვანა, ზრდის შესაბამის აზოტის ატომზე ელექტრონულ სიმკვრივეს. მეორე მხრივ ცნობილია ისეთი რეაქციები, რომლებშიც შარდმუჟა მონაწილეობს ოქსიფორმით. ასეთ რეაქციებს მიეკუთვნება შარდმუჟაში ჰიდროქსილური ჯგუფის ჩანაცვლება ჰალოგენით, მასზე POCl₃-ის მოქმედებით:



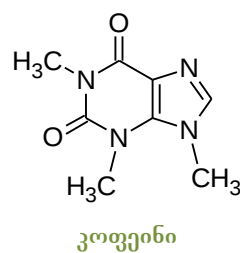
დაუანგვა. შარდმუჟაში PbO₂-ის მოქმედებით იზლება იმიდაზოლური ბირთვი, ხოლო პირიმიდინული ბირთვი წარმოქმნის ალლანტოინს:



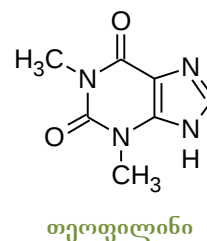
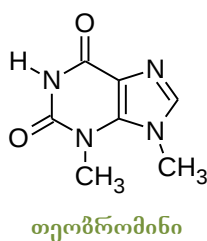
შარდმუაზა მუაზა არეში დიდი ხნით დაყოვნებისას იუანგება პარაზანის მუაზამდე:



კოფეინის ქიმიური ფორმულა შემდეგნაირად გამოისახება:



კოფეინი დღეისათვის სინთეზირებულია საწარმოო მასშტაბით. იგი ყველა იმ რეაქციაში შედის, რომელიც დამახასიათებელია პურინული ნაერთებისათვის. ცნობილია კოფეინის ორი სტრუქტურული ანალოგი: თეობრომინი და თეოფილინი, რომლებსაც ასევე აქვთ მაღალი ბიოლოგიური მნიშვნელობა.



როგორც სინთეზური, ისე ბუნებრივი პურინები, გამოიყენებიან მედიცინაში. მათ მიმართ განსაკუთრებული ინტერესი გაჩნდა მას შემდეგ, რაც მათ აღმოაჩნდათ კიბოს სანაღმდეგო აქტიურობა.

პურინულმა ნაერთებმა, როგორიცაა კოფეინი, თეოფილინი, 1,7 - დიმეთილგუანინი, 1,3,7-ტრიმეთილშარდმუაჟა, გამოყენება ჰპოვეს მედიცინაში, როგორც დიურეტიკებმა. გარდა ამისა კოფეინი, თეოფილინი და თეობრომინი ავლენენ მატონიზირებელ მოქმედებას ნერვულ სისტემაზე. საყოველთაოდ ცნობილია აგრეთვე კოფეინის მასტიმულირებელი მოქმედება გულის მუშაობაზე.

ზოგიერთი პურინები ხასიათდებიან მკვეთრად გამოხატული ანტივირუსული მოქმედებით. ასე, მაგალითად, 2,6-დიამინოპურინი ხელს უშლის დაავადება ყვავილის ვირუსის გამრავლებას და სხვ. ძლიერი მუტაგენური მოქმედებით ხასიათდება 8-ამაპურინი და 2-ამინოპურინი.

1. Катрицкий А. К., Лаговская Дж. Химия Гетероциклических Соединений. М. ИЛ.1963.
2. J. Am. Chem. Soc. 82, 5566 (1960).
3. Робертс Дж., Кесарио М. Основы Органической Химии. Мир М.1968. ч.2.
4. Л. Пакетт. Основы Современной Химии Гетероциклических Соединений, Мир. М.1971.
5. Б.Н. Степаненко. Курс Органической Химии. М.1976. ч.2.
6. Жгугиету Г.И., Дорофеенко Г. Н. Гетероциклы, содержащие индольный остаток –Успехи Химии, 41, №9, 1627 - 1659. 1972.
7. Пожарский А.Ф., Симонов А.М. Аминирование гетероциклов по Чичибабину. Изд. Рост. ун - та. 1973.
8. kametani T., Kigasava K., Iwabuchi G., Nagasaka T. J. Heterocyclic Chem. 2, 1965.
9. Albert A. Heterocyclic Chemistry, Athlon Press, London, 1959
- 10.Суворов Н.Н., Мамаев П.П., Родионов В.М. Синтез производных индола из арилгидразинов (Реакция Э. Фишера). Реакции и методы исследования органических соединений.(РЕМИОС).,М. Химия, 1959. Кн.9.
- 11.Суворов Н.Н. Исследования в области синтеза производных индола. Тр. Моск. хим. - техн. ин - та им. Д.И. Менделеева, вып. 64, 1970.
- 12.Гетероциклические Соединения. Т.8. под. ред. Р. Эльзерфильда. М. Мир. 1969.

[
[2+1]→3 ციკლომერება, 17
[4+2] ციკლომერება, 16

1

1,3-დიაზინი, 9
1,3-დიაზოლი, 9
1,4-დიკარბონილური, 32
1,4-დიკეტონი, 23
1,5-დიბრომპენტანი, 56
10,10'-დიაკრიდონილი, 101
1H-აზირინი, 8
1H-იმიდაზოლი, 9
1-ამინოიზოქინოლინი, 98
1-იოდიზოქინოლინი, 98
1-მეთილ-2-პირიდინიმი, 52
1-მეთილ-5-კარბონმჟავა, 78
1-ოქსიდ-4-ნიტროპირიდინი, 53
1-ოქსიზოქინოლინი, 98
1-ფენილ-2,3-დიმეთილ-5-პირაზოლინი, 84
1-ფენილ-3-მეთილ-5-პირაზოლინი, 81, 82
1-ფენილ-3-მეთილ-5-პირაზოლინი, 81, 84
1-ქლორიზოქინოლინი, 98

2

2- მეთილამინოპირიდინი, 52
2- ოქსაზოლი, 70
2,3-ბენზოფურანი, 152, 153
2,3-დიჰიდრო-1H-პირაზოლი, 8
2,3-დიჰიდროპირანი, 128
2,4,6-ტრიფენილპირიდინი, 136
2,4-დიაზინოპირიდინი, 52
2,4-დიმეთილ-3,5- დიკარბონმჟავა, 22
2,4-დინიტროფენილპირიდინი, 50
2,4-დიქლორფენილდიაზონიუმი, 168
2,5-დიკეტოპირაზინი, 124
2,5-დიჰიდროფურანი, 35
2,6,8-ტრიაზინოპურინი, 168
2,6,8-ტრიქლორპურინი, 168
2,6-დიაზინოპურინი, 168
2,6-დიოქსიპურინი, 165
2,6-დიოქსიპირიმიდინ-4-კარბონმჟავა, 117
2,6-დიფენილ-4-პირონი, 133
2,2'-დიაზინოდიფენილი, 153
2-ამინო-4-ოქსი-5-ნიტროპირიდინი, 114
2-ამინო-6-ოქსიპურინი, 171
2-ამინოაზოლი, 65
2-ამინოპირიდინი, 52
2-ამინოპირიმიდინი, 115, 116
2-ამინოპურინი, 174
2-ანილიდოოქსაზოლინი, 71
2-ბრომთიოფენი, 39
2-თიაზოლი, 72
2-თიაზოლინი, 72
2-იმიდაზოლინი, 66
2-მეთილ-1H-იმიდაზოლი, 7

2-მეთილ-4H-ოქსეტი, 8
2-მეთილ-4H-პიროლო[3,2-d][1,3]ოქსაზოლი, 11
2-მეთილ-5-ეთილპირიდინი, 51
2-მეთილბენზოქსაზოლი, 71
2-მეთილპიროლი, 7
2-მეთილქინოლინი, 91
2-მეთოქსიპირიდინი, 54
2-ნიტროპირიდინი, 47
2-ოქსაბიციკლო[3,1,0]-3-ჰექსენი, 35
2-ოქსაზოლინი, 70
2-ოქსიმიდაზოლი, 65
2-ოქსიპირაზინი, 120
2-ოქსიპირიდინი, 54
2-პირაზოლინი, 83
2-პიროლქარვამჟავა, 28
2-ფურანკარბონმჟავა, 32
2-ქლორპირაზინი, 119, 120
2-ქლორპირიდინი, 54
2-ქლორფურანი, 7
2-ჰიდროქსიპირიდინი, 7

3

3,4-დიმეთილპირიდინი, 45
3,5-დიმეთილპირაზოლი, 75
3,6-დიმეთილ-2-ოქსიპირაზინი, 123
3-ამინო-5-ფენილიზოთიაზოლი, 90
3-ამინოპირიდინი, 52
3-აცელამინოალკილმერკაპტანი, 72
3-ბრომ-2-მეთილთიოფენი, 7
3-ბრომპირიდინი, 52
3-ინდოლილალდეჰიდი, 145
3-ნიტროპირიდინი, 47
3-ოქსიფურანი, 36
3-პირაზოლინი, 83
3-პირიდინსულფონმჟავა, 47

4

4-ალკილიდენ-5-ოქსაზოლინი, 71
4-ამინოთიაზოლი, 74
4-ამინოპირიდინი, 52, 53
4-ნიტრო-N-ოქსიდი, 50
4-ნიტროიზოთიაზოლი, 89
4-ნიტროპირიდამინ-1- ოქსიდი, 109
4-ოქსიპირილიუმი, 134
4-პირიდონიმი, 52
4-ფენილბენზპირილიუმი, 138
4-ქლორ- ოქსაზოლი, 7

5

5-(ამინოაცეტამიდო)-3- მეთილიზოთიაზოლი, 90
5,6-დიჰიდრო-4H-1,3,4-თიადიზინი, 8
5-ამინოთიაზოლი, 74
5-ამინოოქსაზოლი, 70
5-ბრომ-1,3-თიაზოლი, 7
5-მეთილ-1H-პირაზოლი, 7
5-ოქსიპირაზოლი, 81

5-პ-ამინობენზოლსულფონამიდო-3-
მეთილიზოთიაზოლი, 90
5-პირაზოლინი, 81
5-ფტორურაცელი, 117

6

6-ამინოპურინი, 169
6-ოქსიპირიმიდინი, 115
6-სულფონმუაქეინოლინი, 94
6-ფენილპირიდაზინი, 107
6-ქლორ-2-მეთოქსი-9(1-მეთილ-4-
დიეთილამინო)ბუტილამინოაკრიდინი, 101

8

8-აზაპურინი, 174
8-ბრომადენინი, 167
8-ბრომკოფეინი, 167
8-სულფონმუაქეინოლინი, 94
8-ჰიდროქსი-5-ნიტროქეინოლინი, 94
8-ჰიდროქსიქეინოლინი, 96

9

9-ოქსიაკრიდინი, 100

A

AgBr, 102
Al₂O₃, 21, 59, 118, 155

C

Cr₂O₃, 38
Cu₂Cl₂, 102
CuSO₄, 52

F

FeCl₃, 31, 132, 147

H

H₂SO₄, 49, 50, 53, 87, 92
HCl, 39, 49, 62, 123
HNO₃, 53, 62, 78, 79, 87

I

IUPAC-ის ნომენკლატურა, 7

L

LiAlH₄, 110

M

Mo₂O₃, 38

N

N- აცილიმიდაზოლი, 63
N-(β-ოქსიეთილეთილენდიამინი, 118
NBS, 39
N-აცილ-ო-ტოლუიდი, 140
N-ბრომსუქცინიმიდი, 39
N-კალიუმინდოლი, 142
N-ნატრიინდოლი, 142
N-ოქსიდი, 50, 53, 93, 99, 101, 102, 109, 116, 121,
122, 169
N-ტრიმეთილსილილიმიდაზოლი, 63

P

PCI₅, 54, 106, 120
POCl₃, 54, 81, 96, 100, 106, 112, 115, 120, 122,
165, 172

S

SO₂, 38
sp²-ჰიბრიდიზაცია, 13, 113
sp²-ჰიბრიდული, 32, 38
S-ტრიაზინი, 125, 126

V

V₂O₅, 38, 150

Z

ZnCl₂, 51, 140, 152

A

α- კეტოგლუტარმუაჟა, 104
α-ამინო-β-კეტომუაჟა, 22
α-ამინოაცეტოქმარმუაჟესტერი, 22
α-ამინობენზალდეჰიდი, 92
α-ამინოკეტონი, 22
α-ამინოპირიდი, 52
α-ანილინბენზომუაჟა, 100
α-აცილამინოკარბონილური, 72
α-კარბონმუაჟა, 30
α-მეთილპირიდი, 9
α-მეთილპიროლი, 22
α-მეთილფურანი, 37
α-ნიტრო-α'-აციტილჰიდროფურანი, 33
α-ოქსიკეტონი, 59
α-პირანი, 127
α-პიროლიდონი, 30
α-პირონი, 129
α-ჰალოგენალდეჰიდი, 23
α-ჰალოგენკეტონი, 23

B

β,β'-დიქლოროფურანი, 9
β-დიკეტონი, 23

ბ-კეტოთერები, 23
ბ-კეტოესტერი, 75
ბ-მეთილპიროლი, 22
ბ-ნიტროპირიდინი, 51
ბ-პიკოლინი, 51
ბ-პირიდინკარბონმჟავა, 55
ბ-ქლორვინილკეტონი, 43

Г

γ-თიაპირონი, 138
γ-მეთილპირიდინი, 51
γ-პირანი, 127
γ-პირონი, 133

Π

π-ელექტრონები, 13, 151
π-სექსტეტი, 21, 32, 38, 125

Σ

σ - ბმა, 16
σ-კომპლექსი, 46

Δ

აღენინი, 169, 171
აზეტიდინი, 8
აზირიდინი, 8
აზოლები, 57
აზოლი, 9, 60, 61, 65, 68, 78, 82
აზონაერთები, 17
აზოტმჟავა, 27, 33, 47, 56, 64, 83, 89, 109, 131, 153, 160, 168
აზოშეუღლების რეაქცია, 26
აკრიდინი, 10, 99, 100, 101, 102, 103
აკრიდონი, 100
აკრიხინი, 103
აკროლენი, 43
ალდოლი, 91
ალკალიოდი, 5, 91, 100
ალკენები, 17, 58
ალკილირება, 25, 26, 31, 34, 39, 48, 62, 63, 66, 73, 77, 78, 81, 95, 106, 107, 116, 134, 143, 156, 167, 168, 172
ალკინები, 17
ამიაკი, 23, 42, 43, 51, 52, 56, 59, 88, 109, 115, 136, 140, 142
ამინოპირაზინი, 123
ამინოპირიდაზინი, 109
ამინოპირიდინი, 51, 52, 55, 136
ამინონარმოებულები, 36, 70, 82, 116
ამონიუმის იოდიდი, 45
ანაბაზინი, 55
ანილინი, 24, 50, 52, 91, 92, 124, 134, 141, 149
აპრესინი, 110
არაპოლარული, 17, 18, 26
არილპირაზინი, 118
არილპირიდინიუმი, 49

აღდგენა, 28, 146
აცეტილაცეტონი, 75
აცეტილენი, 42, 51, 76, 88
აცეტილნიტრატი, 27, 33
აცეტოესტერი, 43
აცეტომმარესტერი, 43
აცილაცეტატი, 55
აცილირება, 25, 34, 48, 63, 77, 78, 83, 94, 107, 148, 167

ბ

ბარბიტურმჟავა, 71, 117
ბაქტერიოციდული, 37
ბენზალდეჰიდი, 35, 51, 65, 107, 108, 146
ბენზოთიოფენი, 156
ბენზოლი, 10, 12, 13, 27, 28, 33, 37, 38, 42, 43, 44, 45, 50, 65, 69, 78, 87, 89, 91, 92, 93, 96, 97, 99, 100, 101, 114, 119, 141, 142, 149, 150, 153, 155, 156, 158, 159, 160, 162
ბენზოპირიდინი, 10, 90
ბენზოპიროლი, 10
ბენზოფურანი, 152, 154, 155
ბიპოლარული, 52, 54, 79
ბიშლერის მეთოდი, 141
ბიშლერ-ნაპირალსკის რეაქცია, 96
ბრომი, 26, 28, 34, 79, 80, 83, 97, 114, 126, 132, 133, 143, 148, 152, 156, 160, 167, 173, 174
ბრომირება, 26, 79, 97, 152
ბრომპირაზინი, 120
ბრომპოპოქსანტინი, 167
ბუტადიენი, 37, 38
ბუტანი, 38
ბუტენი, 38
ბუტიროლლაქტამი, 30

გ

გადაჯგუფების რეაქციები, 83
განჩი, 23, 43, 72
გლიოქსალი, 45, 59
გლიოქსალინი, 59
გლუტაკონალალდეჰიდი, 50
გლუტაკონალდეჰიდი, 51
გლუტარის დილდეჰიდი, 127
გოგირდწყალბადი, 21
გუანინი, 169, 171, 174

დ

დეკარბონილირება, 32
დეკარბოქსილირება, 29, 32, 55, 129, 152
დელოკალიზაცია, 12, 13, 38, 73, 104, 105, 151, 166
დეჰიდრირება, 56, 96
დიაზომეთანი, 35
დიაზონიუმის მარილი, 49
დიაცეტალი, 105
დიაცეტილი, 45
დიაცილპეროქსიდი, 48

დიბაზოლი, 66
 დიბენზოთიოფენი, 157, 158
 დიბენზოფურანი, 37, 153, 154
 დიენოფილი, 18
 დიენური სინთეზი, 18, 28, 35, 131
 დივინილეთილენოქსიდი, 20
 დილს-ალდერის რეაქცია, 17, 18, 35, 40
 დიპოლარული, 17, 18, 20
 დიპოლური მომენტი, 106
 დისულფომჟავა, 27, 148
 დიუარი, 56
 დიუბნერ-მილერის მეთოდი, 91
 დიფენონი, 67
 დიქლორკარბენი, 27, 155
 დიჰიდროპირანები, 12
 დიჰიდროპიროლი, 30
 დიჰიდროფურანი, 12
 დიჰიდროქინოლინი, 91

ქ

ეთილაცეტეტი, 55
 ეთილის სპირტი, 24, 28, 154
 ელექტროლიზი, 48
 ელექტრონაქცეპტორული, 27, 33, 34, 35, 43, 44, 65, 68, 69, 80, 98, 107, 133, 142, 144, 156
 ელექტრონოდეფიციტური, 17
 ელექტრონული სტრუქტურა, 23, 38, 43, 58, 60, 68, 72, 76, 86, 112, 118, 141
 ელექტროფილური, 13, 24, 25, 26, 27, 33, 34, 38, 44, 46, 48, 50, 58, 62, 63, 68, 73, 77, 78, 79, 87, 89, 92, 93, 97, 104, 106, 109, 111, 113, 119, 121, 126, 130, 131, 132, 133, 134, 138, 142, 143, 144, 148, 151, 153, 154, 155, 156, 158, 159, 160, 162, 166, 167, 171
 ელექტროციკლური რეაქცია, 16, 19, 20

ჭ

ვერცხლის ოქსიდი, 52
 ვინილური ჯგუფი, 20
 ვიტამინ A, 36
 ვიტამინ B1, 74
 ვიტამინ B12, 31
 ვიტამინი B13, 117
 ვიტამინი PP, 55

ყ

ზანდმეიერის მეთოდი, 147

თ

თერმოლიზი, 48
 თიაზოლი, 72
 თიაზოლი, 57, 58, 71, 72, 73, 74, 89, 90
 თიამინი, 74
 თიობენზოფურანი, 155
 თიონდიგო, 41, 157
 თიოკარბონილური ნაერთები, 17

თიოლი, 9, 102
 თიოფენი, 6, 9, 21, 37, 38, 39, 40, 41, 72, 155, 157
 თუთია, 28
 თუთიის ქრომატი, 32

ო

ობატინი, 147
 იზოთიაზოლი, 57, 58, 88, 89
 იზოთიაზოლის კარბონ-4-მჟავა, 89
 იზომერიზაცია, 19, 20
 იზონიკოტინმჟავა, 55
 იზოოქსაზოლი, 57
 იზოქინოლინი, 96, 97, 98, 99
 იზოქსაზოლი, 85, 86, 87
 იმიდაზოლი, 15, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 75, 76, 165, 168
 ინდიგო, 41, 146, 147, 148
 ინდოლი, 6, 10, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 148, 149, 151, 154
 ინდოფენონი, 40, 41
 ინდოქსილი, 146
 ინდუქციური, 57
 ინდუქციური ეფექტი, 104
 იოდანი-N-მეთილპირიდიუმი, 14
 იოდირება, 26
 იურევი, 21

პ

კალიუმის ნიტრატი, 47
 კალიუმის პერმანგანატი, 56, 58, 64, 83
 კალიუმის პიროლატი, 24
 კაპრონი, 36
 კარბაზოლი, 6, 150, 151
 კარბეთოქსინიტრენი, 17
 კარბენი, 17, 28, 145
 კარბონიზაციის რეაქცია, 64
 კარბონილური, 18, 29, 36, 75, 95, 122, 128, 132, 135, 141, 146, 147
 კარბონილური ნაერთები, 17
 კარბოქსილაზა, 74
 კარბოციკლური, 5, 6, 13, 18
 კეტონოლური, 14
 კლაიზენის კონდენსაცია, 159
 კობალტი, 42
 კომპლექსი, 14, 26, 34, 50, 62, 63, 142
 კროტონი, 91
 კუმარინი, 152, 158, 159, 160

ლ

ლანდერბერგის გადაჯგუფება, 14
 ლაქტამი, 12, 14, 171
 ლაქტიმი, 14, 171
 ლორწომჟავა, 23, 35
 ლუისის მჟავე, 14, 19, 44, 62

ა

მალეინანჰიდრიდი, 28, 35, 105, 131, 149
მალეინმჟავას იმიდი, 29
მალეინანჰიდრიდი, 37
მარილმჟავა, 22
მეზომერული, 13, 57, 76, 77, 86, 113
მეზომერული ეფექტი, 13, 68, 77, 104
მეთილგლიოქსალი, 45
მეთილირება, 30, 68, 156, 166, 167
მეთილციკლოპენტანი, 45
მეტაზიდი, 102
მეტალირების რეაქცია, 39, 64, 83, 145, 155, 157
მიერთების რეაქციები, 16, 17, 45, 62, 87
მოლეკულური გაღაჭვუფება, 19
მ-ფენილდიამინი, 100

ბ

ბაილონი, 36
ნატრიუმი, 24, 26, 28, 52, 88, 110, 111, 122, 123, 133, 138, 142, 143, 154, 168
ნატრიუმის ამიდი, 24
ნატრიუმის პიროლატი, 24
ნენიცესკუს მეთოდი, 141
ნეპრესოლი, 110
ნიკელი, 35, 40, 42, 56
ნიკოტინმჟავა, 51, 55, 56
ნიკოტინმჟავა ამიდი, 102
ნირვანოლი, 67
ნიტრენი, 17
ნიტრირება, 27, 33, 38, 47, 48, 53, 63, 68, 73, 77, 78, 87, 89, 94, 99, 106, 109, 114, 120, 126, 131, 138, 143, 148, 151, 153, 154, 156, 159, 162, 168
ნორსულფაზოლი, 75
ნუკლეოფილური, 13, 28, 32, 38, 39, 44, 46, 48, 58, 63, 80, 87, 89, 92, 93, 95, 106, 111, 113, 114, 119, 120, 121, 126, 130, 133, 134, 135, 136, 138, 144, 154, 156, 161, 168, 171

ო

ოზონოლიზი, 45
ორეთის მჟავა, 117
ოქსაზოლი, 11, 15, 57, 67, 68, 69, 70, 71, 85, 86, 87
ოქსაზოლიდინი, 70
ოქსეტანი, 8
ოქსირანი, 8, 9
ოქსოლანი, 9
ოქსოლი, 9

პ

პალ-კნორის მეთოდი, 22
პალადიუმი, 56
პენიცილინი, 74
პენტანი, 45
პენტოზა, 32
პერკინის მეთოდი, 158

პიკოლინი, 51
პიკოლინმჟავა, 55
პიპერაზინი, 123, 124
პიპერიდინი, 9, 45, 49, 56
პირაზინი, 104, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124
პირაზოლი, 12, 57, 75, 76, 77, 78, 79, 82, 83, 84, 85
პირაზოლინები, 12, 81, 82, 83
პირაზოლონ-5, 75
პირიდაზინი, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110
პირიდინი, 6, 9, 12, 27, 33, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 56, 60, 77, 85, 86, 87, 91, 93, 95, 96, 99, 102, 104, 112, 116, 119, 121, 126, 135, 136
პირიდინკარბონმჟავა, 54
პირიდინსულფოტრიოქსიდი, 27, 33, 39, 143
პირიდოლ[2,3-d]პირიმიდინი, 11
პირიდონიმი, 52
პირიმიდინი, 6, 9, 104, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 126, 165, 168
პიროლატები, 26
პიროლი, 6, 9, 11, 12, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 38, 39, 53, 57, 60, 61, 62, 68, 69, 77, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 150, 151, 166
პიროლიდინი, 9, 28, 30
პიროლიდონი, 31
პიროლიზი, 20, 153
პიროლინები, 12
პიროლინი, 9, 30
პიროლოლ[2,3-b]პირიდინი, 10
პიროლოლორნომჟავა, 32, 35
პირონი, 127
პლაზმოქინინი, 103
პოლარული, 17, 18, 19, 137
პრისკოლი, 66
პროლინი, 30, 31
პრომედოლი, 56
პური, 165, 166, 167, 168, 169, 172, 174

ჟ

ჟანგვა, 29

რ

რადიკალური ჩანაცვლება, 95
რადიკალური ჩანაცვლების რეაქცია, 48
რადიკალური ჩანაცვლების რეაქციები, 48, 156
რეიმერ-თიმანის რეაქცია, 27
რეპლენტი, 37
რეციკლიზაცია, 14, 15, 136
რობინსონ - გაბრიელის სინთეზი, 67

ს

სავალენტო ბმები, 19, 20
სავალენტო კუთხე, 13, 19
საღებრები, 5, 41, 71, 75, 82, 84, 85, 102
სანარო მეთოდი, 32

სელენი, 5
სილვანი, 37
სილიციუმი, 5
სინთეზური კაუჩუკი, 36, 51
სკრაუპის რეაქცია, 91
სტაბილურობა, 21
სულფათიაზოლი, 75
სულფენები, 17
სულფირება, 27, 33, 34, 38, 40, 53, 54, 63, 73, 77,
79, 87, 126, 143, 148, 159
სუქცინიმიდი, 30, 31

ტ

ტაუტომერია, 14, 22, 29, 36, 52, 54, 58, 62, 65, 69,
70, 80, 81, 83, 89, 108, 115, 122, 123, 135, 145,
146, 157, 170, 171, 172
ტეტრამეთილთიოფენი, 39
ტეტრაფენილპირაზინი, 118
ტეტრაჰალოგენპიროლი, 26
ტეტრაპიდროპირანი, 128
ტეტრაპიდროფურანი, 9
ტრიაზინი, 125
ტრიქლორპირიმიდინი, 112
ტუბაზიდი, 102
ტყვიის ტეტრააცეტატი, 48

ფ

ფთალმჟავა, 99
ფიშერის მეთოდი, 67
ფორმალდეჰიდი, 39, 59, 95, 112
ფოსფორი, 5, 72, 120
ფოტოლიზი, 90, 131
ფრიდელ - კრაფტსის რეაქცია, 48
ფტივაზიდი, 102
ფურანი, 6, 9, 10, 21, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37,
38, 39, 40, 53, 69, 85, 86, 87, 152, 154, 156, 157,
163
ფურფუროლი, 32, 35, 36, 37

ქ

ქვანახშირის კუპრი, 37
ქინალდინმჟავა, 95
ქინოლინ-2-კარბონმჟავა, 95
ქინოლინი, 6, 10, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97,
102, 116
ქლორანჰიდრიდი, 55
ქლორანი სულფურილი, 26
ქლორირება, 26, 106, 168
ქლორმეთილირება, 39

ქლორმერკურირების რეაქცია, 40
ქლოროფილი, 5
ქრომის ტრიოქსიდი, 56

შ

შარდმჟავა, 110, 165, 167, 171, 172, 173, 174
შიფის ფუძეები, 17

ჩ

ჩანაცვლების რეაქცია, 63
ჩიჩიბაბინი, 52
ჩიჩიბაბინის რეაქცია, 48, 95, 98, 126

ც

ციანინური საღებარი, 102
ციანწყალბადმჟავა, 42
ციანჰიდრინი, 67
ციკლის გაფართოება, 28
ციკლის გახსნა, 15, 50, 80, 87, 129
ციკლის გახსნის რეაქცია, 50
ციკლომერთების რეაქცია, 16, 17
ციკლოჰექსანი, 56
ცინქომერონის მჟავა, 99

ძ

ძმარმჟავა, 22, 28, 37, 48, 50, 101, 108, 160

ჭ

ჭიანჭველმჟავა, 100

ხ

ხრიზანილინი, 102

ჰ

ჰალოგენირება, 26, 33, 34, 38, 63, 73, 77, 79, 87,
106, 114, 131, 143, 148, 151, 162
ჰეტეროციკლური, 5
ჰექსანი, 45
ჰიდრაზინი, 104
ჰიდრაზინჰიდრატი, 75
ჰიდრირება, 28, 35, 45, 51, 70, 110, 112, 124, 131
ჰიდროქსიპირიდი, 7, 54
ჰომერანც-ფრიდის მეთოდი, 97
ჰოფმანის მეთოდი, 30, 51, 55