

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ნ. ღონღაძე, ლ.თალაგვაძე, ზ.გელიაშვილი,
ე. ელიზბარაშვილი, ფ. აფხაზაძე, ჯ.ჭირაძე

ორგანული სინთეზი

ნაწილი II



დამტკიცებულია დამხმარე
სახელმძღვანელოდ სტუ-ს
სარედაქციო-საგამომცემლო
საბჭოს მიერ

თბილისი
2005

განხილულია ორგანული ნაერთების ქალოგენირების, დი-აზოტირების, ეთერიფიკაციის, გრინიარის, აცილირების, ალკილირებისა და ნიტრირების რეაქციები.

დამხმარე სახელმძღვანელო განკუთვნილია ქიმიური ტექნოლოგიის დეპარტამენტის ქიმიის პროფილის (სპეციალობები: 250100, 251604, 0405, 250200, 250800, 250900, 251100, 251300, 270200, 270400, 250300, 251505, 270704, 2707, 250106, 250101, 250301) სტუდენტებისათვის.

იგი ასევე დახმარებას გაუწევს მაგისტრანტებს.

© გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2005

ISBN 99940-40-32-4 (სამივე ნაწილი)

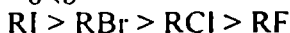
ISBN 99940-40-37-5 (მეორე ნაწილი)

1. ჰალოგენირება

ორგანული ნაერთის მოლეკულაში ჰალოგენის შეყვანას ჰალოგენირება ეწოდება.

ჰალოგენნაწარმები გამოირჩევა მაღალი რეაქციის-უნარიანობით, ადვილად ჩაინაცვლებიან მრავალი სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფით და შესაბამისად გარდაიქმნებიან ორგანულ ნაერთთა სხვადასხვა კლასებად. გარდა ამისა, ისინი წარმოადგენენ საუკეთესო გამხსნელებს. აქედან გამომდინარე, არ არსებობს ორგანულ ნაერთთა თითქმის არც ერთი კლასი, რომელთა სინთეზში ფართოდ არ გამოიყენებოდეს ჰალოგენ-ნაერთები, ამიტომ ორგანული სინთეზის ლაბორატორია იწყებს თავის შემოქმედებით არსებობას მხოლოდ მაშინ, როცა ქიმიკოსს აქვს ჰალოგენნაერთები.

ჰალოგენნაწარმების რეაქციისუნარიანობა იზრდება შემდეგი მწკრივის მიხედვით:



ჰალოგენნაერთებიდან დიდი გამოყენება აქვს ქლორ და ბრომ ნაწარმებს.

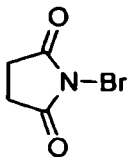
ალკილ- და არილბრომიდები ხასიათდებიან შესაბამის ქლორნაწარმებთან შედარებით მაღალი რეაქციისუნარიანობით, მაგრამ მათი გამოყენება წარმოებაში შეზღუდულია უფრო მაღალი ღირებულებით. იოდნაწარმები კი შედარებით ძნელად მიიღებიან და არამდგრადები არიან. ფტორნაწარმები ნაკლებად შესწავლილია და აქვთ სპეციფიკური გამოყენება.

ჰალოგენის შეყვანა მიმდინარეობს ჰალოგენირების სხვადასხვა რეაგენტის საშუალებით. ჰალოგენირების რეაგენტებია:

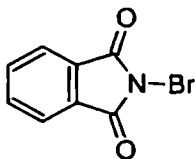
ჰალოგენები- Cl_2 , Br_2 , (ნაკლებად გამოიყენება I_2 , F_2);
იოდი და ბრომი წითელი ფოსფორის თანაობისას ($P+I_2$, $P+Br_2$);
ჰალოგენწყალბადმჟავები HCl , HBr (ნაკლებად გამოიყენება HF და HI).

დიდი გამოყენება აქვს ფოსფორის ჰალოგენნაწარმებს: სამ და ხუთქლორიან და შესაბამისად ბრომიან ფოსფორს PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5 ფოსფორმჟავას ქლორ და ბრომ ანჰიდრიდებს - $POCl_3$, $POBr_3$, ქლორიან და ბრომიან სულფურილს, SO_2Cl_2 , SO_2Br_2 (გოგირდის ჰალოგენანჰიდრიდები), ქლორიან

და ბრომიან თიონილს SOCl_2 , SOBr_2 (გოგირდოვანი მჟავას ქალოგენანჰიდრიდები); სპეციფიკური გამოყენება აქვს ჰიპოქალოგენმჟავებს HClO , HBrO , S_2Cl_2 , SiCl_4 -ს.



N-ბრომსუქცინიმიდი



N-ბრომფთალიმიდი

ბრომის შეყვანას (რბილ პირობებში) მოლეკულაში არსებული ფუნქციური ჯგუფების შენარჩუნებით აწარმოებენ N-ბრომსუქცინიმიდისა და N-ბრომფთალიმიდის გამოყენებით.

ორგანული სინთეზისათვის მნიშვნელოვანია C-Hal ბმის წარმოქმნა. ყველა პროცესი, რომელსაც C-Hal ბმის წარმოქმნამდე მივყავართ, შეიძლება დაიყოს ორ ძირითად

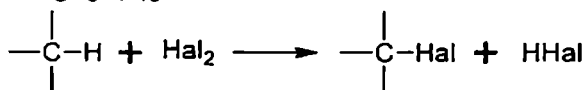
კლასად: პირდაპირ და არაპირდაპირ ქალოგენირების რეაქციებად.

პირდაპირი ქალოგენირების რეაქციებს მიეკუთვნება ორგანულ მოლეკულაში წყალბადის ქალოგენით ჩანაცვლება და ქალოგენის მიერთება ჯერად ბმასთან ($>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$). გარდა ამისა, ქალოგენის შეყვანა შეიძლება სხვა ფუნქციური ჯგუფების ჩანაცვლებით. მაგ. ჰიდროქსილის ჯგუფისა - სპირტებში. ეს არის არაპირდაპირი ქალოგენირება. ორივე შემთხვევაში წარმოიქმნება ნახშირწყალბადების ქალოგენ-წარმოებულები. დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ქალოგენის შეყვანას კარბოქსილის, ამინო, ამიდურ, სულფო და სხვა ფუნქციურ ჯგუფებში, რაც ზრდის ამ ჯგუფების რეაქციისუნარიანობას.

1.1. აციკლური ნაერთების კალოგენირება

1.1.1. ალკანების კალოგენირება

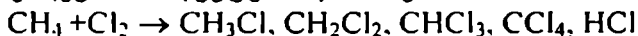
ნაჯერი ნახშირწყალბადების კალოგენირება ძირითადად პირდაპირი გზით, ე.ი. თავისუფალი კალოგენის მოქმედებით ხორციელდება:



რეაქციებში წყალბადის ჩანაცვლების უნარის მიხედვით კალოგენები ასე განლაგდებიან $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$.

ნაჯერი ნახშირწყალბადების პირდაპირი კალოგენირების რეაქციიდან ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს ქლორირების რეაქციას. ნახშირწყალბადების ქლორირებისას წარმოიქმნება კალოგენწარმოებულების ნარევი.

უმარტივესი ალკანის-მეთანის ქლორირება მიმდინარეობს შემდეგი პროდუქტების წარმოქმნით:



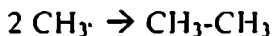
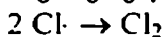
ალკანებში მასის ზრდასთან ერთად ნარევში იზრდება კალოგენწარმოებულების რაოდენობა.

ალკანების კალოგენირების რეაქცია საფუძვლიანადაა შესწავლილი და დადგენილია მისი რადიკალურ-ჯაჭვური მექანიზმი.

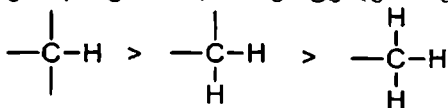
კალოგენის რადიკალის ინიცირება ხდება სითბური ან სხივური ენერგიის მოქმედებით ან ორგანული პეროქსიდების $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ დამატებით, რომელთაც უნარი აქვთ ადვილად წარმოქმნან თავისუფალი რადიკალები:

1. $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$ ჯაჭვის ინიცირება
2. $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$ ჯაჭვის გაგრძელება
3. $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$
4. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ და ა.შ. CCl_4 -ის წარმოქმნამდე

აღსანიშნავია, რომ ქლორირების პროცესის მსვლელობისათვის აუცილებელია დასხივება მუდმივად (ე.ი. განუწყვეტელი დასხივებით ან გაცხელებით). ვინაიდან ზემოაღნიშნული რეაქციების გარდა, დიდი სისწრაფით მიმდინარეობენ ე.წ. ჯაჭვის გაწყვეტის შემდეგი რეაქციები:



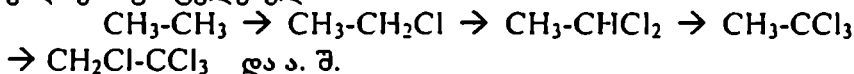
აღკანების ქლორირებისას ზომიერი ტემპერატურის პირობებში წყალბადატომების ჩანაცვლება ქლორით ნახშირბადატომის ბუნებიდან გამომდინარე იცვლება შემდეგნაირად:



მესამეული მეორეული პირველადი

ტემპერატურის გაზრდით ეს სხვადასხვაობა მცირდება, ხოლო 600 °C-ზე ჩანაცვლება ხდება ერთნაირი სიჩქარით.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ატომების ურთიერთ-გავლენის გამო ქლორით ერთნაირად ჩანაცვლებული ნახშირბადის ატომი უფრო აქტიურად ჩანაცვლებს ქლორის მეორე ატომს, ვიდრე ჩაუნაცვლებელი:



აღკანების ბრომირება მიმდინარეობს ნელა, მაგრამ შერჩევითად. პოლიბრომიდების წარმოქმნა მხოლოდ მცირე რაოდენობით ხდება. იოდი ნაჯერ ნახშირწყალბადებთან არ ურთიერთქმედებს. ოთახის ტემპერატურაზე ფთორის ურთიერთქმედება აღკანებთან მიმდინარეობს ძლიერ ენერგიულად და შეიძლება აფეთქება გამოიწვიოს. ფთორირებას თან ახლავს არა მარტო წყალბადატომების ჩანაცვლება არამედ ნახშირწყალბადის ჯაჭვის კრეკინგი. ე.ი. ადგილი აქვს დესტრუქციულ ფთორირებას. ეს გამოწვეულია ფთორირების რეაქციის თბური ეფექტის მაღალი მნიშვნელობით, რომელიც ტოლია 103 კკალ-ის, ქლორირების მსგავსი რეაქციის დროს გამოიყოფა 23 კკალ, C-C ბმის დისოციაციის სითბო კი 58,6 კკალ-ს უდრის.

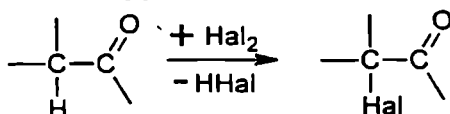
დესტრუქციული მოქმედება შეიძლება შემცირებული იქნეს შემდეგი მეთოდებით:

- ფთორის განზავებით აზოტით ან ნახშირორჟანგით;
- რეაქციის ჩატარებით გამხსნელში (ფთორნახშირბადები).

1.2. ალდეჰიდებისა და კეტონების, მჟავების, ეთერების პირდაპირი ჰალოგენირება

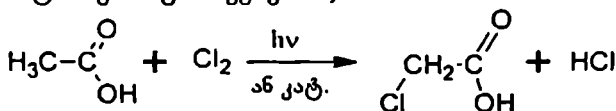
ალკილებთან დაკავშირებული ფუნქციური ჯგუფების ბუნებას დიდი გავლენა აქვს რეაქციის მსვლელობაზე და მიმართულებაზე.

ალდეჰიდებში და კეტონებში კარბონილის ჯგუფი (ძლიერი ელექტროფილი) ხელს უწყობს α -მდებარეობაში წყალბადატომების ჩანაცვლებას.



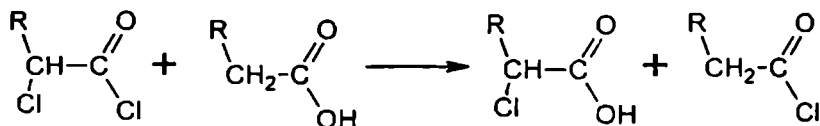
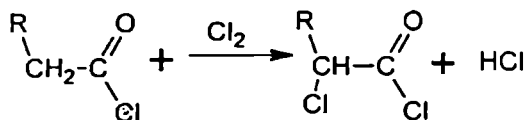
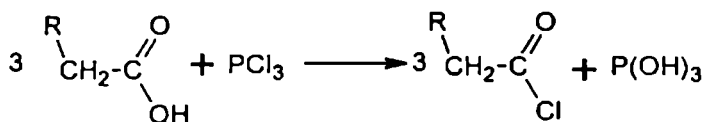
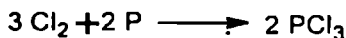
რეაქციის პირობებზე დამოკიდებულებით შეიძლება მიღებულ იქნას მონო-, დი-, ტრი ან პოლიჰალოგენნაწარმები.

კარბონმჟავებში ალკილის ჯგუფის ჰალოგენირება მიმდინარეობს შედარებით რთულ პირობებში (დასხივების ან კატალიზატორების გამოყენებით):



ძმარმჟავას პომოლოგებში α -მდებარეობაში მყოფი წყალბადატომის ჩანაცვლებისათვის გამოიყენება შემდეგი კატალიზატორები: ფოსფორი, იოდი, გოგირდი და სხვ. ეს კატალიზატორები (მაგ. ფოსფორი) ქლორთან წარმოქმნის სამქლორიან ფოსფორს, რომელსაც კარბოქსილის ჯგუფი დრო-

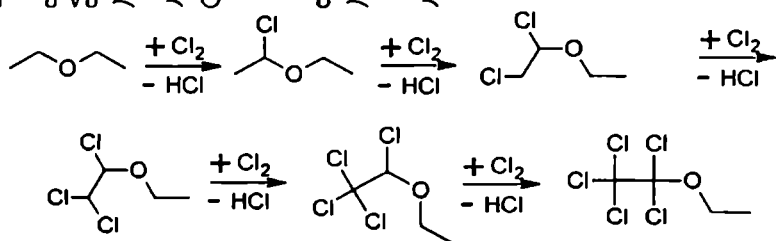
ებით გადაჰყავს ჰალოგენანჰიდრიდში. კარბონილის ჯგუფი კი შედარებით ააქტიურებს α - მდებარეობას.



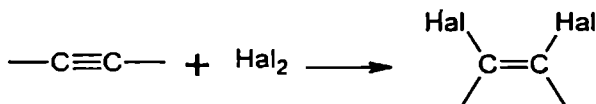
და ა.შ.

კარბონმჟავების ქლორირებისას შესაძლებელია აგრეთვე წარმოიქმნას β -ნაწარმებიც თანაური პროდუქტების სახით.

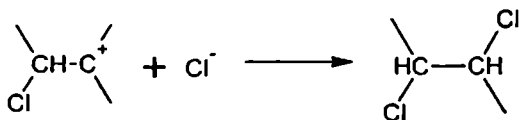
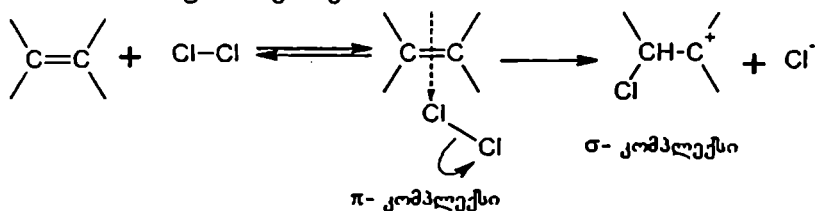
მარტივი ეთერების ჰალოგენირება საფეხურებრივად მიმდინარეობს. ოთახის ტემპერატურაზე ჰალოგენირებისას ჯერ ჩანაცვლდება ჟანგბადის მიმართ α -მდებარეობაში მყოფი ერთი წყალბადატომი, შემდეგ თანდათანობით β -მდებარეობაში ყველა წყალბადატომი და ბოლოს α -მდებარეობაში მყოფი მეორე წყალბადატომი. მაგალითად:



1.3. კალოგენის მიერთება π გმასთან

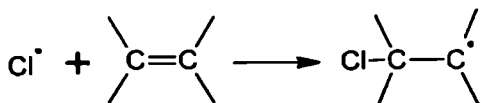
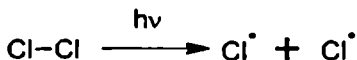
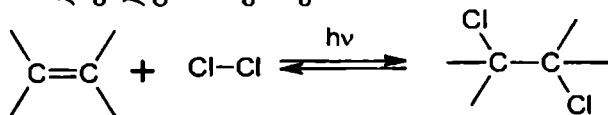
$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \text{Hal}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Hal} \quad \text{Hal} \\ | \quad | \\ \text{CH}-\text{HC} \\ | \quad | \end{array}$$


1. იონური მიერთება



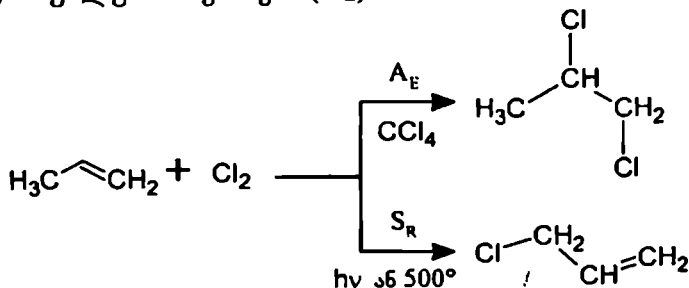
სადაც ε ელექტროფილური რეაგენტია (გამხსნელი ან კატალიზატორი $AlCl_3$, BF_3 და სხვა), რომელიც იწვევს Cl_2 მოლეკულის პოლარიზებას, ჰალოგენის ელექტროფილური მიერთებისას ხდება ტრანს- მიერთება.

2. რადიკალური მიერთება

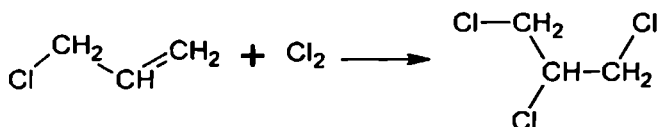
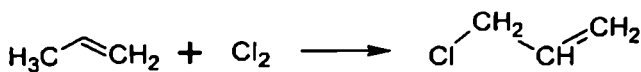


და ა.შ. რეაქცია ჯაჭვურად მიმდინარეობს.

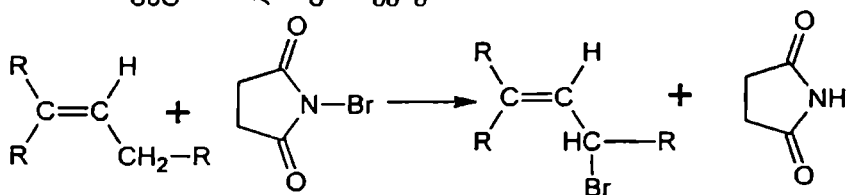
უნდა აღინიშნოს, რომ ალკენების ჰალოგენირებისას რეაქციის მიმართულება და შესაბამისად წარმოქმნილი პროდუქტის ბუნება დიდადაა დამოკიდებული რეაქციის პირობებზე. ასე მაგალითად, პროპენის ქლორირებისას სხვადასხვა პირობებში მიმდინარეობს რადიკალური ჩანაცვლება (S_R) ან ელექტროფილური მიერთება (A_E).



S_R რეაქციის შესვლელობის დროს ორმაგი ბმა რჩება უცვლელი. ეს რეაქცია 1,2,3-ტრიქლორპროპანის სამრეწველო მიღების რეაქციის პირველი საფეხურია.



ბრომირების რეაქციის დროს ორმაგი ბმის შენარჩუნებით რეაქცია უფრო რბილ პირობებში მიმდინარეობს N-ბრომსუქცინიმიდის გამოყენებით.



რეაქცია მიმდინარეობს კრისტალური N-ბრომსუქცინიმიდის ზედაპირზე რადიკალურ-ჯაჭვური მექანიზმით.

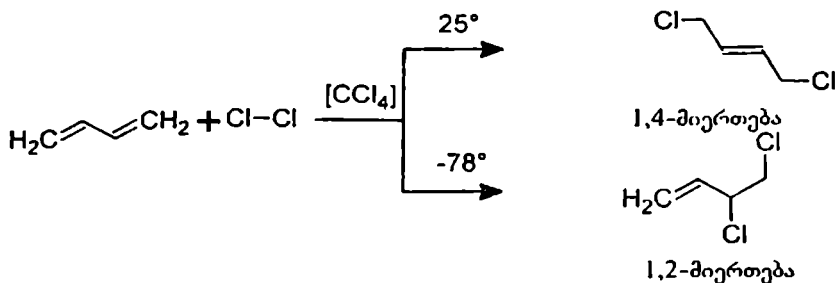
რატომ არ ღებულობენ 1,2,3-ტრიქლორპროპანს პროპანის პირდაპირი ქლორირებით?

რატომაა, რომ 1,2,3 ტრიქლორპროპანის მიღების რეაქციის პირველ საფეხურს წარმოადგენს S_R რეაქცია და არა A_E ?

შსგავსად მიმდინარეობს ეთილენის რადიკალური ქლორირება ($400-600^\circ\text{C}$), რომლის შედეგადაც მიიღება ვინილქლორიდი.

დაწერეთ შესაბამისი რეაქციის განტოლება.

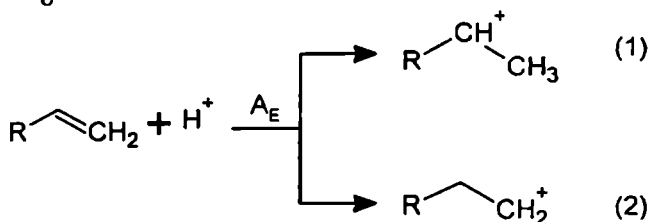
შეუღლებული დიენების ჰალოგენირებას მივყავართ იზომერული დიჰალოგენიდების წარმოქმნამდე:



1.4. ჰალოგენწყალბადის მიერთება უჯერ ბმასთან

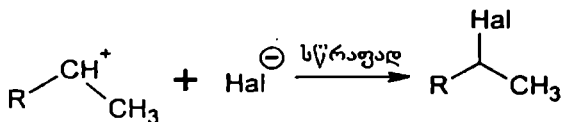
ჰალოგენწყალბადის მიერთება უჯერ ბმასთან ძირითადად მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესით, ე.ი. წყალბადი უერთდება მეტად ჰიდრირებულ ნახშირბადატომს. მიერთება მიმდინარეობს უფრო სწრაფად, როცა წარმოიქმნება

მესამეული ჰალოგენალკილი. ეს რეაქცია მიეკუთვნება ელექტროფილური მიერთების რეაქციებს და 2 სტადიად მიმდინარეობს:

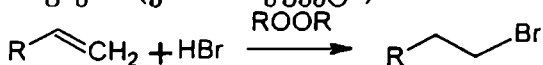


ორი შუალედური კარბოკატიონიდან უფრო მაღალი მდგრადობით ხასიათდება (1), რადგან დადებითად დამუხტულ ნახშირბადატომთან დაკავშირებული ალკილური ჯგუფების რიცხვის ზრდასთან ერთად იზრდება დადებითი მუხტის დელოკალიზაცია და შესაბამისად კარბოკატიონის მდგრადობა.

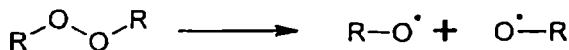
მეორე საფეხურზე მიმდინარეობს უარყოფითად დამუხტული ჰალოგენის მიერთება კარბოკატიონთან



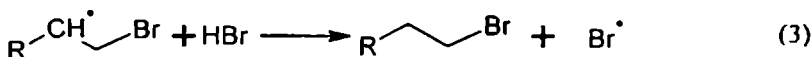
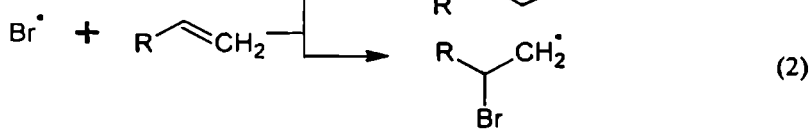
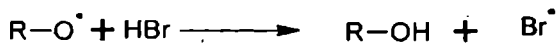
მსგავსად მიმდინარეობს ბრომწყალბადის მიერთება უქანგბადო არეში. ჟანგბადის არეში კი წარმოიქმნება პეროქსიდები, რომლებიც ცვლიან რეაქციის მექანიზმს და საბოლოო პროდუქტის ბუნებას (კარაშის ეფექტი).



პროცესის ასეთი ანომალია შეიძლება აიხსნას რეაქციის რადიკალური მექანიზმით, რომელიც აგრეთვე 2 სტადიად მიმდინარეობს:

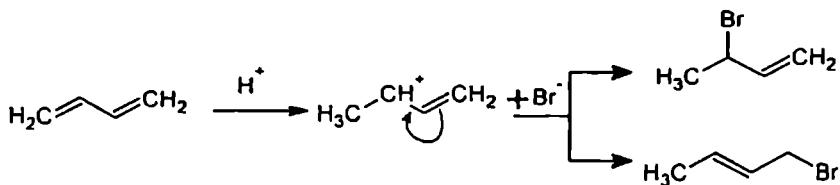


ინიციტირება

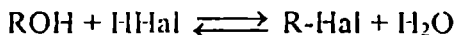


აღნიშნული რეაქციის დროს წარმოიქმნება მდგრადი რადიკალი.

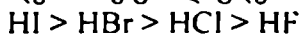
შეუღლებული დიენების ჰალოგენწყალბადთან ურთიერთქმედების დროს წარმოიქმნება იზომერული უჯერი ჰალოგენწარმოებულები:



სპირტებთან ჰალოგენწყალბადმუცავების ურთიერთქმედების რეაქცია შეიძლება გამოისახოს ტოლობით:

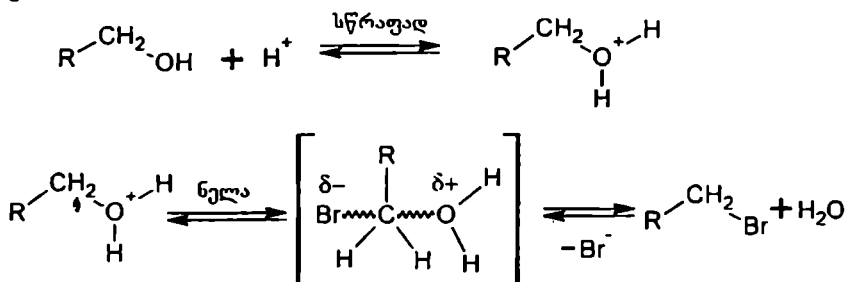


რეაქცია შექცევადია. ამიტომ იყენებენ კონცენტრირებულ ჰალოგენწყალბადმუცავებს ან სპირტს აჯერებენ მშრალი ჰალოგენწყალბადით, რეაქციისუნარიანობის მიხედვით ჰალოგენწყალბადები ასე განლაგდებიან:



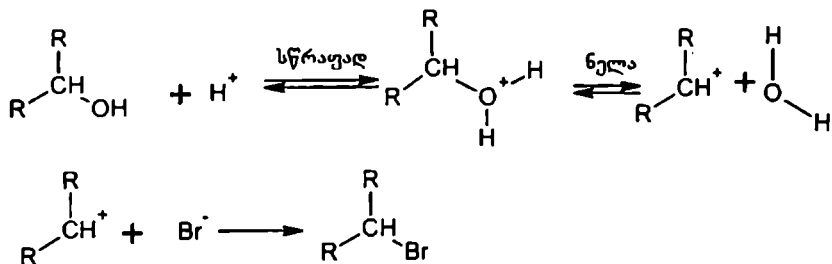
რეაქციის სიჩქარე მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული სპირტის აღნაგობაზე. ჰიდროქსილის ჩანაცვლება ყველაზე ადვილად მიმდინარეობს მესამეულ სპირტებში ($\text{R}_3\text{C-OH}$), შემდეგ - მეორეულ (R_2CHOH) და ძნელად პირველადში ($\text{R-CH}_2\text{-OH}$).

პირველად სპირტებთან რეაქცია მიმდინარეობს $\text{S}_{\text{N}}2$ მექანიზმით:



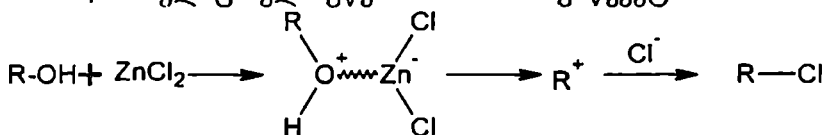
სადაც R- პირველადი ალკილ რადიკალია.

მეორეული და მესამეული სპირტები ამ პირობებში რეაგირებენ $\text{S}_{\text{N}}1$ მექანიზმით.



ნორმალური სპირტების მასის ზრდასთან ერთად მცირდება ჩანაცვლების რეაქციის სიჩქარე და მაღალმოლეკულური პალოგენალკილების მიღებისათვის საჭიროა უფრო ხანგრძლივი გაცხელება (ოქტადეკანოლის $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ შემთხვევაში დრო შეადგენს $\tau=24-30$ სთ).

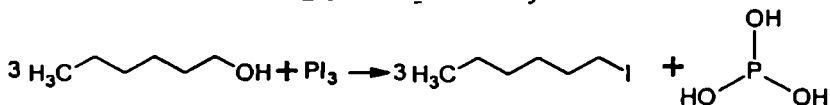
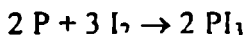
ზოგიერთ შემთხვევაში რეაქციის დაჩქარებისათვის იყენებენ უწყლო თუთიის ქლორიდს $-\text{ZnCl}_2$ კატალიზატორის სახით, რომელიც ხელს უწყობს $\text{C}-\text{O}$ ბმის გაწყვეტას.



ჰიდროქსილის ჯგუფის ჩანაცვლება ხშირად მიმდინარეობს ფოსფორის პალოგენიდების გამოყენებით. რეაქცია არ არის შექცევადი.

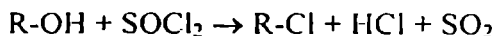


აგრეთვე იყენებენ ფოსფორისა და პალოგენის ნარევს. ალკანიოდიდებს ძირითადად ღებულობენ ასეთი ნარევის ($\text{P}+\text{I}_2$) გამოყენებით.



ასევე მოსახერხებელია ქლორიანი ან ბრომიანი თიონილის გამოყენება პალოგენალკილების მისაღებად, რადგან ძი-

რითად პროდუქტთან ერთად წარმოიქმნება აირადი ნივთიერებები:

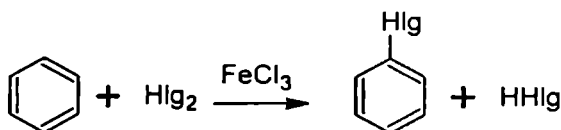


აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს სწრაფად და მაღალი გამოსავლიანობით.

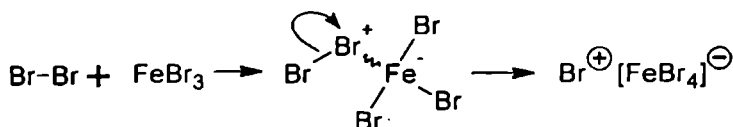
1.5. არომატული ნახშირწყალბადების. ჰალოგენირება

არომატული ნახშირწყალბადების ჰალოგენირების დროს ჰალოგენის ატომი შეიძლება ჩანაცვლდეს ბირთვში ან გვერდით ჯაჭვში.

არომატული ნაერთების ჰალოგენირება (Cl_2 , Br_2) ბირთვში ძირითადად ხორციელდება თხევად ფაზაში ოთახის ტემპერატურაზე ან გაცივებით. კატალიზატორად გამოყენებულია ლუისის მჟავები ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ და სხვა).

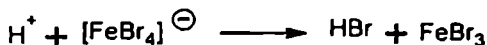
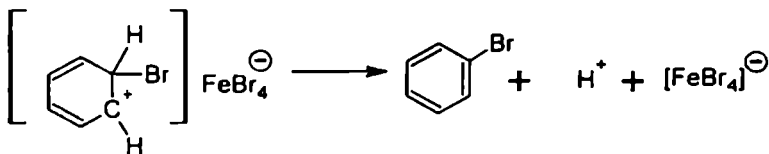


ეს რეაქცია არომატულ ბირთვში ჩანაცვლების ელექტროფილური რეაქციის ტიპური მაგალითია. კატალიზატორის როლი მდგომარეობს ჰალოგენის კატიონის (ელექტროფილური ნაწილაკის) ფორმირებაში. ელექტროფილი შეიძლება იყოს Br^+ კატიონი ან პოლარიზებული Br_2 -ის მოლეკულა.



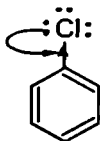
c1ccccc1 + Br2 $\xrightleftharpoons{\text{FeBr}_3}$ c1ccccc1[Br+].[Br-] $\xrightarrow{\text{ნულა}}$ [c+]1ccccc1Br + [FeBr4-]

π -კომპლექსი σ -კომპლექსი



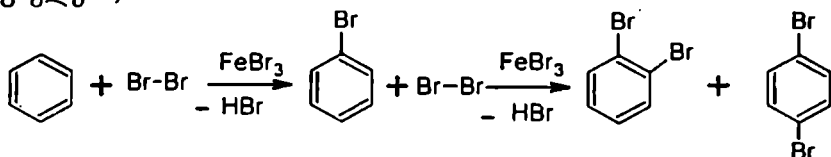
წარმოქმნილი σ -კომპლექსი არ ხასიათდება არომატულობით, რადგან π -ელექტრონი დელოკალიზებულია 5 ნახშირბადატომზე, ხოლო მეექვსე ნახშირბადატომი გადადის ნაჯერ მდგომარეობაში (sp^3 -ჰიბრიდიზაცია), მეორე სტადიაზე σ -კომპლექსი ფუძის ($[FeBr_4]^-$) მოქმედებით იწყვეტს პროტონს და კვლავ გადადის არომატულ ნაერთში. სტაბილიზაციის ენერგია ხელს უწყობს რეაქციის ამ მიმართულებით წარმართვას და არა მიერთების პროდუქტების წარმოქმნას.

უნდა აღინიშნოს, რომ ქალოგენების კერძოდ Cl_2 -ის მოქმედება ბირთვზე შეიძლება განხილულ იქნას როგორც ერთდროულად პირველი და მეორე რიგის ჩამნაცვლებების მოქმედება:

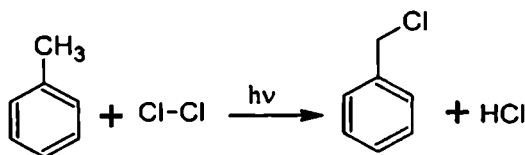


ამ შემთხვევაში ინდუქციური ეფექტი ფარავს მეზომერულ ეფექტს და ბენზოლის ბირთვის ყველა ნახშირბად-

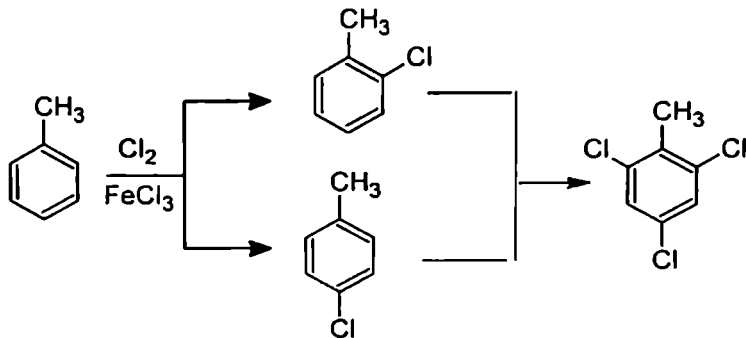
ატომი ნაწილობრივ დადებითად იმუხტება, რის გამოც მისი რეაქციისუნარიანობა SE რეაქციაში ყველა ჩამნაცვლებლის მიმართ შემცირებულია (ტიპიური მეორე რიგის ჩამნაცვლებლის გავლენა), ამავ დროს მეზომერული ეფექტის არსებობის გამო ნაკლებად დადებითად დამუხტული არის ჰალოგენის მიმართ ორთო- და პარა- ნახშირბადატომი. ამასთან დაკავშირებით შემდეგი ჩამნაცვლებელი შედის ორთო- და პარა მდებარეობაში (ტიპიური პირველი რიგის ჩამნაცვლებლების გავლენა).



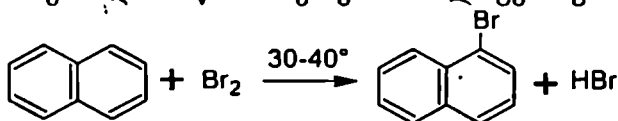
ბენზოლის ჰომოლოგების ჰალოგენირებისას სინათლეზე და მაღალ ტემპერატურაზე ხდება წყალბადის ჩანაცვლება გვერდით ჯაჭვში (რადიკალურ-ჯაჭვური მაქანიზმი):



ხოლო ლუისის მჟავების თანაობისას ჰალოგენირების დროს ჰალოგენირება ხდება ბირთვში:



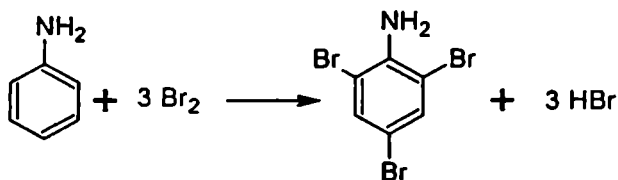
ნაფთალინის ჰალოგენირება ბენზოლთან შედარებით რბილ პირობებში მიმდინარეობს, კატალიზატორის გარეშე ჰალოგენირების დროს წარმოიქმნება α -ჰალოგენნაფთალინი.



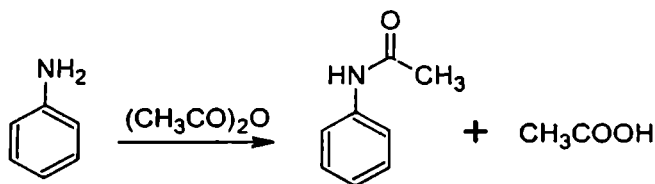
ჰალოგენის შემდგომი მოქმედებისას წარმოიქმნება ნარევი დი- და პოლიჰალოგენიდებისა (1,4-; 1,5-; 1,8- და ა.შ.), მაღალ ტემპერატურაზე (500 °C) ჰალოგენირების დროს წარმოიქმნება α - და β -ჰალოგენჩანაცვლებული ნაფთალინი. დაწერეთ შესაბამისი რეაქციები.

1.6. ფუნქციური ჯგუფებით ჩანაცვლებული არომატული ბირთვის ჰალოგენირება

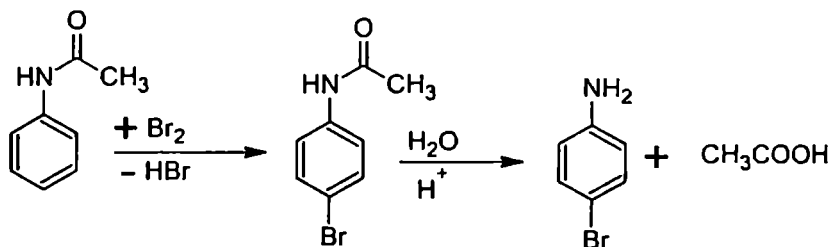
პირველი რიგის ჩამნაცვლებლები (NH_2 , OH და სხვა) აძლიერებენ არომატული ბირთვის რეაქტიურობას, ამიტომ ასეთი ნაერთების ჰალოგენირება შეიძლება განხორციელდეს კატალიზატორის გარეშე და ბირთვში ერთდროულად ნაცვლდება ჰალოგენის სამი ატომი 2,4,6 მდებარეობაში.



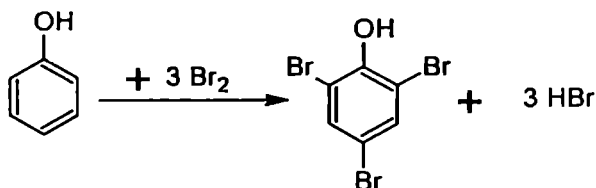
იმისათვის, რომ წარმოიქმნას მონობრომანილინი, აუცილებელია ამინოჯგუფის გადაყვანა ნაკლებად აქტიურ აცილამინის ჯგუფში ($-\text{NHCOCH}_3$), რომელიც აგრეთვე პირველი რიგის ჩამნაცვლებელს წარმოადგენს.



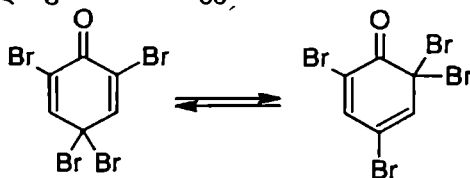
წარმოქმნილი აცეტანილიდის ბრომირებისას (ძმარმეა-ვაში) მიიღება პ-ბრომა(ცე)ტანილიდი, ხოლო ამ უკანასკნელის ჰიდროლიზით მჟავა არეში მიიღება პ-ბრომანილინი:



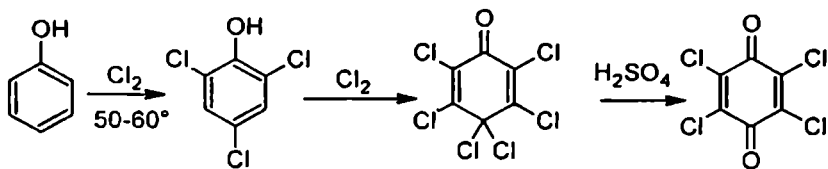
ფენოლის წყალხსნარზე ბრომიანი წყლის მოქმედებით წარმოიქმნება 2,4,6-ტრიბრომფენოლი:



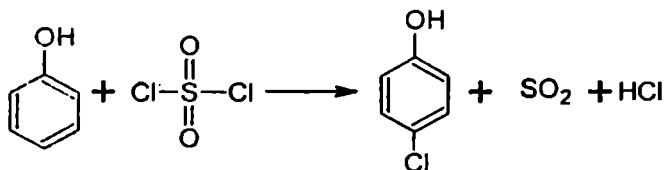
ხოლო ბრომიანი წყლის სიჭარბისას წარმოიქმნება ე.წ. „ტრიბრომფენოლ ბრომიდის“ თეთრი ნალექი - ორი ტაუტომერული ფორმის ნარევის სახით.



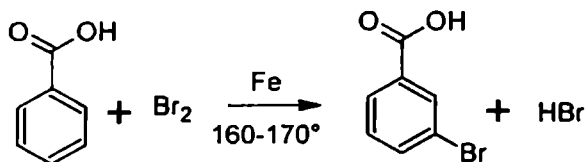
ფენოლის ქლორირებით ჯერ მიიღება 2,4,6-ტრიქლორ-ფენოლი ($50-60^{\circ}\text{C}$), ხოლო შემდგომი ქლორირებით ტეტრა-ქლორ-პ-ბენზოქინონი (ქლორალი)



ფენოლისა და მისი პოლიმერების მონოჰალოგენირება მიმდინარეობს ქლორიანი სულფურილის გამოყენებით:

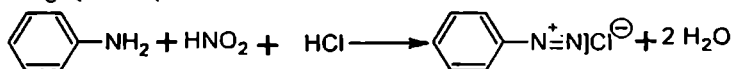


მეორე რიგის ჩამნაცვლებლები (NO_2 , COOH , CHO , SO_3H და სხვა) ასუსტებენ ბირთვის რეაქციისუნარიანობას, ამიტომ ასეთი ნაერთების ჰალოგენირება მიმდინარეობს მაღალ ტემპერატურაზე კატალიზატორის თანაობისას, ჰალოგენატორში ჩანაცვლება მეტა- მდებარეობაში:

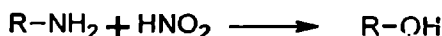


2. დიაზოტირების რეაქცია

პ. გრისის მიერ (1858 წ.) აღმოჩენილი იქნა, რომ პირველადი არომატული ამინები $0-5^{\circ}\text{C}$ -ზე ურთიერქმედებდნენ თავისუფალ აზოტოვანმჟავასთან ძლიერი მინერალური მჟავების თანაობისას და წარმოქმნიდნენ დიაზონიუმის მარილებს. მაგალითად, ანილის ურთიერქმედებით აზოტოვან მჟავასთან მარილმჟავის თანაობისას წარმოიქმნება ფენილდიაზონიუმის ქლორიდი:



ნაჯერი პირველადი ამინების ურთიერთქმედებისას აზოტოვან მჟავასთან ანალოგიურ პირობებში კი რეაქცია მიმდინარეობს სულ სხვა მიმართულებით. კერძოდ, ამ დროს წარმოიქმნება არა დიაზონიუმის მარილები, არამედ სპირტები.

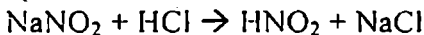


შემდგომში შემუშავებული იქნა არაარომატული დიაზო ნაერთების მიღების პრეპარატული მეთოდი, მაგრამ არომატული და არაარომატული დიაზონერტები იმდენად ძლიერ განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან აღნაგობით, ფიზიკური და ქიმიური თვისებებით, რომ მიზანშეწონილია მათი ცალ-ცალკე, ერთმანეთისაგან დამოკიდებლად განხილვა. ამასთანავე, უნდა აღინიშნოს, რომ პრაქტიკაში უფრო მნიშვნელოვანია არომატული დიაზონაერთები, და როგორც წესი დიაზოტირების რეაქციის მცნებაში უპირველესად განიხილება არომატული ამინების ურთიერთქმედება აზოტოვან მჟავასთან.

2.1. არომატული დიაზონერტები

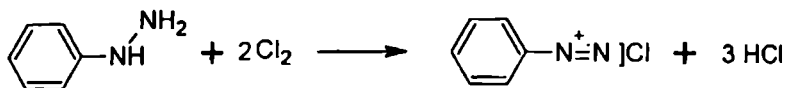
დღეისათვის არომატული დიაზონერტების მიღების რამოდენიმე მეთოდი არსებობს.

1. დიაზონერტების მიღების კლასიკურ (პ. გრისის) მეთოდს წარმოადგენს პირველადი არომატული ამინის ურთიერქმედება თავისუფალ აზოტოვან მჟავასთან $0-5^{\circ}\text{C}$ -ზე მინერალური მჟავების თანაობისას. ვინაიდან აზოტოვანი მჟავა უმდგრადი ნაერთია და ბუნებაში არ არსებობს, მას იღებენ უშუალოდ დიაზოტირების რეაქციის დროს ნატრიუმის ნიტრიტზე მინერალური მჟავის (ძირითადად მარილმჟავის) ურთიერქმედებით. ამასთანავე, მინერალური მჟავა აიღება $2.5-3$ მოლი თანაფარდობით.

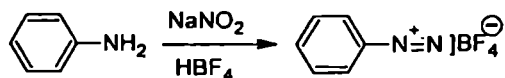
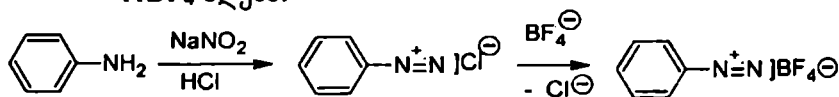


2. თუ პირველადი ამინის მოლეკულა მოიცავს ძლიერ ელექტრონოაქცეპტორულ ჩამნაცვლებლებს, მაშინ მისი ფუძე თვისებები შედარებით შემცირებული იქნება. შედეგად ასეთი ამინების მარილები ადვილად განიცდიან ჰიდროლიზს და შესაბამისად მათი დიაზოტირების რეაქციის წარმართვა წყლის (მარილმჟავის გამოყენებისას) არეში შეუძლებელი ხდება. ამიტომ ამ დროს მადიაზოტირებელ სისტემად იყენებენ წინაწარ მომზადებულ ნიტროზილ გოგირდმჟავას ან ამინს ხსნიან კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში და ნატრიუმის ნიტრიტს ამატებენ მყარი სახით.
3. დიაზონიუმის მარილები, განსაკუთრებით ქლორიდები, ხშირ შემთხვევაში უმდგრადების არიან და ამასთანავე ხასიათდებიან წყლის არეში კარგი ხსნადობით. ამის გამო მათი გამოყოფა ინდივიდუალური სახით ზემოთაღწერილი სარეაქციო სისტემებიდან არ ხერხდება. მათი ინდივიდუალური სახით გამოყოფის მიზნით დიაზოტირების რეაქცია შესაძლებელია ჩატარდეს ძმარმჟავის არეში მადიაზოტირებელ სისტემად ამილნიტრიტის გამოყენებით. ეს უკანასკნელი მიიღება ი-ამილის სპირტის ურთიერქმედებით აზოტოვან მჟავასთან. დიაზონიუმის მარილის გამობოჟა ძმარმჟავის ხსნარიდან წარმოებს ეთერით გამოლექვით.

4. მყარი სახით დიაზონიუმის მარილების მიღების უკიდურეს მეთოდს წარმოადგენს ფენილჰიდრაზინების სპირტ ხსნარების ურთიერქმედება ქლორთან -80°C -ზე.



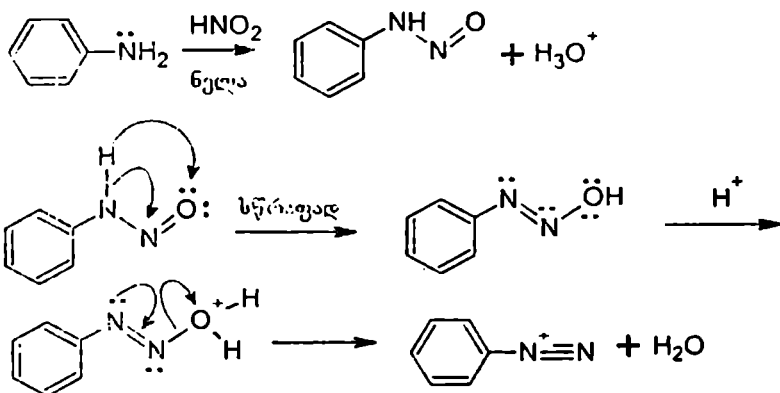
5. დიაზონაერთების ინდივიდუალური სახით გამოყოფის ყველაზე პრაქტიკულ და ხელსაყრელ მეთოდს წარმოადგენს მათი მიღება დიაზონიუმის ტეტრაფთორბორატებისა და ჰექსაფთორფოსფატების სახით. ეს უკანასკნელი მარილები წინააღიწინის იონის გაკლენის გამო ხასიათდებიან ძლიერ შეზღუდული ხსნადობით წყალში, რაც მათი გამოყოფის საშუალებას იძლევა. აღნიშნული მეთოდის პრაქტიკულობაზე მიუთითებს ის ფაქტი, რომ დიაზონიუმის ტეტრაფთორბორატების მიღება შესძლებელია როგორც დიაზონიუმის ქლორიდების იონმიმოცვლით BF_4^- -თან (გრისის მეთოდით მიღებულ დიაზომარილის ხსნარში NaBF_4 , NH_4BF_4 , HBF_4 და სხვა შეტანა), ისე მადიაზოტირებელ სისტემად $\text{NaBH}_4 + \text{HBF}_4$ აღება.



რეაქციის მექანიზმი.

რეაქციის მექანიზმის შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ რეაქციის პირველ საფეხურს წარმოადგენს N-ნიტროზირება, და ადგილი აქვს N-ნიტროზოზამინის წარმოქმნას. ეს საფეხური შედარებით ნელა მიმდინარეობს და ამდენად იგი წარმოადგენს

რეაქციის მაღლიმიტირებელ სტადიას. რეაქციის შემდეგი საფეხურების წარმართვა კი განპირობებულია N-ნიტროზოამინში აზოტის ატომზე წყალბადის ატომის არსებობით: მჟავა არეში ადგილი აქვს N-ნიტროზოამინის ტაუტომერიზაციას. კერძოდ, პროტონი განიცდის მიგრაციას ჟანგბადის ატომზე და წარმოიქმნება აზოქიდროქსინაერთი. ამ უკანასკნელის პროტონირება ხელს უწყობს დეჰიდრატაციის რეაქციას და შესაბამისად დიაზინიუმის კატიონის ფორმირებას.



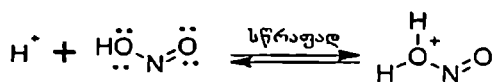
აზოქსონიუმკატიონი



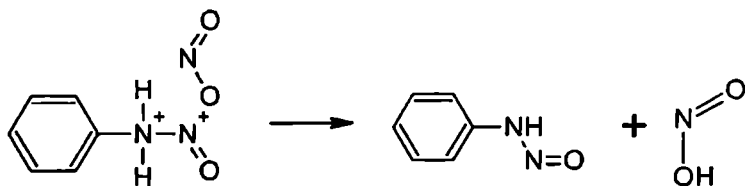
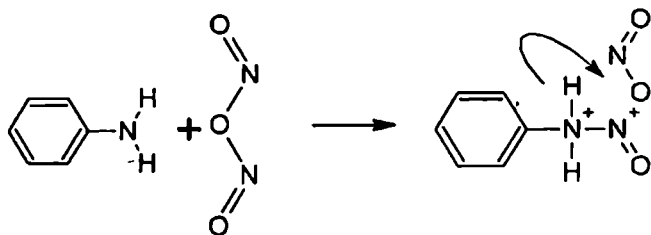
მეორეული ამინების ურთიერთქმედება აზოტოვან მჟავასთან მიმდინარეობს ანალოგიურად და მუხრუჭდება N-ნიტროზოამინის წარმოქმნაზე. ახსენით მიზეზი?

რეაქციის კინეტიკური შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ რეაქციის მექანიზმი დამოკიდებულია სარეაქციო სისტემის მჟავიანობაზე. ამასთანავე, დადგენილი იქნა, რომ პირველად არომატულ ამინთან ურთიერთქმედებს არა თვით აზოტოვანი მჟავა, არამედ სარეაქციო არის pH-ის შესაბამისად წარმოქმნილი აქტიური ნაწილაკი.

ძლიერ მჟავა არეში აზოტოვანი მჟავა განიცდის პროტონირებას და წარმოქმნილი აქტიური კატიონი იწყებს შეტევას ამინზე:

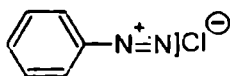


ნეიტრალურ და სუსტ მჟავა არეში აქტიურ ნაწილაკს წარმოადგენს აზოტის ტრიოქსიდი, რომელიც აზოტოვანი მჟავის ორი მოლეკულის ურთიერთქმედებით მიიღება:



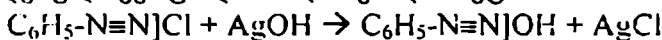
დიაზონაერთების ფორმები. დიაზონიუმის მარილი წარმოადგენენ ძლიერი ფუძის მარილს, რომელიც შესაძლებე-

ლია მეოთხეული ამონიუმის მარილის ანალოგად ჩაითვალოს. მათი დასახელება (დაბოლოება „ონიუმი“) აქედან მომდინარეობს. დიაზონიუმის მარილში ითვლება, რომ აზოტის ატომებს შორის არის სამმაგაგი ბმა და მუხტი ლოკალიზებულია β-აზოტის ატომზე (ფენილის რადიკალთან ახლოს მდებარე აზოტის ატომი).



ფენილდიაზონიუმის
ქლორიდი

ფენილდიაზონიუმის მარილების ფუძეებთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნიან დიაზონიუმის ოქსიდის პიდრატებს, რომლებიც ძლიერ უმდგრადი ნაერთებია და უმალ იშლებიან. ამიტომ მათი მიღება ურთულეს პრობლემებთან და მეტად სპეციფიკურ პირობებთან არის დაკავშირებული. მაგალითად, სიცციცხლის მოკლე უნარის მქონე დიაზონიუმის ოქსიდის პიდრატი შესაძლებელია მიღებულ იქნას დიაზონიუმის ქლორიდის ძლიერ განზავებულ წყალხსნარში ოდნავ შესველებული ვერცხლის პიდროქსიდის შეტანით.



ფენილდიაზონიუმის მარილების დამუშავებისას ტუტეებით წარმოიქმნება მარილები, რომელთა სახელწოდებაა დიაზოტატები.



ფენილდიაზონიუმის
ქლორიდი

დიაზოტატი

ტუტე მეტაღთა დიაზოტატები არსებობენ ორი ფორმით. პირველი მათგანი, რომლის მიღებაც ზევით არის ნაჩვენები, წარმოადგენს ე.წ. ნორმალურ დიაზოტატს. იგი უფერო კრისტალური სტრუქტურის მქონე ნაერთია და ადვილად

იშლება ატმოსფეროში არსებული CO_2 -ის მოქმედებით. დიაზოტატის მეორე ფორმა - ე. წ. იზოდიაზოტატი - მიიღება ნორმალური დიაზოტატის 100°C -ზე გაცხელებით. იზოდიაზოტატები, დიაზოტატებისაგან განსხვავებით მდგრადი, მაგრამ ნაკლებ რეაქციისუნარიანი ნაერთებია (მაგალითად ისინი არ შედიან ფენოლთან აზოშეუღლების რეაქციაში).

ორივე დიაზოტატი წარმოადგენს სუსტი მჟავას - დიაზომჟავას - მარილს. თუმცა დიაზომჟავის კრისტალური სახით მიღება შესაძლებელია მხოლოდ იზოდიაზოტატის ხსნარის შემთხვევით. დიაზოტატიდან მისი მიღების მცდელობისას იგი წარმოქმნისთანავე მოშენტალურად იშლება დიაზოოქსიდში ($(\text{Ph-N=N-})_2\text{O}$).

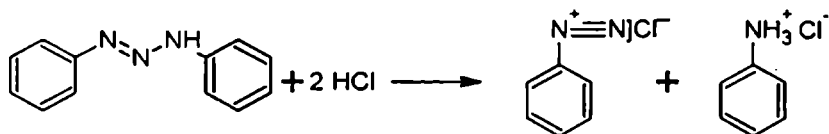
დიაზოტირების რეაქციის ოპტიმალური პირობები.

დიაზოტირების რეაქციის პრაქტიკულად განხორციელებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს მინერალური მჟავის სიჭარბეს და დაბალ ტემპერატურას.

თეორიულად ერთ მოლეკულა მონოამინზე იღებენ 3 მოლ მინერალურ მჟავას, რომელთაგან ერთი მოლი მჟავა ხმარდება თავისუფალი აზოტოვანი მჟავის წარმოქმნას ნიტრიტიდან, მეორე მოლი - ამინს გარდაქმნის დიაზოპიდრატთან შედარებით მდგრად დიაზომარილში, ხოლო ჭარბი მინერალური მჟავა კი აუცილებელია აზოტოვანი მჟავას აქტიურ ფორმაში (მადიაზოტირებელ აგენტში) გადასაყვანად. დიაზოტირების რეაქციის დროს მინერალური მჟავის არსებობას ამოწმებენ კონგოს ქაღალდით (pH 4-5-ის დროს ღებულობს ლურჯ ფერს) ან უნივერსალური ინდიკატორით (იღებს წითელ ფერს). როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, სარეაქციო ნარევის pH -ის დარღვევის შემთხვევაში პროცესი მიმდინარეობს არასასურველი მიმართულებით: ახლად წარმოქმნილი დიაზონიუმ-მარილი.

სარეაქციო ნარევი თავისუფალი ამინის არსებობის შემოწმება. იღებენ სინჯს საცდელი ხსნარიდან და წყალბადის იონების კონცენტრაციის შესამცირებლად უმატებენ კრისტალურ ნატრიუმის აცეტატს, რითაც იქმნება საჭირო გარემო ხსნარში თავისუფალი ამინის არსებობის შემთხვევაში

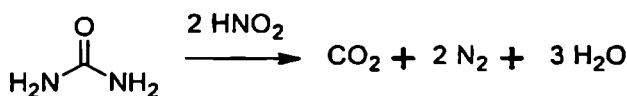
დიაზოამინონაერთის ნალექის სახით გამოსაყოფად. თუ ნალექი გამოიყო, მაშინ საცდელ ხსნარს უმატებენ მინერალურ მჟავას, რითაც შეიძლება წარმოქმნილი დიაზოამინონაერთის ისევ დაშლა დიაზონიუმარილისა და ამინომარილის სახით:



დიაზოტირების რეაქციისათვის თეორიულად საჭირო ნატრიუმის ნიტრიტის რაოდენობა ადვილად იანგარიშება რეაქციის ტოლობის მიხედვით: მაგრამ პრაქტიკულად ადგილი აქვს აზოტოვანი მჟავის ნაწილის დანაკარგს NO და NO₂-ის სახით. რაც აუცილებლად უნდა იქნას მხედველობაში მიღებული. ამისათვის მოწმდება ნიტრიტის აუცილებელი სიჭარბე. დიაზოტირების რეაქციის დამთავრებაც ისაზღვრება ხსნარში თავისუფალი აზოტოვანი მჟავის არსებობით.

მისი შემოწმება ხდება იოდსახამებლიანი ქაღალდით, რომელიც წარმოადგენს სახამებლითა და KI-ით გაჟღენთილ ფილტრის ქაღალდს. რადგანაც აზოტოვანი მჟავა არის დამჟანგველი, მისი სიჭარბის შემთხვევაში იოდსახამებლიანი ქაღალდის იოდიდის - იონი გადადის თავისუფალ იოდში, რომელიც სახამებელთან იძლევა დამახასიათებელ მონაცისფრო ლურჯ ფერს. დაწერეთ შესაბამისი რეაქცია.

აზოტოვანი მჟავის დიდი სიჭარბის შემთხვევაში იოდსახამებლიანი ქაღალდი შეიფერება რუხ ფრად. აზოტოვანი მჟავის სიჭარბე ხელს უშლის დიაზონიუმარილების შემდგომ რეაქციებს, ამიტომ აუცილებელია მისი თავიდან აცილება, რაც ხორციელდება შარდოვანას დამატებით. შარდოვანა აზოტოვან მჟავასთან წარმოქმნის აზოტს, წყალს და ნახშირორჟანგს.



ჭარბი შარდოვანა ხელს არ უშლის დიაზონიუმ-მარილების შემდგომ გარდაქმნებს. აუცილებელთა გვახსოვდეს, რომ დიაზოტირების რეაქცია მიდის თანდათანობით, ამიტომ თვისებითი სინჯი იოდსახამებლიან ქაღალდთან არ შეიძლება აღებულ იქნას ნიტრიტის დამატებისთანავე, არამედ 2-3 წუთით ენერგიული მორევის შემდეგ.

დიაზოტირების რეაქცია მიდის სხვადასხვა სიჩქარით, რაც დამოკიდებულია აღებული ამინის თვისებებზე. დიაზოტირების სიჩქარე პირდაპირ დამოკიდებულებაშია ამინის, ან მისი მარილის ხსნადობაზე პროცესის მოცემულ პირობებში. მაგალითად ბენზოლის რიგის ამინები, რომელთა მარილები ადვილად იხსნებიან წყალში, ადვილად დიაზოტირდებიან. ბენზიდინის სულფატი, ამინების სულფომჟავები ძნელად ხსნადნი არიან და მათ დიაზოტირებას სჭირდება დიდი დრო, ამიტომაც, რომ დიაზოტირების რეაქციას ხელს უწყობს ენერგიული და სისტემატური მორევა.

დიაზოტირების რეაქციის დროს საჭიროა დაბალი ტემპერატურა ($0-5^{\circ}\text{C}$). რადგანაც აზოტოვანი მჟავა, რომელიც წარმოიქმნება რეაქციის დროს ნიტრიტისა და მინერალური მჟავის მოქმედებით, მდგრადია მხოლოდ დაბალ ტემპერატურაზე. გარდა ამისა, წარმოქმნილი დიაზონიუმმარილებიც მდგრადნი არიან წყალხსნარებში მხოლოდ დაბალ ტემპერატურაზე.

უნდა გვახსოვდეს, რომ არასდროს არ შეიძლება ჩატარდეს უშუალოდ თავისუფალი ამინის (სუსპენზიურ ფორმაში) დიაზოტირება მჟავა არეში, რადგანაც რეაქცია მიდის ძალიან ნელა; ყოველთვის ჯერ უნდა წარმოიქმნას ამინის მარილი და შემდეგ მოხდეს მისი დიაზოტირება.

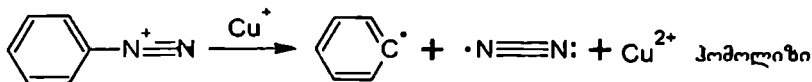
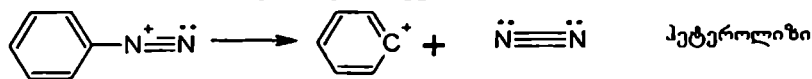
დიაზონიუმმარილების მდგრადობა სხვადასხვაა. უმეტეს შემთხვევაში ისინი ადვილად იშლებიან ტემპერატურის აწევით.

2.2. დიაზონიუმნაერთების რეაქციები

დიაზონიუმმარილებს ორი სახის რეაქცია ახასიათებთ:

რეაქციები აზოტის გამოყოფით, რომლებიც სარეაქციო პირობებთან დაკავშირებით მიმდინარეობენ ნუკლეოფილური

(C_{Ar}-N ბმის პეტეროლიტური გახლეჩა) ან რაჭიკალური (C-N ბმის პომოლიზური გახლეჩა) მექანიზმით.

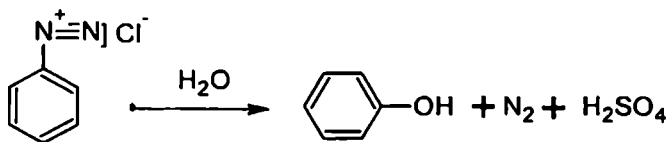


C-N ბმის პეტეროლიზი მიმდინარეობს თავისთავად, დიაზონიუმმარილის წყალხსნარის გახურებით, პომოლიზი კი ერთვალენტიანი სპილენძის ნაერთების ან მეტალური სპილენძის თანაობით.

აზოტის გამოყოფის რეაქციებით უამრავი მნიშვნელოვანი ნაერთები მიიღებიან: ფენოლები, პალოგენ-ჩანაცვლებული, ნიტრილები, ნიტრო, ლითონორგანული ნაერთები, ეთერები და არომატული ნახშირ წყალბადები.

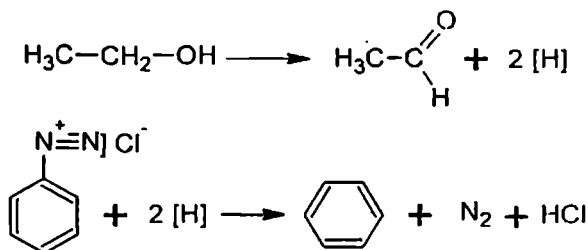
2.2.1. დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ჰიდროქსილით

ფენილდიაზონიუმის ქლორიდების მიღება, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული მიმდინარეობს სარეაქციო ნარევის 0-5 °C-ზე. მაგრამ თუ დიაზოტირების რეაქციის შედეგად მიღებულ სარეაქციო ხსნარს გავაცხელებთ 50 °C-ზე ზევით, იწყება სარეაქციო სისტემიდან აზოტის ენერგიული გამოყოფა. დიაზონიუმის მარილის მოლეკულაში მოხლეჩილი აზოტის ადგილს იკავებს ჰიდროქსილი და მიიღება ფენოლი. აღნიშნული მეთოდი წარმოადგენს ფენოლების სინთეზის ერთ-ერთ მნიშვნელოვან პრეპარატიულ მეთოდს:

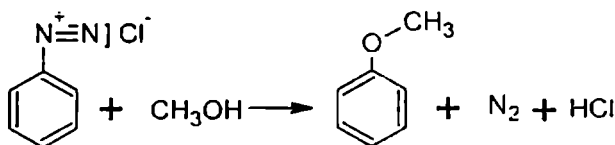


2.2.2. დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება წყალბადით

დიაზომარილების წყალხსნარების ზოგიერთი აღმდგენელი სისტემებით დამუშავებისას ადგილი აქვს დიაზოჯგუფის შეცვლას წყალბადით. აღმდგენელ სისტემად შესაძლებელია გამოყენებული იქნას მრავალი კლასიკური და სპეციფიკური აღმდგენელი. ერთ-ერთი საუკეთესო აღმდგენელია სპირტი. როდესაც საჭიროა ამინის ფუნქციური ჯგუფის მოცილება (დეზამინირება), მის დიაზოტირებას ახდენენ სპირტის არეში დაბალ ტემპერატურაზე. ხოლო შემდეგ მიღებულ დიაზონიუმის მარილის სპირტხსნარს ადუღებენ გარკვეული დროის განმავლობაში:

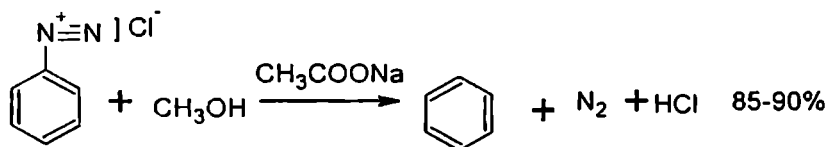
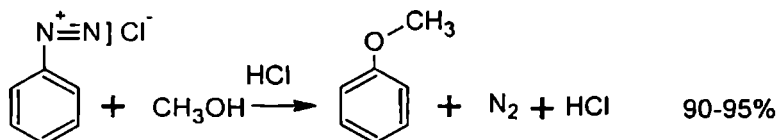


აღნიშნული რეაქციის დროს ადგილი აქვს აგრეთვე ფენოლების ეთერების (ალკოქსიწარმოებულების) მიღებასაც:



რეაქციის მიმართულება დიდად არის დამოკიდებული რეაქციის პირობებსა და საწყისი ნაერთების აღნაგობაზე. კერძოდ, დიაზონიუმის მარილის ფენილის რადიკალში ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებლები ხელ უშლიან დეზამინირების პროცესს და ძირითადად მიიღება ალკოქსიწარმოებულები, ხოლო ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები კი პირიქით, უზრუნველყოფენ დიაზოჯგუფის ელიმინირებას კარგი გამოსავლიანობით ასევე დიდი მნიშვნე-

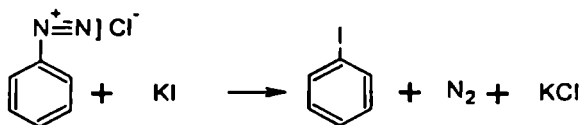
ლობა აქვს სარეაქციო ნაერვის მჟავიანობას. მჟავა არეში ძირითადად დომინირებს ეთერების წარმოქმნის რეაქცია. მაგალითად, ფენილდიაზონიუმის ქლორიდის გაცხელება მეთჰნოლთან მარილმჟავის თანაობისას წარმოიქმნება ანიზოლი 90-95%-იანი გამოსავლიანობით, ხოლო ძმარმჟავა აცეტატის თანაობისას კი რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს ბენზოლი. მისი გამოსავლიანობა ამ შემთხვევაში შეადგენს 58-90%-ს:



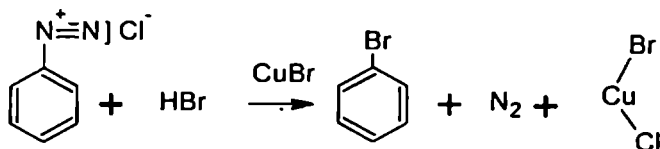
დიაზოჯგუფის აღმდგენლად გარდა სპირტებისა გამოიყენება სხვა აღმდგენელი სისტემებიც, როგორიცაა მაგალითად ფორმლდეჰიდი ტუტე არეში, ფოსფოროვანი მჟავა (HPO_4), კალა მარილმჟავა და სხვა.

2.2.3. დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ჰალოგენებით (ზადმეიერის რეაქცია)

დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ჰალოგენის ატომებით წარმოებს მეტალის ერთვალენტიანი ჰალოგენიდებით. მაგალითად, ფენილდიაზონიუმის ქლორიდის ცივ ხსნარში თუ შევიტანთ კალიუმის იოდის და სარეაქციო ნარევს გავაცხელებით, წარმოიქმნება იოდბენზოლი კარგი გამოსავლიანობით:



ბრომ- და ქლორწარმოებულების მისაღებად გამოიყენება ერთვალენტიანი სპილენძის ბრომიდი და ქლორიდი შესაბამისად ბრომწყალბადმჟავისა და მარილმჟავის თანაობისას:



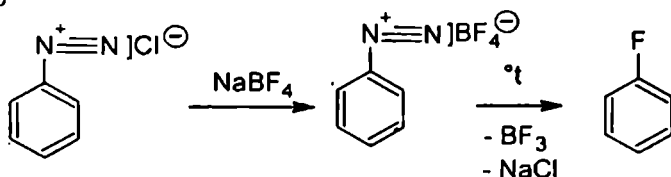
დაწერეთ დიაზოჯგუფის ქლორის ატომით შეცვლის რეაქცია

გასნაკუთრებით ღიდ ყურადღებას იქცევს არომატული ფთორწარმოებულების მიღების შესაძლებლობა დიაზონაერთების გამოყენებით, ვინაიდან იგი პრაქტიკულად არომატული ფთორწარმოებულების მიღების ერთდათერთი პრეპარატიული მეთოდია. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, არენდიაზონიუმის მარილებს, ძირითადად ქლორიდებს, უნარი შესწევთ შევიდნენ იონმიმოცვლის რეაქციაში BF_4^- -იონთან. ამ დროს მიღებული დიაზონიუმის ტეტრაფთორბორატები ხასიათდებიან არაორდინალურად გაზრდილი მდგრადობით, როძელთა ინდივიდუალური სახით გამოყოფა და გარკვეული დროით შენახვა შეიძლება.

მშრალ დიაზონიუმის ტეტრაფთორბორატებზე შესაძლებელია განხორციელდეს თერმული დაშლის რეაქცია. დაშლის პირობების ზუსტი შერჩევის შემთხვევაში რეაქცია მიმდინარეობს კარგი გამოსავლიანობით. ძირითად პროდუქტთან – ფთორარომატულ ნაერთთან – ერთად თანაური ნაერ-

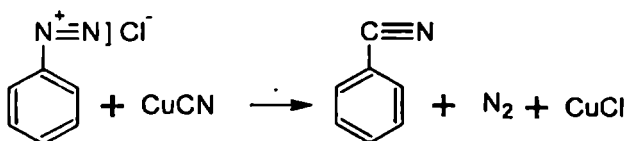
თების სახით მიიღება დეზამინირების პროდუქტი და ბიფენილის წარმოებულები.

დადგენილია, რომ არენდიაზონიუმის მოლეკულაში არომატულ ბირთვში ელექტრონოქონორული ჩამნაცვლებლები აადვილებენ დაშლის რეაქციას და იგი შედარებით დაბალ ($30-70^{\circ}\text{C}$ -ზე) ტემპერატურაზე მიმდინარეობს, ხოლო ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები კი მოქმედებენ პირიქით.



2.2.4. დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ციანჯგუფით

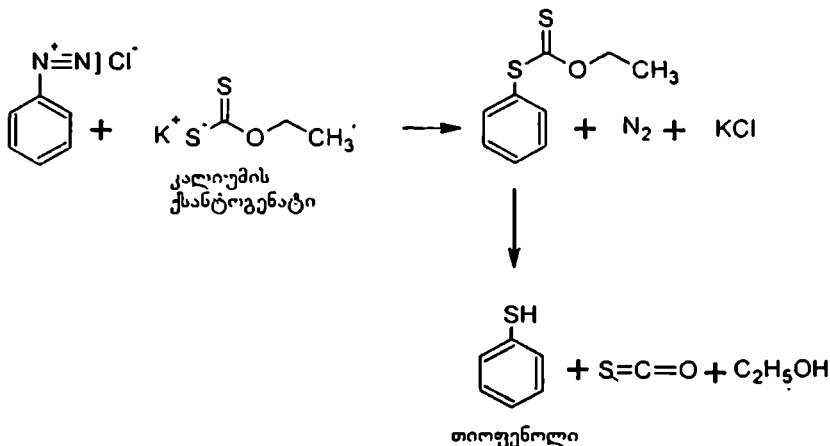
ზანდმეიერის მეთოდი მისაღებია დიაზოჯგუფის ნიტრილის ჯგუფით შესაცვლელადაც თუ გამოვიყენებთ ერთვალენტიანი სპილენძის ციანიდს.



აღნიშნულ რეაქციას აქვს უდიდესი პრეპარტული მნიშვნელობა, ვინაიდან ამ დროს ერთის მხივ ადგილი აქვს ახალი C-C ბმის სინთეზს, ხოლო მეორე მხრივ მიიღება პრომატული მჟავების ნიტრილები, რომელთა ჰიდროლიზი იძლევა არომატულ მჟავებს. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ არომატული ნიტრილების მიღება ალიფატური ნიტრილების შესგავსად მჟავაზე კალიუმის ციანიდის მოქმედებით არ მიმდინარეობს.

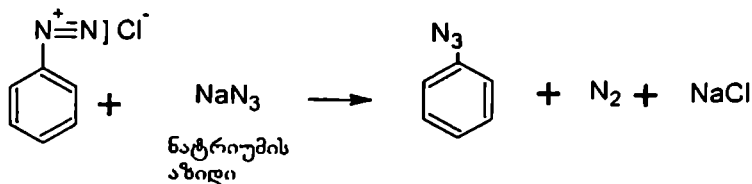
2.2.5. დიაზოჯგუშის ჩანაცვლება მერკაპტოჯგუშით

თიოფენოლების მიღება შესაძლებელია დიაზონიუმის მარილებზე კალიუმის ჰიდროსულფიდით ან კალიუმის ქსანტოგენატით. უკასაკნელ შემთხვევაში რეაქცია მიმდინარეობს უკეთესი გამოსავლიანობით:

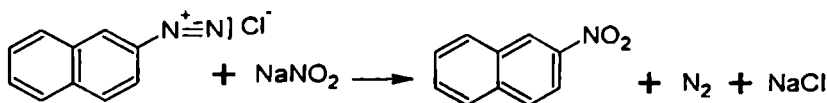


2.2.6. არომატული აზოტფარმოვებულების მიღება

არომატული აზიდები მიიღება დიაზონიუმის მარილების ურთიერთბმედებით ნატრიუმის აზიდთან, აღსანიშნავია, რომ ამ რეაქციაში კატალიზატორის გამოყენება არ არის საჭირო.



არომატული ნიტრონაერთების მიღება შესაძლებელია დიაზონიუმის მარილებზე ნიტრიტ-იონის NO_2^- მოქმედებით სპილენძის (I) ოქსიდის თანაობისას. აღნიშნული მეთოდი გამოყენება მაგალითად 2-ნიტრონაფთალის მისაღებად.



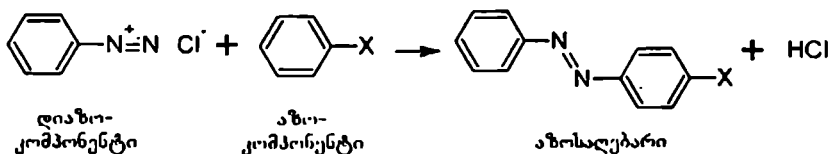
აღნიშნული მხოლოდ ნაწილია იმ მრავალი სინთეზისა, რომლებიც ხორციელდება დიაზონაერთების საშუალებით.

რეაქციები აზოტის გამოყოფის (გარეშე აზოშეუღლე-ბის რეაქციები).

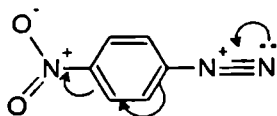
აზოშეუღლების რეაქციების საშუალებით მიიღებიან აზოსაღებრები, რომლებიც საწარმოო საღებრების 70%-ს შეადგენენ. აზოშეუღლება წარმოადგენს არომატულ ბირთვში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციას.

აზოშეუღლების რეაქციებში მონაწილეობს ორი რეაგენტი:

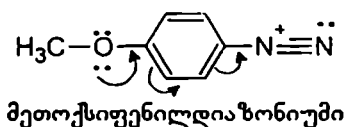
- დიაზოკომპონენტი (დიაზომარილი)
- აზოკომპონენტი (ჩანაცვლებული არომატული ნაერთი, ძირითადად ამინები, ფენოლები).



დიაზოკომპონენტი სარეაქციო არეში წარმოქმნის სუსტ ელექტროფილურ ნაწილაკს, რაც დაკავშირებულია აზოტის ატომზე დადებითი მუხტის. დელოკალიზაციასთან. დიაზონიუმკატიონის აქტივობა დამოკიდებულია არომატულ ბირთვში ჩამნაცვლებლების ხასიათზე. ელექტრონოაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები ორთო და პარა-მდებარეობაში დიაზოჯგუფის მიმართ ზრდიან დიაზონიუმკატიონის ელექტროფილობას (ამცირებს დელოკალიზაციას).

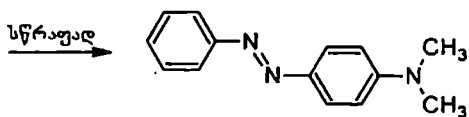
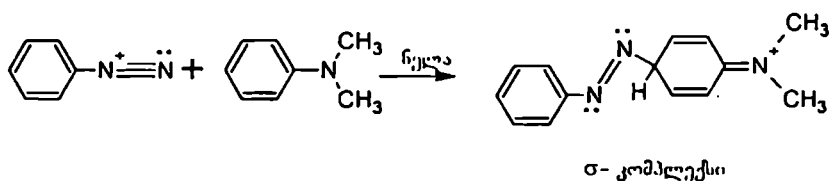


ამასთან დაკავშირებით იცვლება აზოშეუღლების რეაქციის სიჩქარე. მაგალითად. პარა-ნიტროფენილდიაზონიუმის მარილის გამოყენებისას რეაქციის სიჩქარე იზრდება 1300-ჯერ არაჩანაცვლებულ ფენილდიაზონიუმის იონთან შედარებით. ელექტროდონორული ჩამნაცვლებლების არსებობისას კი საწინააღმდეგო გავლენის გამო დიაზონიუმკატიონის ელექტროფილობა მცირდება:

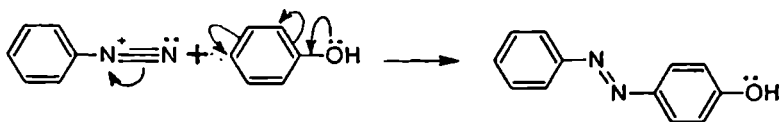


მეთოქსიფენილდიაზონიუმის მარილის აზოშეუღლების რეაქციის სიჩქარე არაჩანაცვლებულ ფენილდიაზონიუმთან შედარებით მცირდება 100-ჯერ.

აზოშეუღლების რეაქციაში დიაზონიუმმარილი, როგორც სუსტი ელექტროფილი. შედის რეაქციაში მხოლოდ ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებლებით გააქტივებულ არომატულ ნაერთებთან (ამინებთან, ფენოლებთან). აღსანიშნავია, რომ ჩანაცვლება მიმდინარეობს ორთო და პარა-მდებარეობაში გაიხსენეთ ორენტაციის წესი).



აზოშეუღლება შესამეულ ამინთან (მექანიზმი)



აზოშეუღლება ფენოლებთან (მექანიზმი)

ამინებიდან, როგორც აზოკომპონენტი, გამოიყენებიან მხოლოდ მესამეული ამინები. პირველადი და მეორეული ამინები კი წარმოქმნიან ტრიაზენებს.

დაწერეთ აზოსალბერების მიღების რეაქციები შემდეგი ნაერთების გამოყენებით:



დიაზოშემადგენელი

აზოშემადგენელი

ანილინი

დიმეთილანილინი

ო-ტოლუილინი

ანილინი

სულფანილმჟავა

დიმეთილანილინი

ანილინი

პ-კრეზოლი

2.3. პრაქტიკული მითითებანი აზოსალბერების სინთეზისათვის

დიაზოტირებისა და აზოშეუღლების რეაქციის ჩასატარებლად საჭიროა შემდეგი ხსნარების მომზადება:

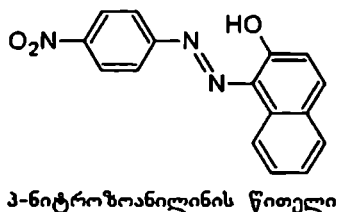
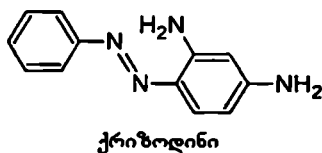
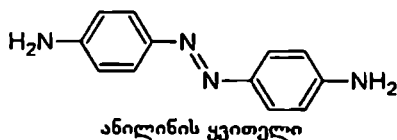
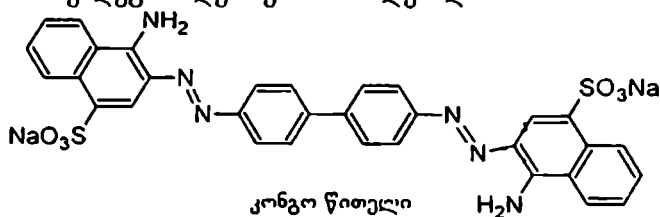
ხსნარი I. პირველადი ამინის მარილის მიღება. პირველად ამინს ამატებენ მინერალურ მჟავას. ყველა ამინს სჭირდება სპეციფიკური სარეაქციო პირობები.

ხსნარი II. NaNO_2 -ის წყალხსნარის მომზადება.

ხსნარი III. აზოკომპონენტის ხსნარის მომზადება.

ყველა აზოკომპონენტს სჭირდება სპეციფიკური სარეაქციო პირობები. ხსნარების დამზადების შემდეგ უმეტეს შემთხვევაში მათ აცივებენ ყინულით. I ხსნარს უმატებენ II ხსნარს (I, II დიაზოტირების რეაქცია). მიღებულ ხსნარს (I, II) უმატებენ III ხსნარს (შეუღლების რეაქცია).

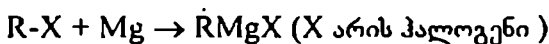
როგორი დიაზო და აზოკომპონენტებით უნდა ვისარგებლოთ შემდეგი საღებრების მისაღებად:



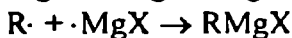
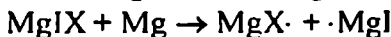
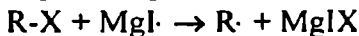
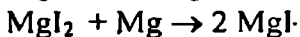
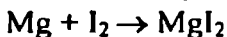
3. გრინიარის რეაქციები

მეტალორგანული ნაერთებიდან ორგანულ სინთეზში ყველაზე მეტად გამოყენებულია მაგნიორგანული ნაერთები, რომელშიც C-Mg ბმა ყველზე ძლიერ პოლარიზებულია.

მაგნიორგანული ნაერთები, ე.წ. გრინიარის რეაგენტები, მიიღებიან ჰალოგენალკილის ან არილის მოქმედებით მეტალურ მაგნიუმთან აბსოლიტური ეთერის არეში^{*}



რეაქციის დაწყებისათვის საჭიროა მაგნიუმის გააქტიურება, რომელსაც ხშირად ახდენენ იოდის საშუალებით. რაც აიხსნება MgI ნაერთის წარმოქმნით და მისი რეგენერაციით, MgI ანიცირებს ჰალოიდალკილში ან არილში ბმის ჰომოლიზურ გახლეჩას.

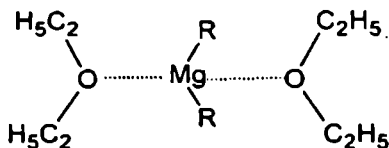


აბსოლიტური ეთერი საჭიროა არა მხოლოდ გამხსნელად, არამედ კომპლექსნაერთის მისაღებად (ეთერატი).

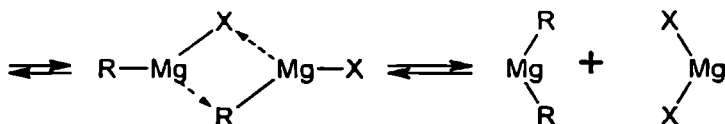
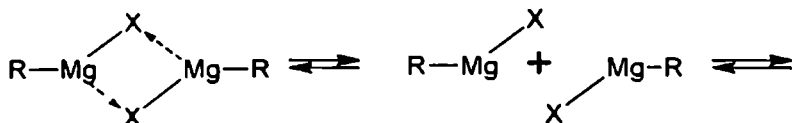
მაგნიორგანული ნაერთების მიღების სქემა სრულად არ იძლევა პროცესის მიმდინარეობის სურათს. ეთერი წარმოქმნილ მაგნიორგანულ ნაერთთან

გვაძლევს ეთერატს. კვლევებმა გვიჩვენა, რომ არსებობს კოორდინაციული ბმები ეთერის ჟანგბადისა და მაგნიუმის ატომს შორის.

^{*} დიეთილის ეთერის დუღილის ტემპერატურაა $-34,5^{\circ}C$. იგი ადვილად აქროლადია და აალებადია, ამიტომ მის ნაცვლად ხშირად იხმარებენ ტეტრაჰიდროფურანს

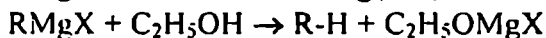
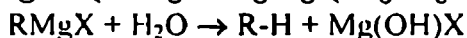


გარდა ამისა. ეთერხსნარებში მყარდება წონასწორობა,



რომელიც დამოკიდებულია მრავალ ფაქტორზე, მათ შორის ჰალოგენის, რადიკალის, გამხსნელის ბუნებაზე და სხვა.

გრინიარის ნაერთები იშლება ნივთიერებებით, რომლებიც შეიცავენ აქტიურ წყალბადს. აქტიურია წყალბადი, რომელსაც შეუძლია ჩაენაცვლოს მეტალით, მაგალითად მჟავების, სპირტების, წყლის, ამინის, აცეტილენის წყალბადები და წარმოქმნიან ნახშირწყალბადს, რომელიც შედგენილობით მსგავსია გამოსავალი ჰალოიდნაერისა. წყალი და სპირტი შლის მაგნიორგანულ ნაერთებს



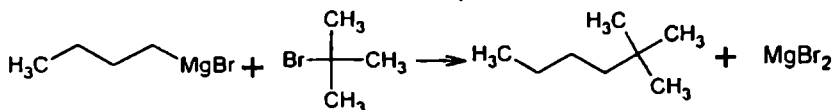
ამიტომ სინთეზებში გამოყენებული ეთილის ეთერი აბსოლიტურად მშრალი უნდა იყოს და არ უნდა შეიცავდეს სპირტის კვალს. ასევე ჰალოგენნაწარმებიც უნდა იყოს გამომშრალი და გასუფთავებული გამოხდის საშუალებით.

მაგნიორგანული ნაერთები ჰაერის ჟანგბადის მიმართ არამდგრადია, ამიტომ რეაქციის დროს ხსნარის ზედაპირზე მყოფი ეთერის ორთქლი მაგნიორგანული ნაერთს ჰაერის მოქმედებისაგან იცავს, მაგრამ ჟანგბადის მოქმედების მთლიანად თავიდან აცილების მიზნით რეაქცია უნდა ტარდებოდეს ინერტული აირის არეში.

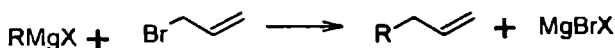
3.1. ნახშირწყალბადების სინთეზი

მაგნიორგანული ნაერთების ურთიერთქმედება ალკილ-ჰალოგენთან მიმდინარეობს ძალიან რთულად, მხოლოდ მესამეული და მეორეული ჰალოგენალკილები შედიან რეაქციაში გრინიარის რეაგენტთან ჩვეულებრივ პირობებში.

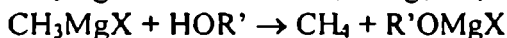
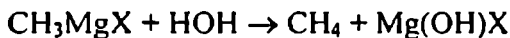
ნახშირწყალბადების გამოსავლის გაზრდისათვის იყენებენ კატალიზატორს (ხშირად სულემას).



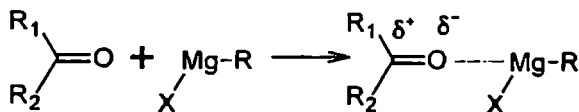
გამონაკლისია ალილური ჰალოგენწარმოები, რომლებიც მაგნიორგანულ ნაერთებთან წარმოქმნიან ნახშირწყალბადებს მაღალი გამოსავლით.



გრინიარის რეაგენტის მოქმედებით წყალთან, სპირტთან და სხვა „აქტიური“ წყალბადის შემცველ ნაერთებთან მიიღება ნახშირწყალბადები ნახშირბადატომების იმავე რიცხვით.

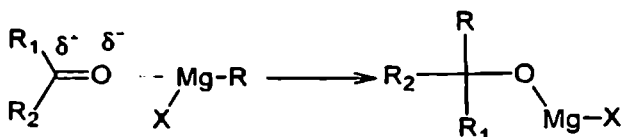


ეს პროცესი გამოისახება ორსაფეხურად. პირველ საფეხურზე წარმოიქმნება შუალედური კომპლექსი.



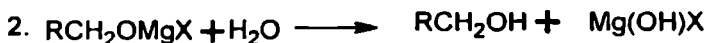
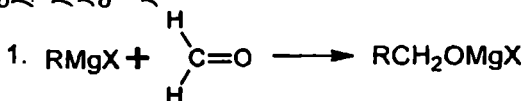
მეორე საფეხურზე ხდება ალიფატური ან არომატული რადიკალის მიგრაცია (ანიონის ან თავისუფალი რადიკალის

სახით) მაგნიუმიდან კარბონილური ჯგუფის ნახშირბადი-საკენ.

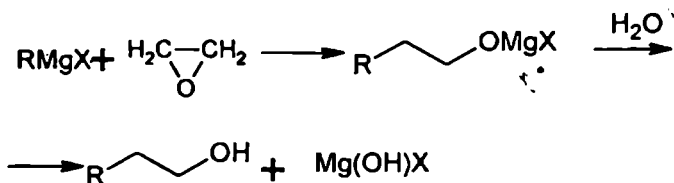


3.2. სპირტების სინთეზი

გრინიარის რეაგენტის მოქმედებით კარბონილურ ნაერთებთან მიიღება სპირტები. რეაქცია ადვილად მიმდინარეობს. სხვადასხვა რადიკალის შემცველი პირველადი სპირტები მიიღებიან გრინიარის რეაგენტის მოქმედებით ჭიანჭველალდეჰიდთან.

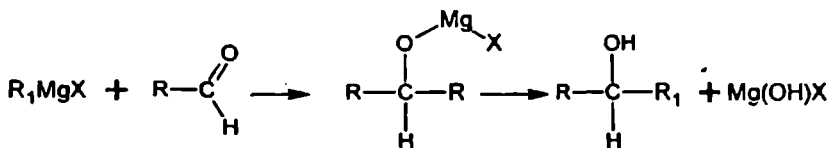


პირველადი სპირტები აგრეთვე მიიღება ეთილენის ჟანგზე მაგნიორგანული ნაერთის მოქმედებით.

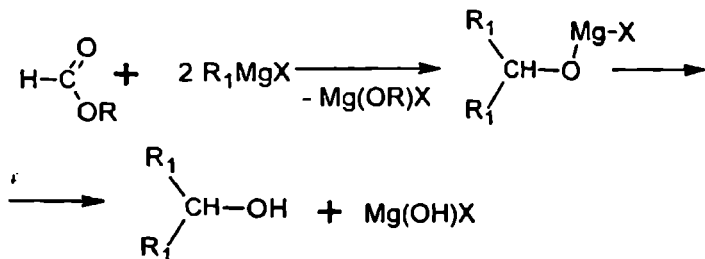


ამ დროს მიღებული სპირტი შეიცავს ნახშირბადს ორი ატომით მეტს, ვიდრე გამოსავალი მაგნიორგანული ნაერთი.

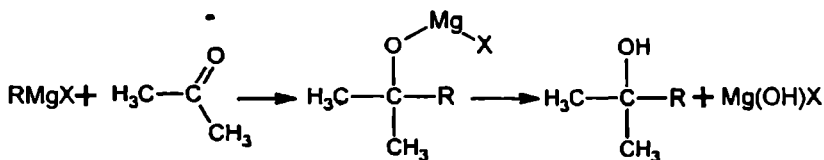
მეორეული სპირტები მიიღება მაგნიორგანული ნაერთის მოქმედებით ნებისმიერ ალდეჰიდთან, გარდა ჭიანჭველალდეჰიდისა.



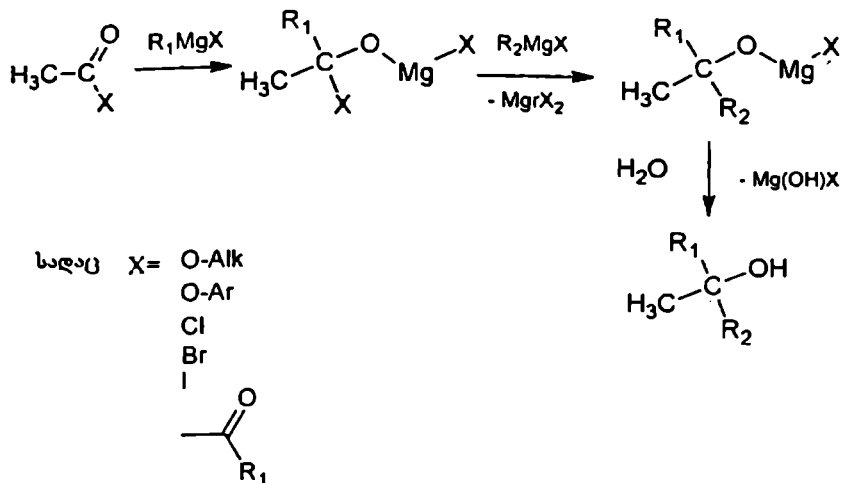
ან მისი ურთიერთქმედებით ალკილფორმიატთან.



მესამეული სპირტები კარგი გამოსავლით მიიღებიან მაგნიორგანული ნაერთების მოქმედებისას კეტონებთან

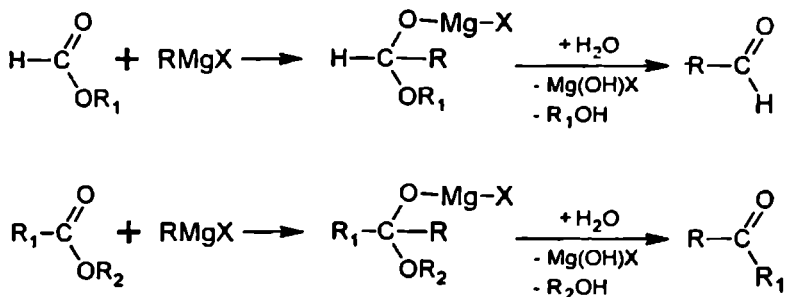


ამ მიზნისათვის გამოიყენება ალიფატური ცხიმოვანი რიგის არომატული კეტონები. იშვიათად ატარებენ მაგნიუმ-ორგანულ ნაერთებზე რეაქციებს კარბონმჟავათა ეთერებთან, ანჰიდრიდებთან და ჰალოგენანჰიდრიდებთან - მესამეული სპირტების მისაღებად.



3.2.1. ალდეჰიდებისა და კეტონების სინთეზი

ალდეჰიდები და კეტონები მიიღებიან გრინიარის რეაგენტის მოქმედებით მჟავის ეთერებთან. ჭიანჭველმჟავის ეთერთან მოქმედებისას მიიღება ალდეჰიდი, დანარჩენი მჟავების ეთერებთან კი -კეტონები

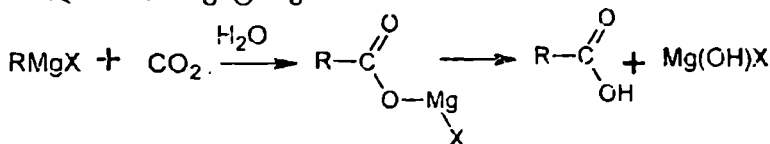


ნაერთებს, რომლებიც მიიღებიან რთული ეთერების მოქმედებისას ერთ მოლეკულა მაგნიორგანულ ნაერთთან, კვლავ შეუძლიათ შევიდნენ რეაქციაში მეორე მოლეკულა მაგნიორგანულ ნაერთთან. ამიტომ რთული ეთერებიდან ალ-

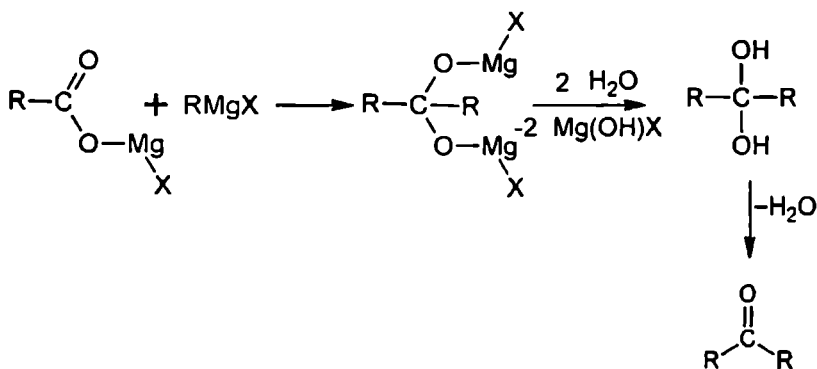
დეჰიდების და კეტონების მიღებას თან სდევს მეორეული და მესამეული სპირტების წარმოქმნა.

3.2.2. კარბონმჟავების სინთეზი

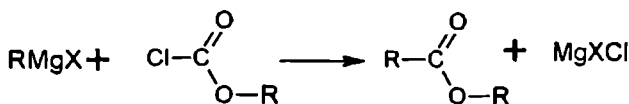
კარბონმჟავები მიიღებიან მაგნიუმორგანულ ნაერთში მშრალი CO_2 -ის გატარებით.



CO_2 -ის ნაკადი ძალიან ნელა უნდა იქნას მიწოდებული რეაქციის მსვლელობის დროს, წინააღმდეგ შემთხვევაში ადგილი ექნება თანაურიპროდუქტების (კეტონები და მესამეული სპირტები) გამოყოფას. ტემპერატურა კი $0-10^\circ\text{C}$; წინააღმდეგ შემთხვევაში დიეთილისეთერი აორთქლდება.



კარბონმჟავათა ეთერები აგრეთვე მიიღება ქლორჯიან-ჰველმჟავას ეთერებიდან-



მაგნიორგანული ნაერთების საშუალებით მიიღებიან აგრეთვე ნიტრილები, სხვა აზოტ- და გოგირდშემცველი ორგანული ნაერთები და სხვა.

4. აცილირების რეაქციები

ორგანულ ნაერთებში კარბონმჟეათა ან ჟანგბად-შემცველ არაორგანულ მჟეათა ნაშთების შეყვანას აცილირების რეაქცია ეწოდება.

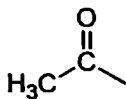
კარბონმჟეათა შემთხვევაში აცილის ზოგადი ფორმულაა



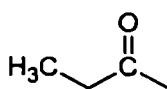
ზოგიერთი ორგანული და არაორგანული მჟეას ნაშთების დასახელებები მოცემულია ქვემოთ:



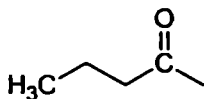
ფორმილი



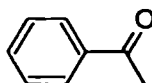
აცეტილი



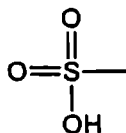
პროპიონილი



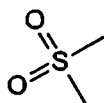
ბუტირილი



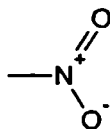
ბენზოილი



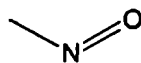
სულფონილი



სულფინი

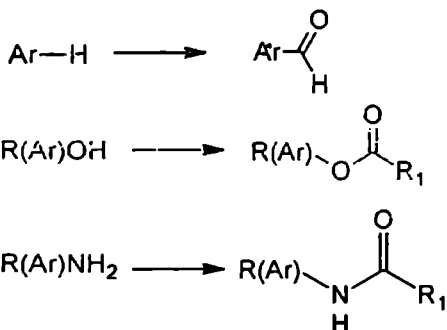


ნიტრო



ნიტროზო

აცილირების რეაქციები დამახასიათებელია არომატული ნახშირწყალბადების, ჰიდროქსილ, თიოლ და ამინოჯგუფის შემცველი ნაერთებისათვის. აცილირების რეაქციების დროს ამ ნაერთებში მიმდინარეობს წყალბადატომების ჩანაცვლება აცილის რადიკალით შემდეგი ზოგადი სქემის მიხედვით:

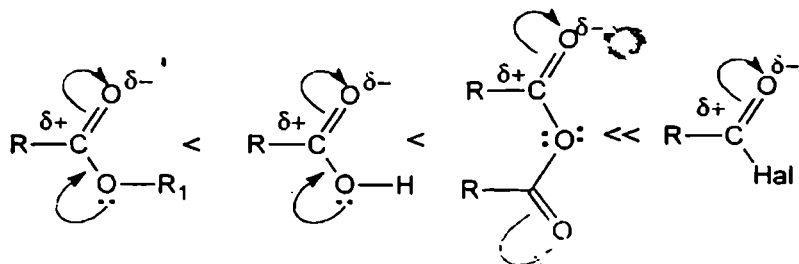


ამრიგად, ორგანული ნაერთის მოლეკულაში წარმოიქმნება ახალი ბმები C-Ac, O-Ac, N-Ac, S-Ac.

ამ რეაქციებს დიდი გამოყენება აქვთ ორგანულ სინთეზში. მათი საშუალებით ძირითადად ხორციელდება არომატული და ცხიმოვანი-არომატული კეტონების (ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციები), რთული აცილშემცველი კუბური საღებრების, სამკურნალო პრეპარატების, ხელოვნური ბოჭკოების და სხვათა სინთეზი.

აცილირების რეაქციების საშუალებით ხდება ფუნქციური ჯგუფების ე.წ. „ქიმიური დაცვა“, ე.ი. აქტიურ ფუნქციურ ჯგუფებში (მაგ. NH_2) ხდება აცილის ჯგუფის დროებითი შეყვანა, შემდგომ იმ საფეხურების ჩატარება, რომლებიც შეზღუდულია აქტიური ამინოჯგუფის არსებობის გამო და ბოლოს აცილის ჯგუფის მოშორება და შესაბამისად ამინოჯგუფის აღდგენა. მააცილირებელ აგენტებზე გამოიყენება: კარბონმჟავები $\text{R}-\text{COOH}$, მათი ანჰიდრიდები $(\text{R}-\text{CO})_2\text{O}$, პალოგენანჰიდრიდები $\text{R}-\text{COHlg}$, კარბონმჟავების რთული ეთერები $\text{R}-\text{COOR}'$, აგრეთვე არილსულფონმჟავების პალოგენანჰიდრიდები და ეთერები, $\text{p}-\text{CH}_3-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{p}-\text{CH}_3-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{OCH}_3$, სადაც $\text{Ar}-\text{SO}_2$ წარმოადგენს აცილის ჯგუფებს.

აცილირების რეაქციის სიჩქარე და შესაბამისად საბოლოო პროდუქტის გამოსავალი დაკავშირებულია მააცილირებელი აკენტების აქტიურობაზე, რომელიც იცვლება შემდეგი მწკრივის მიხედვით:

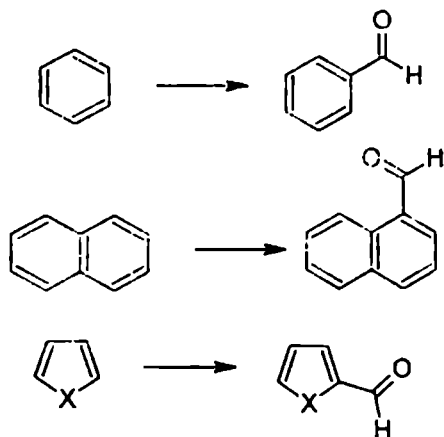


მოცემულ ნაერთებში აცილის ჯგუფის მიმართ ყველა ჩამნაცვლებელი: ჰალოგენი (ჰალოგენანჰიდრიდებში), კარბოქსილატანიონი (ანჰიდრიდებში), ჰიდროქსიდის ჯგუფი (მჟავებში), ალკოქსიჯგუფი (ეთერებში) ნასიათდება ძლიერი ინდუქციური ეფექტით. ამის გამო აღნიშნულ ნაერთებში აცილის ნახშირბადის ატომზე აღინიშნება მაღალი ელექტროდადებითობა (δ^+). ეს უკანასკნელი მცირდება ჟანგბად-შემცველი ჩამნაცვლებლების ჟანგბდატომების თავისუფალი ელექტრონული წყვილის გადახრით C-კენ. რაც განაპირობებს დადებითი მუხტის შემცირებას აცილის ნახშირბად-ატომზე. ჰალოგენის შემთხვევაში არა აქვს აღგილი მეზომერულ ეფექტს, რითაც აიხსნება ჰალოგენ-ანჰიდრიდების ყველაზე მაღალი მააცილირებელი აქტიურობა.

4.1. არომატული ნაერთების აცილირება (ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციები)

ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციის მიხედვით ღებულობენ არომატულ და ცხიმოვან-არომატულ კეტონებს. ამ რეაქციის საშუალებით ხდება აცილის ჯგუფის შეყვანა არომატულ ბირთვში: ბენზოლში და მის პომოლოგებში, ნაფთალინში, ანტრაცენში, სხვა ფუნქციური ჯგუფებით ჩანაცვლებულ არომატულ ბირთვში (ფენოლებში, ნაფთოლებში), ხუთ და ექვსწევრიან პეტეროციკლურ არომატულ ნაერთებში. მააცი-

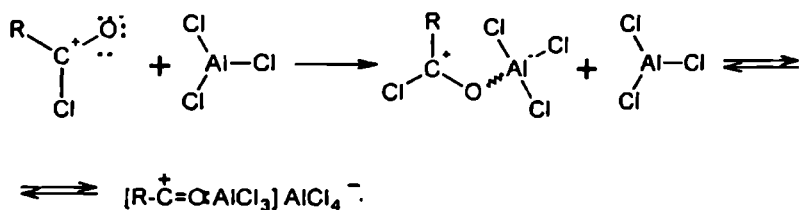
ლირებელ აგენტებად გამოიყენება მეთავითა პალოგენან-
ჰიდრილები და ანჰიდრიდები.



სადაც X კეტეროატომია

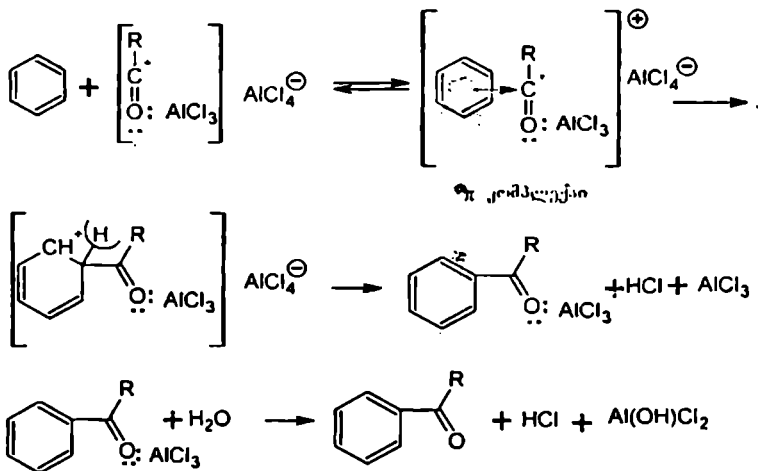
რეაქცია მიმდინარეობს ელექტროფილური ჩანაც-
ვლების რეაქციის მექანიზმით (S_E). I საფეხურზე აქტიური
ელექტროფილური ნაწილაკის წარმოქმნისათვის აუცილებე-
ლია კატალიზატორის (ლუისის მჟავა) გამოყენება კატალი-
ზატორად ხშირად გამოიყენება უწყლო $AlCl_3$, ნაკლებად -
 $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 , $ZnCl_2$.

ელექტროფილური ნაწილაკი წარმოიქმნება შემდეგი
რეაქციის მიხედვით:



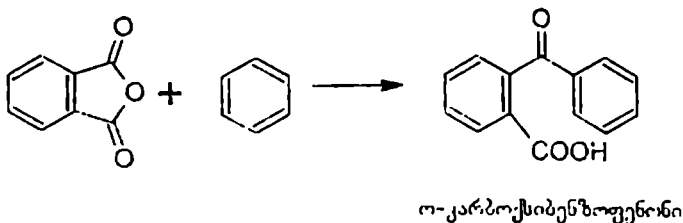
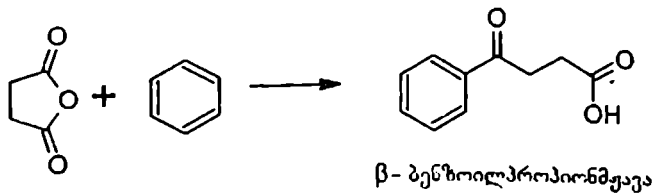
ვინაიდან ელექტროფილური ნაწილაკი წარმოიქმნება კატალიზატორისა და მააცილირებელი აგენტის კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნით, კატალიზატორის რაოდენობა ალკილირების რეაქციებთან შედარებით მკვეთრად იზრდება. 1 მოლ ჰალოგენანჰიდრიდზე იღებენ 1-1.2 მოლ $AlCl_3$, შესაბამისად ანჰიდრიდის შემთხვევაში 2 მოლზე მეტს.

ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები კლასიკური სქემის მიხედვით შუალედური π - და σ -კომპლექსების წარმოქმნით მიმდინარეობს საფეხურებად:



ფრიდელ-კრაფტსის რეაქცია ეგზოთერმულია, (საჭიროების შემთხვევაში სარეაქციო ნარევეს აცივებენ): რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევი ცხელდება რეაქციის ბოლომდე მისაყვანად- წარმოქმნილ სარეაქციო მასას აცივებენ, გადააქვთ ყინულიან წყალში (უმჯობესია ყინულზე) და მიღებული კომპლექსის სრული დაშლისათვის უმატებენ კონცენტრირებულ მარილმჟავას.

ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციების საშუალებით მიიღება კეტონომჟავებიც.



აღსანიშნავია, რომ ფრიდელ-კრაფტსის მიხედვით აცილირების რეაქციის დროს არ ხდება თანაური პროდუქტების წარმოქმნა. ეს გამოწვეულია აცილის ჯგუფის ბუნებით (აცილის ჯგუფი II რიგის ჩამნაცვლებელია).

4.2. ჰიდროქსილის ჯგუფის აცილირება

სპირტების მოლეკულაში აცილის ჯგუფის შეყვანით მიიღება რთული ეთერი. ამ რეაქციას უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ბუნებაში (ცხიმების სინთეზი) და მრეწველობაში (შუალედური პროდუქტები სხვა ნაერთების სინთეზისათვის, სპეციფიკური გამხსნელები).

ბერტლოს მიერ ამ რეაქციის შესწავლითა და პრაქტიკული გამოყენებით იწყება ორგანული სინთეზის ჩამოყალიბება. ხშირად ეს რეაქცია განიხილება როგორც ეთერიფიკაციის რეაქცია.

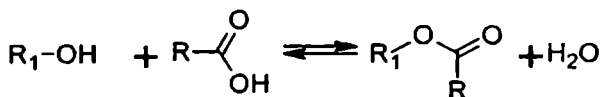
ეთერიფიკაციის რეაქციაში შედის სხვადასხვა აღნაგობისა და ატომიანობის აციკლური, ციკლური და არომატული ჰიდროქსილშემცველი ნაერთები - სპირტები. უნდა აღი-

ნიშნოს, რომ ფენოლებში და ნაფთოლების O-Ac ბმის წარმოქმნა მიმდინარეობს განსხვავებულ პირობებში.

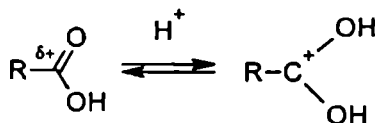
4.3. სპირტების აცილირება (ეთერიფიკაციის რეაქცია)

სპირტების ეთერიფიკაცია მიმდინარეობს მაცილირებელი აგენტების გამოყენებით. მათ შორის ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს კარბონმჟავებს, შედარებით ნაკლები გამოყენება კი ჰალოგენანჰიდრიდებს, რომლებიც მართალია მაღალი რეაქციისუნარიანობით ხასიათდებიან, მაგრამ ძნელად ხელმისაწვდომნი არიან. ანჰიდრიდების გამოყენება შეზღუდულია ეთერიფიკაციის პროცესის დროს თანაური პროდუქტების გამოყოფის გამო.

რთული ეთერების წარმოქმნა შეიძლება გამოსახოს შემდეგი სქემის მიხედვით:

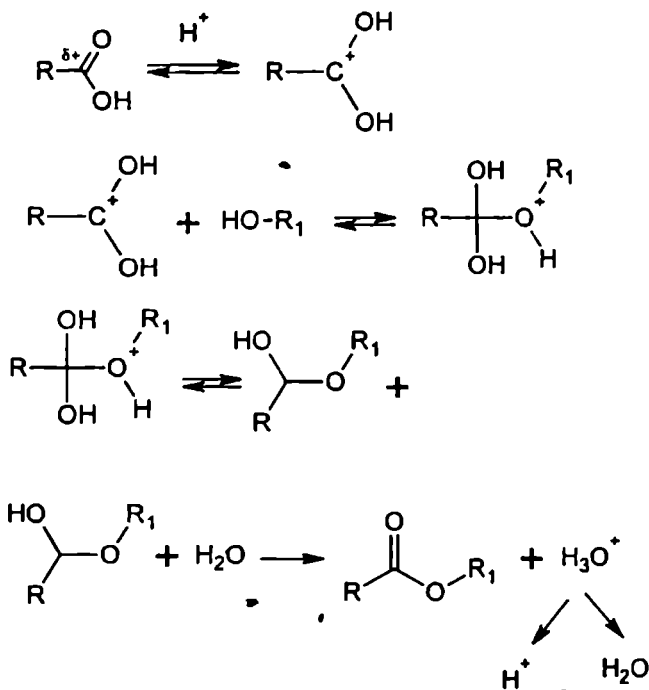


რეაქცია შექცევადია და რეაქციის სიჩქარის გასაღივად იყენებენ მინერალურ მჟავებს (ხშირად გოგირდმჟავა, მშრალი ქლორწყალბადი). რეაქცია მიმდინარეობს იონური მექანიზმით. პირველ საფეხურზე კატალიზატორის H^+ უერთდება მაცილირებელ აგენტში ერთ-ერთი ჟანგბადის თავისუფალ ელექტრონულ წყვილს და წარმოქმნის კარბოკატიონის ძლიერ ელექტროფილს.

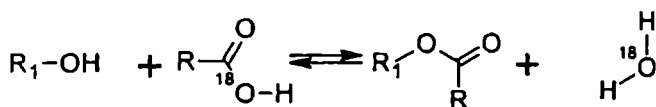


მეორე საფეხურზე წარმოქმნილი კარბოკატიონი უერთდება სპირტის მოლეკულას შუალედური დონორულ-აქცეპტორული კომპლექსის წარმოქმნით, რომელიც შემ-

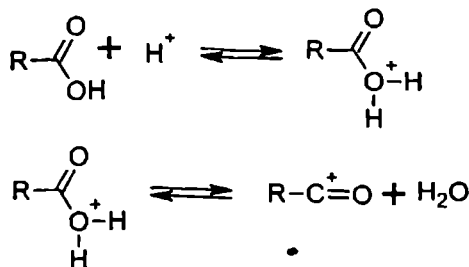
დგომში წყალბადის - პროტონის (კატალიზატორის) და წყლის გამოყოფით გარდაიქმნება რთულ ეთერად.



რეაქციის ასეთ მსვლელობას ადასტურებს „ნიშან-დებული ატომების“ მეთოდის გამოყენება. წყალი გამოიყოფა კარბონმჟეავას ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე.



ეთერიფიკაციის რეაქციის პირველ საფეხურზე შეიძლება ასეთი სახის კარბოკაციონის წარმოქმნაც:



(აღნიშნული მექანიზმის მიხედვით დაამთავრეთ რთული ეთერის მიღების რეაქცია).

რეაქციის შექცევადობის გამო ეთერების მიღების დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის ჩატარების ოპტიმალურ პირობებს.

ბერტლოს კლასიკური ნაშრომების მიხედვით წონასწორობა (მარტივი სპირტებისა და მჟავების შემთხვევაში) მყარდება მაშინ, როდესაც რეაქციაში შედის თითოეული გამოსავალი ნივთიერების 2/3 მოლი. მაგალითად

ძმარმჟავათილეთერის შემთხვევაში, თუ ეთილის სპირტი და ძმარმჟავა აღებულია ექვივალენტური თანაფარდობით (1:1), მათი ურთიერთქმედებით შეიძლება მხოლოდ 2/3 მოლი რთული ეთერი იქნეს მიღებული (66,75% თეორიულიდან); 2/3 მოლი რთული ეთერის წარმოქმნის დროს პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციის სიჩქარე თანაბრდება და მყარდება წონასწორობა. მასათა მუდმივობის კანონის თანახმად წონასწორობის დამყარების დროს

$$V_1 = V_2$$

საიდანაც

$$k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = k_2 [\text{CH}_3\text{COOEt}] \cdot [\text{HOH}]$$

სადაც k_1 და k_2 პირდაპირი და შექცევადი რეაქციების სიჩქარის კონსტანტაა. ამ ტოლობების შეფარდებით ვღებულობთ წონასწორობის კონსტანტას:

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{HOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{2/3 \cdot 2/3}{1/3 \cdot 1/3} = 4$$

თუ ცნობილია ეს სიდიდე, მაშინ გამოსავალი ნივთიერებების (მჟავა და სპირტი) კონცენტრაციების ცვალებადობით, შეიძლება გამოთვლილ იქნას რთული ეთერის გამოსავალი. მაგალითად: თუ ავიღებთ ძმარმჟავას და სპირტს მოლური შეფარდებით 1:2 (ან პირიქით). X-ით აღვნიშნავთ ახალ წონასწორულ მდგომარეობაში სარეაქციო ნარევიში წარმოქმნილი რთული ეთერის მოლების რიცხვს, შესაბამისად წარმოქმნილი წყლის რაოდენობაც იქნება X მოლი, რადგან ყოველ მოლეკულა წარმოქმნილ ეთერზე წარმოიქმნება 1 მოლეკულა წყალი. ღარჩენილი მჟავას კონცენტრაცია ამ შემთხვევაში იქნება $(1-X)$ მოლი, ხოლო სპირტის კონცენტრაცია $(2-X)$ მოლი, აქედან:

$$k = 4 = \frac{[x][x]}{[1-x][2-x]}$$

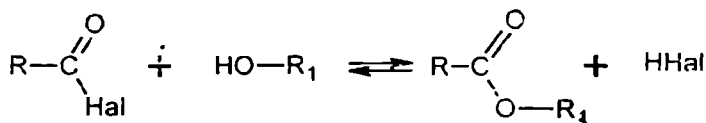
გამოანგარიშების შედეგად $X = 0.85$, ე.ი. ორმაგი რაოდენობით სპირტის აღებისას 86,7%-ის ნაცვლად, შეიძლება მიღებულ იქნეს 85% რთული ეთერი. ამრიგად ეთერის გამოსავლიანობის გაზრდის მიზნით ერთ-ერთი გამოსავალი ნივთიერება აღებულ უნდა იქნას მეტი რაოდენობით, ვიდრე ეს სტექიომეტრული განტოლების მიხედვითაა საჭირო (სხირად ჭარბად იღებენ შედარებით იაფადღირებულ სპირტს).

მეორე საშუალება რეაქციის გადაწვისა ეთერის გამოსავლის გადიდების მიზნით მდგომარეობს ერთ-ერთი მიღებული ნივთიერების რეაქციის არედან მოცილებაში. დაბალმდულარე რთული ეთერების სინთეზის დროს. სარეაქციო არედან გამოიხდება ეთერი (ძმარმჟავათილეთერი - დუღ. ტემპ. 77°C), ხოლო მაღალმდულარე რთული ეთერის მიღების დროს - წყალი (ძმარმჟავაიზოამილეთერი - დუღ. ტემპ 142°C). უმარტივეს შემთხვევაში წყალს ბოჭავენ კატალიზატორის დამატებით (გოგირდმჟავა, მარილმჟავა), ხოლო სარეაქციო ნარევიდან რთული ეთერის მოსაცილებლად ნარევს უმატებენ ისეთ გამხსნელს, რომელიც კარგად ხსნის მიღებულ ეთერს, ცუდად - წყალს.

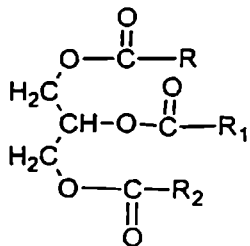
ეთერიფიკაციაზე დიდ გავლენას ახდენს სივრცითი ფაქტორები.

კარბოქსილის ჯგუფთან დაკავშირებული ალკილისა და სპირტებში რადიკალების სივრცითი მოცულობების გაზრდით ეთერიფიკაციის რეაქციის სიჩქარე მცირდება. ამასთან დაკავშირებით α -ჩანაცვლებული მჟავები და შესაბამისად მესამეული სპირტები ეთერიფიკაციას პრაქტიკულად არ განიცდიან.

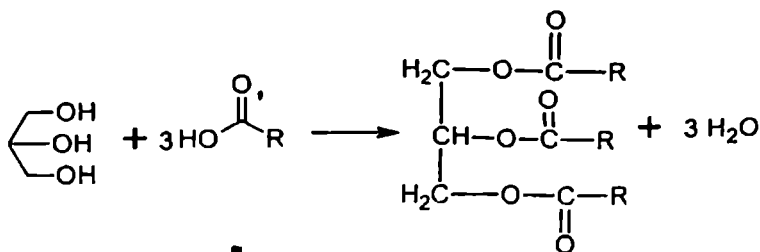
რეაქციის გამოსავალი იზრდება ჰალოგენანჰიდრიდების გამოყენების დროს, როდესაც რეაქცია პრაქტიკულად არ არის შექცევადი.



ასეთი მეთოდით წარმოებაში მიიღება მეტად მნიშვნელოვანი ნაერთები – ცხიმები.

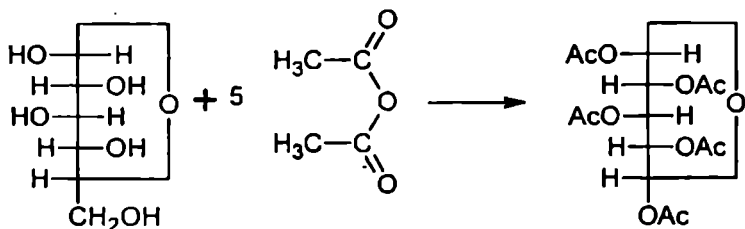


სინთეზურად ცხიმი პირველად მიიღო ფრანგმა მეცნიერმა ბერტლომ 1854 წ. გლიცერინის გახურებით მაღალ-მოლეკულურ მჟავებთან.



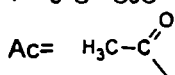
სადაც $\text{R} \geq \text{C}_{15}$

სპირტების აცილირების რეაქცია გამოიყენება აგრეთვე რთული აგებულების ნაერთების აღნაგობის შესასწავლად და მათი მნიშვნელოვანი ნაწარმების მისაღებად. მაგალითად, გლუკოზის აცილირებით მიიღება პენტააცეტილგლუკოზა:

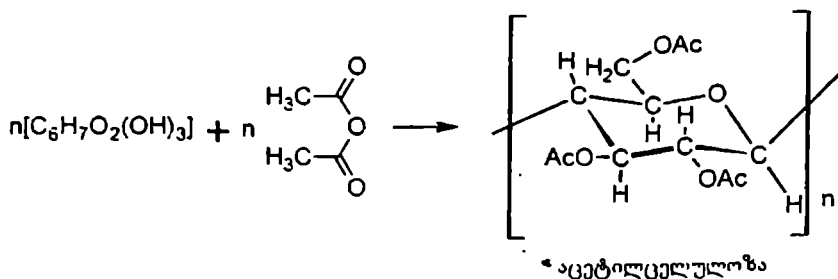


β-გლუკოზა

β-პენტააცეტილგლუკოზა

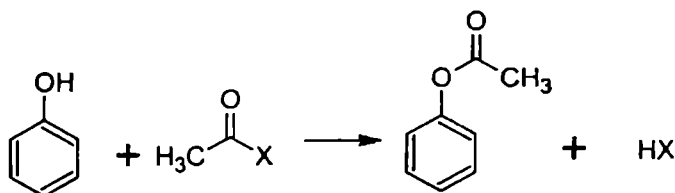


ანალოგიურად მიმდინარეობს ხელოვნური ბოჭკოს-აცეტატური ცელულოზის მიღება წარმოებაში.



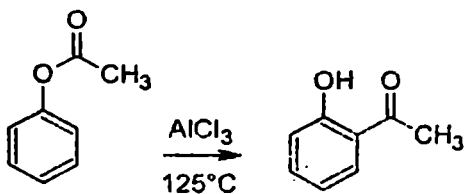
4.4. ფენოლების აცილირება

ფენოლების უშუალო აცილირება არ მიმდინარეობს, რაც გამოწვეულია მათი მჟავური თვისებებით და შესაბამისად შემცირებული ნუკლეოფილურობით. მააცილირებელ აგენტებად იყენებენ ჰალოგენანჰიდრიდებს და ანჰიდრიდებს.

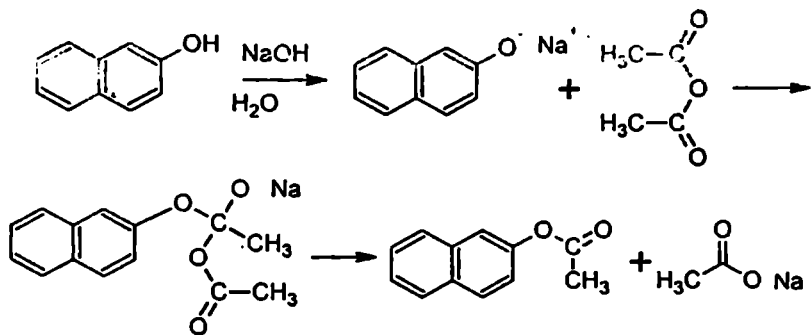


სარეაქციო ნარევის გამოსავლიანობის გაზრდის მიზნით უმატებენ ისეთ ნაერთებს (ტუტე, სოდა, პოტაში, პირიდინი), რომლებიც ბოჭავენ გამოყოფილ HX . ძმარმჟავანჰიდრიდის გამოყენებისას რეაქციას ატარებენ გაცივების პირობებში. ამ დროს ძმარმჟავანჰიდრიდი ნაკლებად ჰიდროლიზდება.

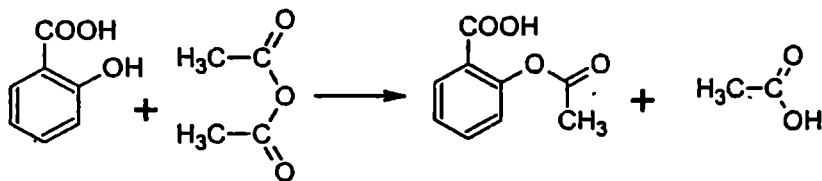
ზშირად, არომატული ოქსიკეტონების მიღებას ახდენენ არა უშუალო აცილირებით, არამედ ფენოლების რთული ეთერების გადაჯგუფებით AlCl_3 -ის თანაობისას (ფრისის გადაჯგუფება).



როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ფენოლების აცილაციების დროს ხშირად მიმართავენ ფუძე კატალიზს, რასაც გაზარდონ მაცილირებელი აგენტის ნუკლეოფილურობა:



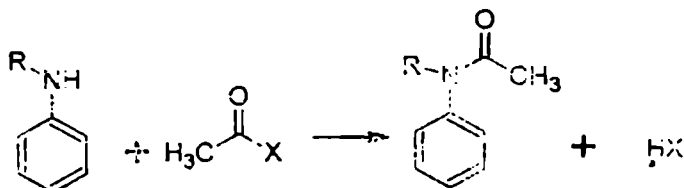
ფენოლების ნუკლეოფილურობა აგრეთვე იზრდება ბენზოლის ბირთვში ელექტროაქცეპტორული ჯგუფების შეყვანის დროს. მაგალითად სალიცილმჟავას ურთიერთქმედებით ძმარმჟავაანჰიდრიდთან დიდი გამოსავლით მიიღება აცეტილ-სალიცილმჟავა (ასპირინი):



4.5. ამინების აცილირება

არომატული ამინების აცილირების დროს შესაძლებელია აცილის შეყვანა როგორც ამინოჯგუფში (N-აცილირება), ასევე არომატულ ბირთვში (C-აცილირება).

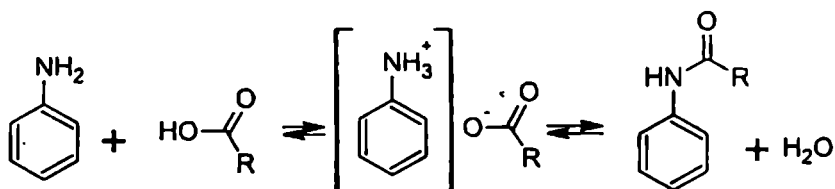
ამინოჯგუფის აცილირება
 აცილირების რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



$\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{OAc}$

პრაქტიკულად ამ დროს იღებენ მორეაგირე ნიკოტიერებების ექვიმოლურ რაოდენობას.

ამინების კარბონმჟავებით აცილირების დროს წარმოიქმნება ამინთა მარილები, რომლებიც გაცხელებით კარგავენ წყლის მოლეკულას და გარდაიქმნებიან ამინებში:

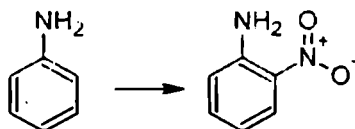


ამინები ასევე კარგად აცილირდება რთული ეთერებით. თუ ორივე კომპონენტი სითხეა აცილირების რეაქცია მიდის გამხსნელის გარეშე, ხოლო თუ ერთ-ერთი მყარია, მაშინ თხევად კომპონენტს იღებენ ჭარბად, რომელიც ასრულებს გამხსნელისა და რეაგენტის როლს.

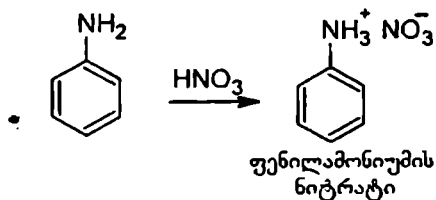
დაწერეთ ამინოეთანის აცილარების რეაქცია ძმარმუჟა-
უთილის ეთერით.

ანილინის აცილირების რეაქციის მაგალითზე განვიხილოთ „ქიმიური ღაცვის“ რეაქციები. ცნობილია, რომ ამინოჯგუფი I რიგის ჩამნაცვლებელია და ამავე დროს ხასიათდება ფუძე თვისებით ანილინისაგან სხვადასხვა წაწარმების მიღების დროს. სინთეზის დაგეგმვის დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს ამინოჯგუფის ამ ორი თვისების გათვალისწინებას.

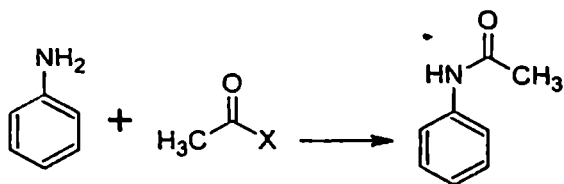
მაგალითად, ეთქვათ ანილინიდან საჭიროა შივილოთ
ო-ნიტროანილინი:



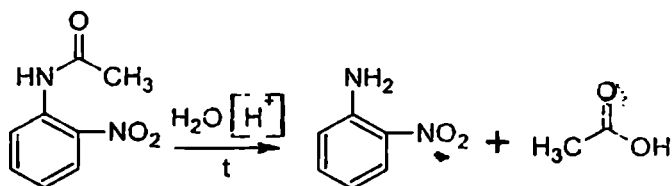
ნიტროჯგუფის ჩანაცვლება არომატულ ბირთვში მიმდინარეობს აზოტმუჟავით, მაგრამ მოცემულ მაგალითში I საფეხურზე მიმდინარეობს მარილის წარმოქმნა.



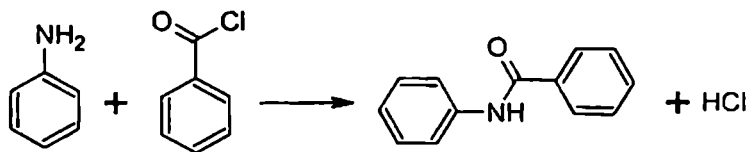
როგორც ვხედავთ, ამ შემთხვევაში ამინოჯგუფი გარდაიქმნა ამონიუმის იონად და რაც მთავარია I რიგის ჩამნაცვლებელი NH_2 -გარდაიქმნა II რიგის ჩამნაცვლებლად, რის შედეგადაც ორთო წარმოებულის ნაცვლად წარმოიქმნება მეტა იზომერი. ამიტომ, საჭირო პროდუქტის მისაღებად I საფეხურზე ახდენენ ამინოჯგუფის ქიმიურ ღაცვას. აცილირებული ამინოჯგუფი ხასიათდება პირველი რიგის ჩამნაცვლებელს, რომელსაც ფუძე თვისებები აღარ გააჩნია.



ამ შემთხვევაში N-აცილირებული ჩამნაცვლებლის ბუნება არ იცვლება და შესაბამისად მეორე ჩამნაცვლებელი (NO_2) ჩანაცვლდება დაგეგმილ ორთო-მდებარეობაში. შემდეგ საუესურზე კი მიმდინარეობს აცილის ვეგუფის მოშორება წყლის, მჟავას ან ტუტის მოქმედებით, რის შედეგადაც საბოლოო პროდუქტში აღსდგება ამინოჯგუფი.



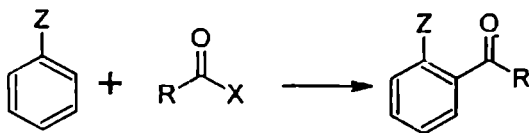
შგავსი მექანიზმით მიმდინარეობს არომატული მჟავას ნაშთის (ბენზოილი) შეყვანა ამინოჯგუფში (შოტენ - ბაუმანის ბენზოილირების რეაქცია).



ნაფთილამინების აცილირება მიმდინარეობს შგავსად. დაწერეთ α და β ამინონაფთალინის აცილირების რეაქცია ჰალოგენანჰიდრიდით.

4.6. აცილირება ბირთვში

არომატული ბირთვი I რიგის ჩამნაცვლებლით, აცილირებას განიცდის უფრო რბილ პირობებში, ვიდრე ჩაუნაცვლებული ბირთვი.



Z პირველი რიგის ჩამნაცვლებელი

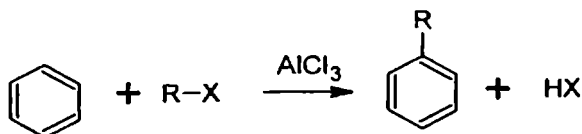
II რიგის ჩამნაცვლებელი (NO_2 , CN , COOH) თვითონ აცილის ჯგუფი $\text{R}-\text{C}(\text{O})-$ იწვევს არომატული ბირთვის დეზაქტივაციას და ის ბირთვი პრაქტიკულად შემდგომში აცილირებას აღარ განიცდის.

5. ალკილირების რეაქციები

ორგანულ ნაერთებში წყალბადის ატომის ნაცვლად ალკილის რადიკალის ჩანაცვლებას ალკილირების რეაქცია ეწოდება. მოლეკულაში ჩანაცვლებული წყალბადის ატომის მდებარეობის მიხედვით არჩევენ C-, N- და O- ალკილირებას. არენების, ამინებისა და სპირტების ალკილირების რეაქციის პირობები და აგენტები განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, ამ რეაქციებს განვიხილავთ ცალ-ცალკე.

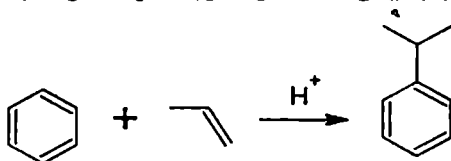
5.1. არენების ალკილირება (C-ალკილირება)

არომატული ბირთვის C-ალკილირების რეაქცია ზოგადი სახით ასე გამოისახება:

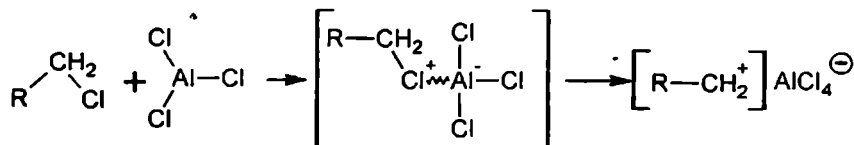


ეს რეაქცია პირველად ჩატარებული იქნა პარიზის უნივერსიტეტში 1977 წელს ჩ. ფრიდელისა და დ.კრაფტის მიერ.

მაალკილირებელ აგენტებად (R-X) შეიძლება გამოყენებული იქნას ნახშირწყალბადების ჰალოგენწარმოებულები (X= Cl, Br, I); სპირტები (X=OH); სულფომჟავების ეთერები (X= O-SO₂-O-CH₃). გარდა ამისა, არომატული ბირთვის ალკილირება შეიძლება განხორციელდეს ალკენებით:



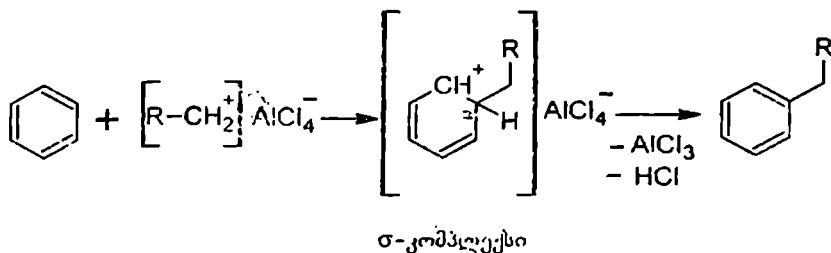
დადგენილია, რომ არომატულ ბირთვში ალკილირების რეაქცია მიმდინარეობს ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმით. რეაქცია ხორციელდება შემდეგი თანმიმდევრობით:



კარბკატიონი წარმოადგენს ელექტროფილურ აგენტს, რომელიც მიიღება ჰალოგენალკილის მოლეკულის პოლარიზაციით და შემდგომ მისგან ჰალოგენის ატომის მოხლეჩით, რომელსაც ანხორციელებენ ალუმინის ქლორიდით ან სხვა რომელიმე ლუისის მჟავით.

არომატულ ბირთვზე კარბკატიონის ურთიერთქმედებით ნელა წარმოიქმნება შუალედური პროდუქტი σ-კომპლექსი (I სტადია), რომლიდანაც AlCl₄⁻-ის ურთიერთქმედებით

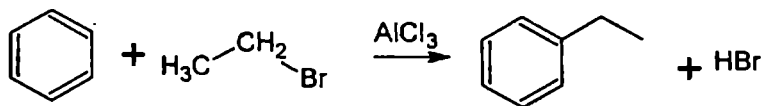
სწრაფად მოიხლიჩება პროტონი და აღსდგება არომატული სისტემა (II სტადია).



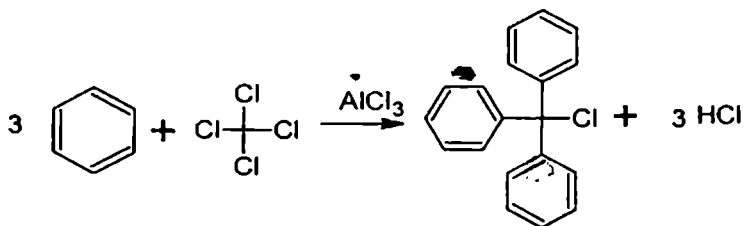
ალკილური რადიკალის აღნაგობიდან გამომდინარე (პირველადი, მეორეული, მესამეული) R-X ბმის პოლარიზაციის ხარისხი შეიძლება განსხვავებული იყოს. მათი ელექტროფილური აქტივობა იზრდება პირველადიდან მესამეულისაკენ. მესამეული ჰალოგენწარმოებულის შემთხვევაში შეიძლება ადგილი ჰქონდეს სრულ დისოციაციას კარბონუმის იონის წარმოქმნით.

დიპოლის დადებითად დამუხტული ბოლო ან კარბონუმის იონი აქტიური ელექტროფილური აგენტია, რომელიც ურთიერთქმედებს ბენზოლთან ან მის წარმოებულთან, რომლებიც ბირთვში შეიცავენ მააქტივირებელ ჩამნაცვლებლებს; მადეზაქტივირებელი ჩამნაცვლებლების შემცველი არომატული ნაერთები ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციაში არ შედიან.

ბენზოლის ჰალოგენალკილით ალკილირების მაგალითად შეიძლება განვიხილოთ ბენზოლის ურთიერთქმედება ბრომიან ეთილთან ალუმინის ქლორიდის თანაობისას, რომლის შედეგადაც ეთილბენზოლი მიიღება:



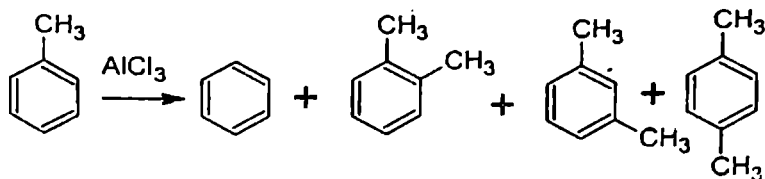
ორი ან მეტი ჰალოგენატომის შემცველი ნაჯერი ნახშირწყალბადების გამოყენებისას კი რეაქცია შემდეგნაირად მიმდინარეობს:



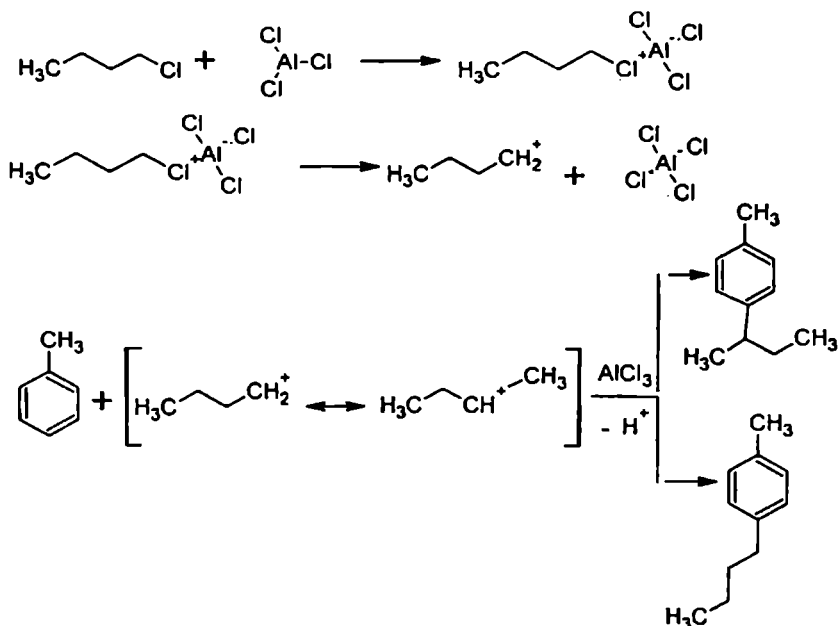
ამ მეთოდით ოთხი ბენზოლის ბირთვის ერთი და იმავე ნახშირბადატომთან დაკავშირება არ ხერხდება; ოთხქლორიანი ნახშირბადისა და ბენზოლისაგან მიიღება ტრიფენილქლორმეთანი:

ფრიდელ-კრაფტსის ალკილირებას ლაბორატორიაში შეზღუდული გამოყენება აქვს, რადგან ამ რეაქციისას მიიღება პროდუქტთა ნარევი, რაც გამოწვეულია რამოდენიმე მიზეზით:

1. ალკილირებისას წარმოქმნილი არომატული ნაერთები უფრო ძლიერი ნუკლეოფილები არიან, ვიდრე საწყისი ნახშირწყალბადები, ამიტომ ურთიერთქმედებენ ჯერ კიდევ რეაქციაში შეუსვლელ ქალოგენალკილთან უფრო სწრაფად, ვიდრე საწყისი ნაერთი. რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ალკილირების მონო-, დი- და პოლიპროდუქტების ნარევი. ბენზოლის მონო-ალკილირების პროდუქტების მისაღებად საჭირო ხდება ნახშირწყალბადის დიდი სიჭარბით გამოყენება.
2. ალკილირების რეაქცია შექცევადია. აქედან გამომდინარე, იგი ცუდად ემორჩილება ორიენტაციის წესს. დაბალ ტემპერატურაზე ყოველთვის მიიღება ყველა შესაძლო იზომერის ნარევი, მაღალ ტემპერატურაზე უპირატესად მიიღება თერმოდინამიკურად უფრო მდგრადი პროდუქტი ჩამნაცვლებლებით მეტამდებარეობაში. შექცევადობის სხვა შედეგია არომატული ნახშირწყალბადების ადვილად მიმდინარე დეზალკილირება, ასევე ჯვარედინი ალკილირება, რომლის მაგალითია ბენზოლისა და ქსილოლების ნარევის წარმოქმნა ტოლუოლის გაცხელებით AlCl_3 -ის თანაობისას:



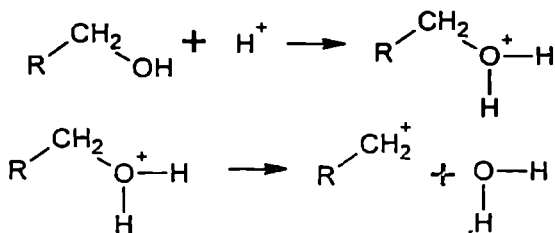
3. რამდენადაც ალკილირების რეაქციაში შუალედურად წარმოიქმნება კარბენიონები (ან მათი კომპლექსები კატალიზატორთან), ადგილი აქვს პირველადი კარბენიონების იზომერიზაციას შეორეულ და შესაძლებელ კარბოკატიონებად. მაგალითად:



აქედან გამომდინარეობს, რომ პირდაპირი ალკილირების რეაქციით არ ხერხდება ან ძნელად მიიღება ალკილბენზოლები სწორხაზობრივი გვერდითი ჯაჭვით. ასე მაგალითად, ბენზოლის ალკილირებისას ქლორიანი პროპილით მიიღება

იზოპროპილბენზოლი, ხოლო ქლორიანი იზობუტილით. კი - მესამეული-ბუტილბენზოლი.

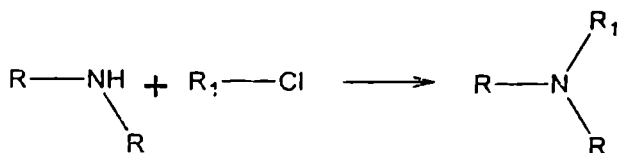
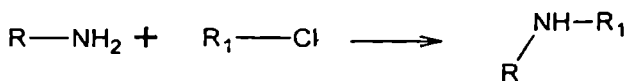
არომატული ნაერთების სპირტებითა და ოლეფინებით ალკილირებისას კატალიზატორის სახით გამოიყენება მინერალური მჟავები: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 . მჟავების მოქმედებით წარმოიქმნება კარბენიონი, რომელიც შემდეგ ურთიერთქმედებს არომატულ ნაერთებთან:



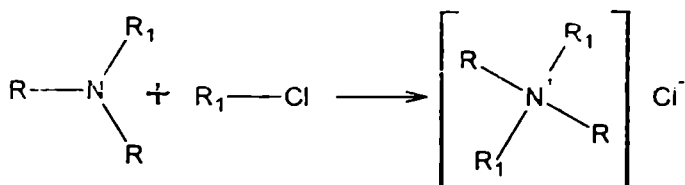
5.2. ამინების ალკილირება (N-ალკილირება)

ამიაკის ურთიერთქმედებით ნახშირწყალბადების ჰალოგენწარმოებულებთან მიიღება ამინი. ამ დროს ყოველთვის მიიღება მონო- და პოლიალკილირების პროდუქტთა ნარევი, რადგან უკვე ჩანაცვლებული ალკილის ჯგუფი აძლიერებს ამინის ნუკლეოფილურობას ამიაკთან შედარებით, და ამინი, წარმატებით უწევს კონკურენციას ამიაკს ჰალოგენალკილთან რეაქციაში. ამიტომ ინდივიდუალური მონო- და დიალკილამინების მისაღებად ლაბორატორიაში გამოიყენება შემოვლთი მეთოდები.

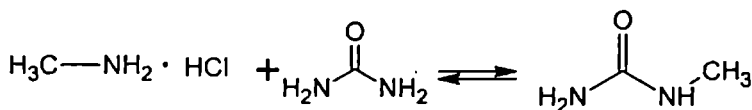
პირველადი და მეორეული ამინების ალკილირებით მიიღება მესამეული ამინი კარგი გამოსავლიანობით შემდეგი სქემით:



ხოლო ჰალოგენალკილის მესამეულ ამინთან ურთი-
ერთქმედებით მიიღება მეოთხეული ამონიუმის მარილი.

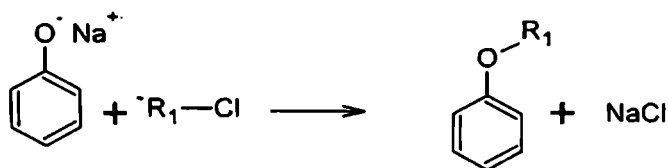
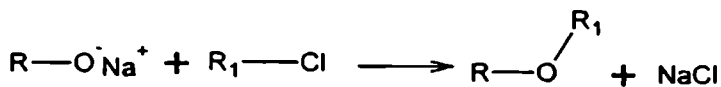


ამინონაერთის ალკილირება მიიღწევა აგრეთვე „გადა-
ამინირების“ (მიმოცვლა) რეაქციით. ამ მეთოდის არსი მდგო-
მარეობს ერთი ფუძის მეორეთი გამოძევაში. მაგ. მეთილ-
შარდოვანას იღებენ მარილმჟავამეთილამინის რეაგირებით
შარდოვანასთან. წონასწორობის მარჯვნივ გადანაცვლებას
ხელს უწყობს შარდოვანას ჭარბი რაოდენობით გამოყენება:

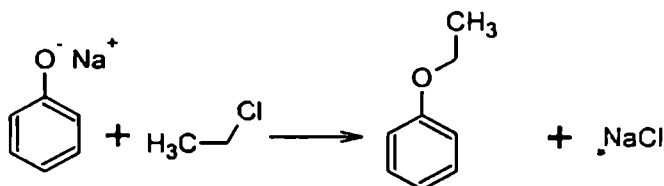


5.3. სპირტების ალკილირება (O-ალკილირება)

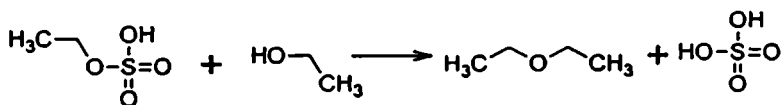
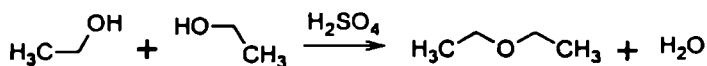
მარტივი ეთერები შეიძლება მივიღოთ ალკოჰო-
ლატებისა და ფენოლატების ჰალოგენალკილით ალკილირე-
ბისას:



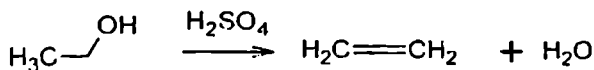
მაგალითად: ფენილეთილეთერი (ფენეტოლი) მიიღება ნატრიუმის ფენოლატის ეთილბრომიდთან ურთიერთქმედებით (ვილიამსონის რეაქცია).



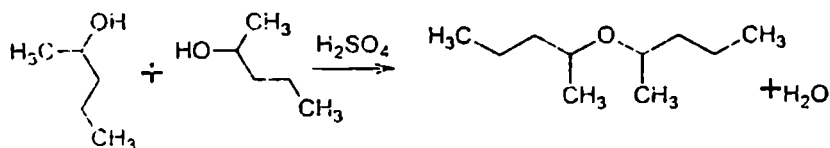
დიდი მნიშვნელობა აქვს სპირტების ალკილირებას. მაგ. დიეთილეთერი მიიღება ეთილის სპირტისა და კონც. გოგირდმჟავას ნარევის გაცხელებით 140°C -მდე. რეაქციის პირველ სტადიაზე წარმოიქმნება გოგირდმჟავა ეთილის ეთერი, რომელიც ურთიერთქმედებს სპირტის მეორე მოლეკულასთან დიეთილეთერის წარმოქმნით:



თანაური პროდუქტის სახით მიიღება ეთილენი:



იზოამილის სპირტის მოლეკულათა შორისი დეჰიდრატაციით გოგირდმჟავას თანაობისას მიიღება დიიზოპროპილენი:



როგორც წინა შემთხვევაში, რეაქციის თანაური პროდუქტია შესაბამისი ალკენი.

მარტივი ეთერების სინთეზის აღწერილი მეთოდი არ გამოდგება მაღალმოლეკულური სპირტების გამოყენებისას, რადგანაც ამ სპირტების დეჰიდრატაციისას ძირითადად ალკენი მიიღება.

6. ნიტრირების რეაქციები

ორგანული ნაერთის მოლეკულაში ნიტროჯგუფის (NO_2) შეყვანას, რომელსაც თან ახლავს C-N ბმის წარმოქმნა ნიტრირება ეწოდება.

ნიტროჯგუფის შეყვანა მოლეკულაში ხდება მისი ჩანაცვლებით წყალბადის ატომის ნაცვლად. ამ ჯგუფის მიერთებით უჯერ $\text{C}=\text{C}$ ბმასთან ან რომელიმე ფუნქციური ჯგუფის (ჰალოგენი, სულფოჯგუფი) ნიტროჯგუფით ჩანაცვლებით.

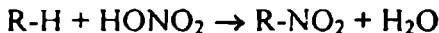
ნიტროჯგუფით წყალბადის ატომის უშუალო ჩანაცვლება ხორციელდება მანიტრირებელი აგენტების საშუალებით. მანიტრირებელ აგენტებად გამოიყენება:

1. სხვადასხვა კონცენტრაციის აზოტმჟავა;
2. კონცენტრირებული აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევი;
3. ტუტემეტალთა ნიტრატები გოგირდმჟავას თანაობით;
4. მეტალთა ნიტრატები მარილმჟავას ან ძმარმჟავა ანჰიდრიდის თანაობისას;
5. აზოტმჟავას ეთერები (ორგანული ნიტრატები);
6. აზოტის ჟანგეულები.

ნიტრონაერთები წარმოადგენენ წყალში უხსნად თხევად ან მყარ, ყვითელი ფერის ნივთიერებებს. არომატული ნიტრონაერთები ნეიტრალური ბუნებისანი არიან, თუ მოლეკულაში არ არის სხვა ჩამსაცვლებელი, რომელთაც შეუძლია ნაერთს მიანიჭონ ფუძე ან მჟავა თვისება.

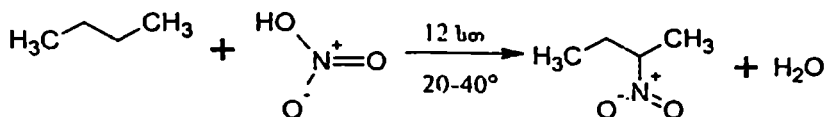
6.1. ალიფატური ნახშირწყალბადების ნიტრირება

ალიფატური ნახშირწყალბადების ნიტრირება ზოგადი სახით, შეიძლება ასე გამოვსახოთ:



ალკანნიტრონაერთები მიიღება თხევადფაზური (კონოვალოვი) და აირფაზური (პესი) ნიტრირებით.

პარაფინები კონცენტრირებული აზოტმჟავას ან აზოტმჟავა - გოგირდმჟავას ნარევის მოქმედებით იყანგებიან. ისინი განიცდიან ნიტრირებას მხოლოდ განზავებული ~12% აზოტმჟავით გაცხელებისას. თხევადფაზური ნიტრირების რეაქციაში შედის ყველა ნახშირწყალბადი თუმცა რეაქციის სიჩქარე და ნიტრონაერთების გამოსავლიანობა დაბალია. საუკეთესო შედეგებია მიღებული მესამეული ნახშირბადატომის შემცველი პარაფინების შემთხვევაში. რეაქციას თან სდევს პოლინიტრონაერთების წარმოქმნა და ჟანგვითი პროცესები.



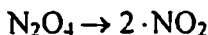
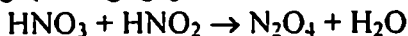
აირფაზური ნიტრირება (პესი) მიმდინარეობს აზოტ-მჟავას ორთქლით $250-400^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე. ტემპერატურის შერჩევა დამოკიდებულია ნახშირწყალბადის ჯაჭვის სიგრძესა და აღნაგობაზე. გრძელჯაჭვიანი და განშტოებული ნახშირწყალბადები ნიტრირდება დაბალ ტემპერატურაზე. რეაქციას თან სდევს ნახშირწყალბადების კრეკინგი, რის შედეგადაც მიიღება კველა შესაძლო ნიტრონაერთი.

2-მეთილბუტანის ნიტრირების მაკალითზე დაწერო ყველა შესაძლო წარმოქმნილი ნიტრონაერთი და დაასახელო.

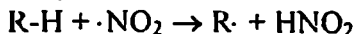
პარაფაზური ნიტრირებისას პოლინიტრონაერთები არ მიიღება.

ნიტრირების რეაქციაზე იხარჯება აზოტმჟავას მხოლოდ 80%, დანარჩენი მოქმედებს როგორც მჟანგავი. ამიტომ ნიტრონაერთებთან ერთად ამ პროცესში მიიღება ჟანგბად-შემცველი ნაერთები: სპირტები, ალდეჰიდები და კეტონები, მჟავები.

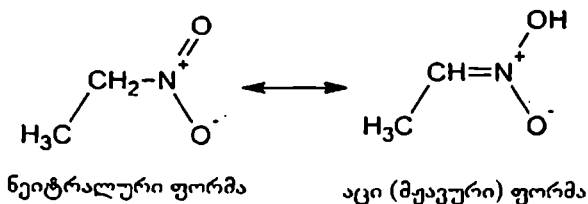
პარაფინების ნიტრირება რადიკალური პროცესია. მანიტრირებელ აგენტს (ინიციატორს) წარმოადგენს აზოტის დიოქსიდის რადიკალი ($\text{NO}_2\cdot$), რომელიც წარმოიქმნება აზოტოვანი მჟავას, მონაწილეობით, რომელიც ყოველთვის არსებობს განზავებულ აზოტმჟავაში:



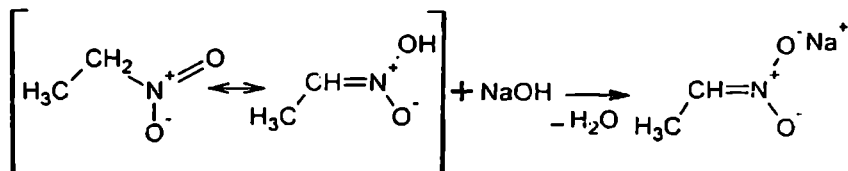
წარმოქმნილი რადიკალი $\cdot\text{NO}_2$ ურთიერთქმედებს ნახშირწყალბადთან თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნით, რომლებიც აზოტის დიოქსიდთან ურთიერთქმედებით იძლევიან ნიტრონაერთებს ან აზოტოვანი მჟავას რთულ ეთერებს:



ალიფატური ნიტრონაერთები არსებობენ ორ ტავტომერულ ფორმაში:

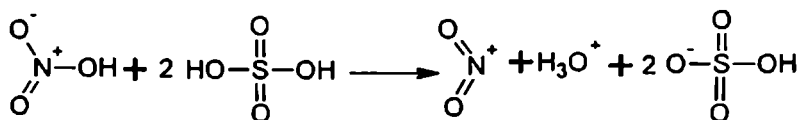


პირველადი და მეორეული ნიტრონაერთები წარმოადგენენ ფსევდომჟავებს, რომლებიც მოქმედებენ ტუტეებთან მარილის წარმოქმნით.



6.2. არომატული ნიტრონაერთები

არომატული ნაერთების ნიტრირებისათვის გამოიყენება კონცენტრირებული აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას (1:2) მანიტრირებელი ნარევი. ნიტრირების რეაქციაში უშუალოდ მონაწილეობს ელექტროფილური რეაგენტი ნიტრონიუმის კატიონი

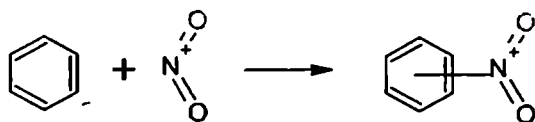


ბენზოლის ნიტრირება მიმდინარეობს 80 °C-ზე აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევის მოქმედებით. ტემპერატურის გაზრდისას წარმოიქმნება მ-დინიტრობენზოლიც, რომელიც ფეთქებადია. ამიტომ ნიტრობენზოლის გასუფთავებისას

არ შეიძლება მისი ბოლომდე გამოხდა, რადგანაც თითქმის ყოველთვის შეიცავს მ-დინიტრობენზოლს.

ბენზოლისა და ზოგადად არომატული ნაერთების ნიტრირება წარმოადგენს ტიპიური ელექტროფილური ჩანაცვლების პროცესს და იონური ხასიათი აქვს.

მანიტრირებელი ნარევიდან წარმოქმნილი ელექტროფილური ნაწილაკი ნიტრონიუმის კატიონი NO_2^+ ურთიერ-ქმედებს არომატული ბირთვის ელექტრონულ ღრუბელთან და წარმოქმნის ე.წ. π -კომპლექსს, რომელშიც NO_2 ჯერ კიდევ არ არის დაკავშირებული ნამდვილი ქიმიური ბმით ბირთვის ნახშირბადატომთან ატომთან, იგი მხოლოდ ექვსი ელექტრონის მთლიანი უარყოფითი მუხტით.



π -კომპლექსი

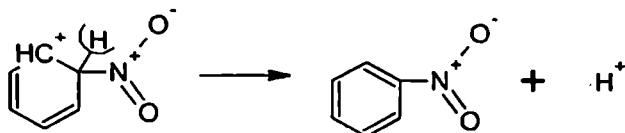
შემდგომში π -კომპლექსი გარდაიქმნება ე.წ. σ -კომპლექსად, რომელშიც ელექტროფილურ ნაწილაკსა და ბირთვის ერთ-ერთ ნახშირბადატომს შორის მყარდება კოვალენტური ბმა დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით. ეს ხდება იმ ელექტრონული წყვილის ხარჯზე, რომელიც შედიოდა არომატული ექვსეულის შემადგენლობაში. კეკულეს ფორმულით სარგებლობისას ეს შეიძლება გამოვსახოთ ბირთვიდან ერთი ორმაგი ბმის მოშორებით და NO_2 -ის მიერთების ადგილის მეზობელ ნახშირბადატომზე დადებითი მუხტის აღნიშვნით, რაც სრულიად პირობითია. სწორი იქნება თუ ვიტყვით, რომ ბირთვი მთლიანადაა დამუხტული დადებითად:



π -კომპლექსი

σ -კომპლექსი

σ-კომპლექსის წარმოქმნა ხდება ძალიან ნელა, ენერგიის დიდი დანახარჯით, ვინაიდან ირრვევა არომატული π-სექსტეტი. შემდგომში არომატული სისტემის აღდგენა ხდება პროტონის მოხლეჩით:



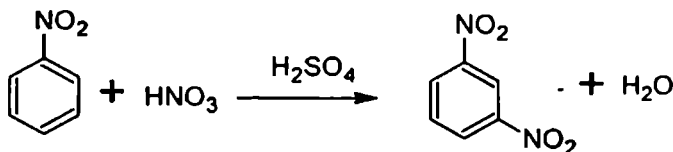
σ-კომპლექსი

ნიტრობენზოლი

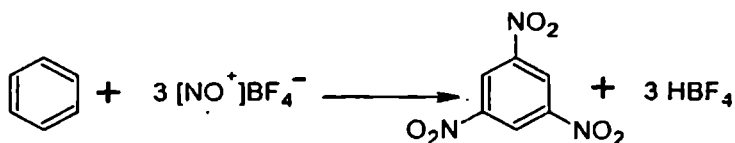
ნიტრირების რეაქცია შექცევადი პროცესია. დადასტურებულია, რომ ნელ სტადიას წარმოადგენს შუალედური კომპლექსის წარმოქმნა, მისი დაშლა კი მიმდინარეობს ელვისებური სისწრაფით. ამიტომ პროცესის სიჩქარე განისაზღვრება ნელი სტადიით.

ნიტრირება უმრავლეს შემთხვევაში კეტეროგენული პროცესია. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ძხოლოდ მჟავურ ფენაში. რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მჟავური ფენის შედგენილობასა და ტემპერატურაზე.

ნიტრობენზოლი, რომელიც შეიცავს მადეზაქტივირებელ NO₂ ჯგუფს, ნიტრირდება აზოტმჟავა - გოგირდმჟავას ნარევით 70 - 80 °C-ზე და მიიღება მ-დინიტრობენზოლი:

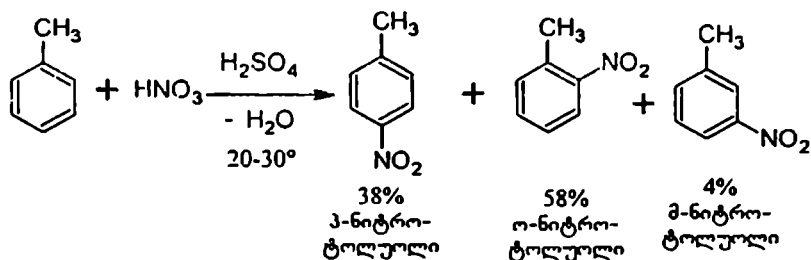


მესამე ნიტროჯგუფის შეყვანა ბირთვში ძალიან რთულია. რეაქციის წარმართვას ესაჭიროება მხოლავი აზოტმჟავასა და ოლეუმის გამოყენება, მაგრამ რეაქცია მიმდინარეობს მცირე გამოსავლიანობით. 1,3,5-ტრინიტრობენზოლის სინთეზის უკეთეს პრეპარატიულ მეთოდს წარმოადგენს ნიტრირება ნიტრონიუმის ტეტრაფთორბორატის გამოყენებით. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში შედარებით მარტივია რეაქციის პირობები და გამოსავლიანობაც მნიშვნელოვნად დიდია.

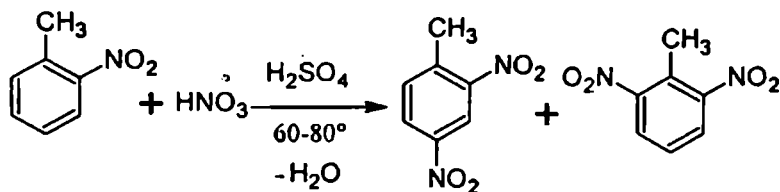


ბენზოლის პოპოლოგები ნიტრირდება უფრო ადვილად ვიდრე ბენზოლი, რაც გამოწვეულია ალკილური ჯგუფების მაქტივირებელი გავლენით.

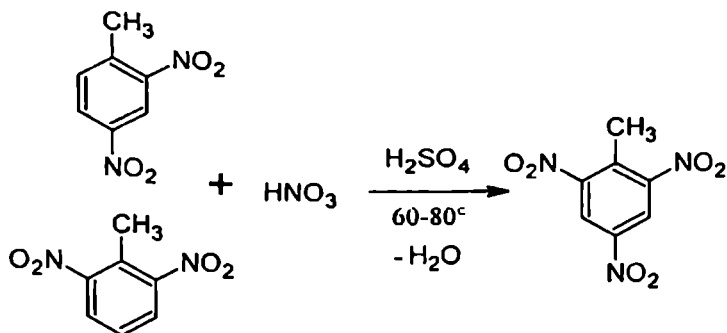
ტოლუოლის ნიტრირებით 20-30 °C-ზე აზოტმჟავა-გოგირდმჟავას ნარევიტ მიიღება ნიტროტოლუოლების ნარევი:



დინიტროტოლუოლები მიიღება მონონიტროტოლუოლების ნიტრირებით 60 - 80 °C:

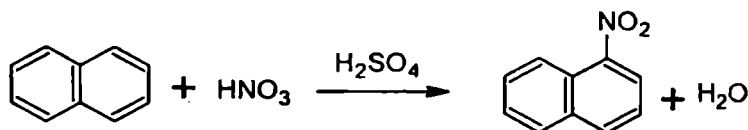


მბოლავი აზოტმჟავასა და კონცენტრირებული გოგირდმჟავას მოქმედებისას 110 °C-ზე ორივე დინიტროტოლუოლი წარმოქმნის 2,4,6-ტრინიტროტოლუოლს:

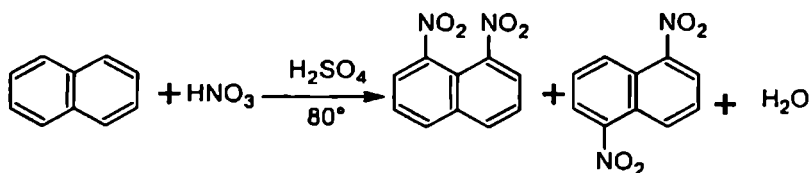


ალკილური ჯგუფების რაოდენობის გაზრდა ბირთვში აადვილებს ნიტრირების პროცესს. ქსილოლები უფრო ადვილად ინიტრება, ვიდრე ტოლუოლი.

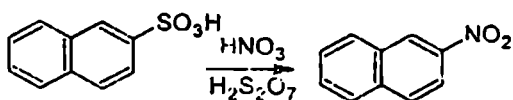
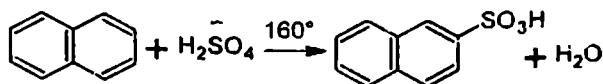
ნაფთალინი ნიტრირდება უფრო ადვილად, ვიდრე ბენზოლი. მანიტრირებელი ნარევის ან მხოლოდ აზოტმუქავას მოქმედებით ოთახის ტემპერატურაზე მიიღება 1-ნიტრონაფთალინი:



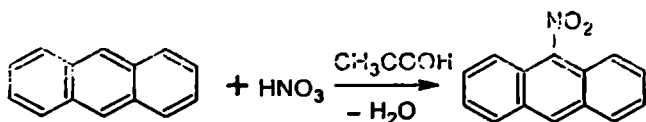
ნაფთალინის (ან 1-ნიტრონაფთალინის) ნიტრირებით 80°C -ზე მიიღება 1,5- და 1,8-დინიტრონაფთალინები:



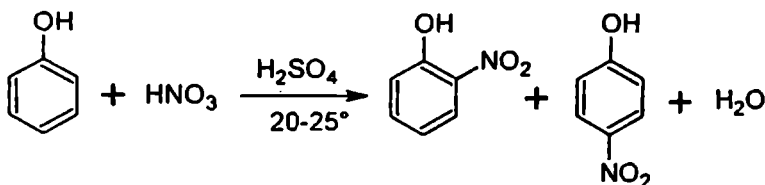
2-ნიტრონაფთალინის მისაღებად ჯერ ახდენენ ნაფთალინის სულფირებას 160°C -ზე, ხოლო შემდეგ მის ნიტრირებას (ცნობილია, რომ სულფოჯგუფი კარგი წამსვლელი ჯგუფია), შემდეგი სქემით:



ანთრაცენი ინიტრება კიდევ უფრო ადვილად, ვიდრე ნაფთალინი. ნიტრირებისათვის გამოიყენება აზოტმჭავა-მსარმჭავას წარევი. ჩანაცვლება ხდება მე-9 მდებარეობაში:

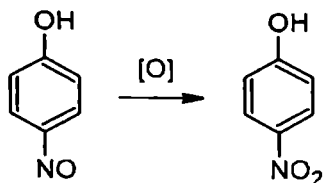
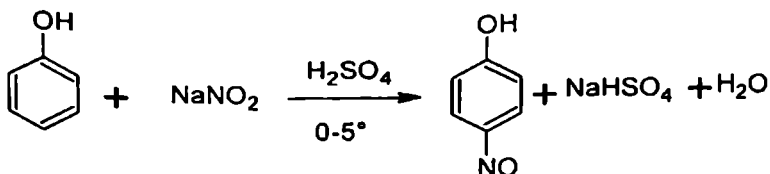


ფენოლი შეიცავს ჰიდროქსილის ჯგუფს, რომელიც ძალზე ააქტიურებს ბენზოლის ბირთვს. ამიტომ ფენოლების ნიტრირება ძალიან რბილ პირობებშია შესაძლებელი. ფენოლი ოთახის ტემპერატურაზე ურთიერთქმედებს 20%-იან აზოტ-მჭავასთან და წარმოქმნის ო- და პ-ნიტროფენოლების წარევეს.

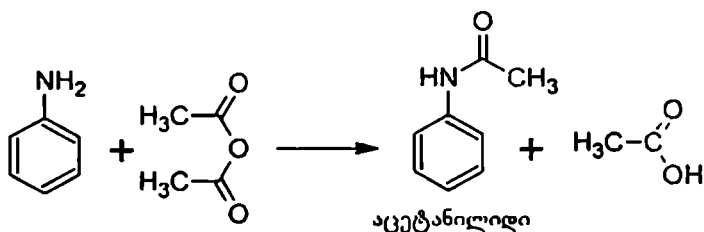


პ-ნიტროფენოლის მიღება შესაძლებელია აგრეთვე პ-ნიტროზოფენოლის დაჟანგვით. რაც შეეხება თვით პ-ნიტროზოფენოლს, იგი მარტივ პირობებში მიიღება ფენოლზე აზოტოვანი მჭავას მოქმედებით 0-5 °C-ზე.

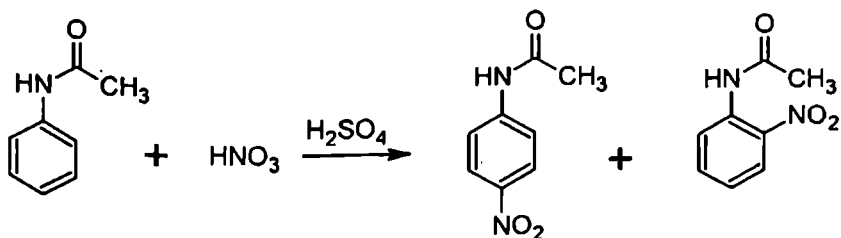
აზოტოვანი მჭავა მიიღება უშუალოდ სარეაქციო მასაში ნატრიუმის ნიტრიტზე გოგირდმჭავას მოქმედებით.



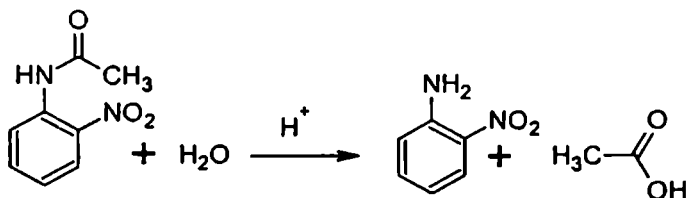
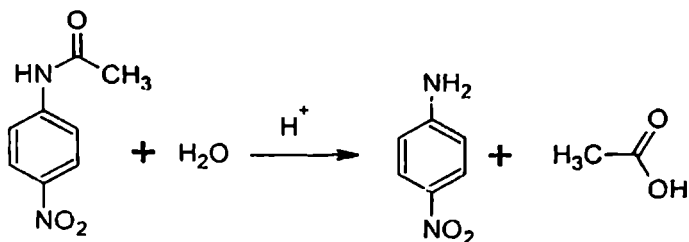
ანილინის უშუალო ნიტრირებით ო- და პ-ნიტროანი-
ლინების მიღება არ ხდება. არომატული ამინები ასეთ
პირობებში იჟანგებიან. იმისათვის, რომ ნიტროჯგუფი
შევიყვანოთ ო- და პ-მდებარეობაში, საჭიროა ამინოჯგუფის
„ქიმიური დაცვა“, რაც აცილირების რეაქციით ხორციელდება:



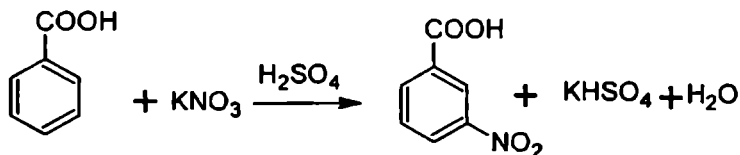
აცეტანილიდის ნიტრირებით 2-3 °C ტემპერატურაზე
მიიღება ო- და პ-ნიტროაცეტანილიდები:



მიღებული ნაერთების ჰიდროლიზით ტუტე ან მჟავა გარემოში მიიღება ო- და პ- ნიტროანილინები:

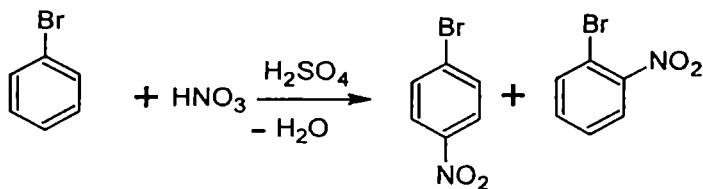


ბენზომჟავას ნიტრირება მიმდინარეობს შედარებით მკაცრ პირობებში, რადგან კარბოქსილის ჯგუფი აპასიურებს ბირთვს. ამ დროს მანიტრირებულ აგენტად გამოიყენება კალიუმის ნიტრატი და კონც. გოგირდმჟავა (ე.ი. აზოტმჟავა წარმოიქმნება უშუალოდ სარეაქციო არეში) ნიტროჯგუფი ჩანაცვლება მეტა- მდებარეობაში:

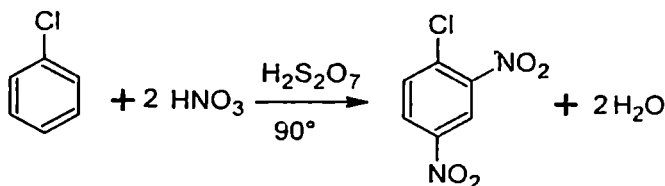


არომატული ჰალოგენწარმოებულების ნიტრირება ზორციელდება უფრო მკაცრ პირობებში, ვიდრე ბენზოლისა, რაც გამოწვეულია ჰალოგენის მადეზაქტივირებელი გავლენით, თუმცა ჰალოგენი ნიტროჯგუფს ორთო- და პარა-მდებარეობაში აგზავნის. ბრომბენზოლზე მბოლავი აზოტმჟა-

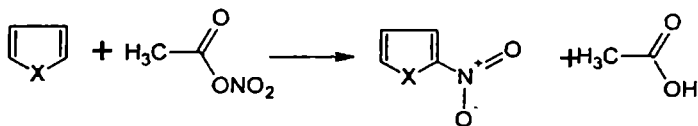
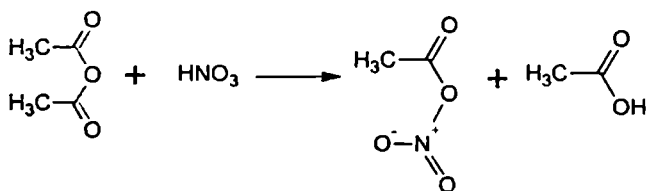
ვასა და კონც. გოგირდმჟავას ურთიერთქმედებით მიიღება ო- და პ-ნიტრობენზოლი



არომატული ჰალოგენწარმოებულის მოლეკულაში ორი ნიტროჯგუფის შესაყვანად საჭიროა მკაცრი პირობები. ქლორბენზოლის ნიტრირებისას აზოტმჟავათი და ოლეუმით 90 °C-ზე მიიღება 1-ქლორ-2,4-დინიტრობენზოლი:

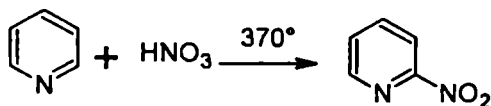
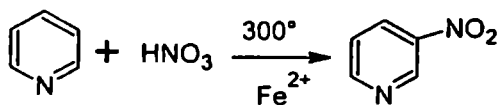


ხუთწევრიანი პეტეროციკლური ნაერთების - ფურანის, თიოფენისა და პიროლის ნიტრირება ხდება აზოტმჟავასა და ძმარანჰიდრიდის ნარევით (აცეტილნიტრატი) 10 °C ტემპერატურაზე. შესაბამისად მიიღება α-ნიტრონაერთები:

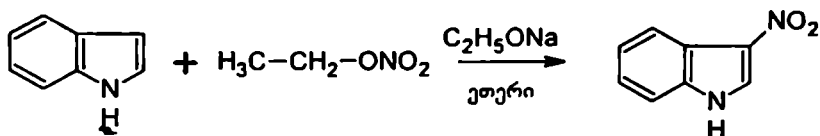


სადაც: X=O,NH,S

ექვსწევრიანი პეტეროციკლური ნაერთის-პირიდინის ნიტრირება მიმდინარეობს უფრო მკაცრ პირობებში. მორეაგირე კომპონენტთა ხსნარებს ამზადებენ შემდეგნაირად: კალიუმის ნიტრატს ხსნიან აზოტმჟავაში, ხოლო პირიდინს 100%-იან გოგირდმჟავაში. მათი ურთიერთქმედებით რკინის კატალიზატორის თანაობისას 300°C -ზე მიიღება 3-ნიტრო-პირიდინი, ხოლო 370°C -ზე 2-ნიტროპირიდინი.



ინდოლის ნიტრირება ხდება რბილ პირობებში ეთილნიტრატით ნატრიუმის ეთილატის თანაობისას ეთერის არეში. მიიღება 3-ნიტროინდოლი:



სარჩევი

1.	ჰალოგენირება	3
1.1.	აციკლური ნაერთების ჰალოგენირება	5
1.1.1.	ალკანების ჰალოგენირება	5
1.2.	ალდეჰიდებისა და კეტონების, მჟავების, ეთერების პირდაპირი ჰალოგენირება	7
1.3.	ჰალოგენის მიერთება π ბმასთან	9
1.4.	ჰალოგენწყალბადის მიერთება უჯერ ბმასთან	12
1.5.	არომატული ნახშირწყალბადების ჰალოგენირება	16
1.6.	ფუნქციური ჯგუფებით ჩანაცვლებული არომატული ბირთვის ჰალოგენირება	19
2.	დიაზოტირების რეაქცია	22
2.1.	არომატული დიაზონერტები	22
2.2.	დიაზონიუმნაერთების რეაქციები	30
2.2.1.	დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ჰიდროქსილით	31
2.2.2.	დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება წყალბადით	32
2.2.3.	დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ჰალოგენებით (ზადმეიერის რეაქცია)	33
2.2.4.	დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ციანოჯგუფით	35
2.2.5.	დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება მერკაპტოჯგუფით	36
2.2.6.	არომატული აზოტწარმოებულების მიღება	36
2.3.	პრაქტიკული მითითებანი აზოსაღებრების სინთეზისათვის	39
3.	გრინიარის რეაქციები	41
3.1.	ნახშირწყალბადების სინთეზი	43
3.2.	სპირტების სინთეზი	44
3.2.1.	ალდეჰიდებისა და კეტონების სინთეზი	46
3.2.2.	კარბონმჟავების სინთეზი	47
4.	აცილირების რეაქციები	48
4.1.	არომატული ნაერთების აცილირება (ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციები)	50
4.2.	ჰიდროქსილის ჯგუფის აცილირება	53
4.3.	სპირტების აცილირება (ეთერიფიკაციის რეაქცია)	54
4.4.	ფენოლების აცილირება	60
4.5.	ამინების აცილირება	62
4.6.	აცილირება ბირთვში	65
5.	ალკილირების რეაქციები	65

5.1.	არენების ალკილირება (C-ალკილირება)	65
5.2.	ამინების ალკილირება (N-ალკილირება)	70
5.3.	სპირტების ალკილირება (O-ალკილირება)	71
6.	ნიტრირების რეაქციები	73
6.1.	ალიფატური ნახშირწყალბადების ნიტრირება	74
6.2.	არომატული ნიტრონაერთები	76