

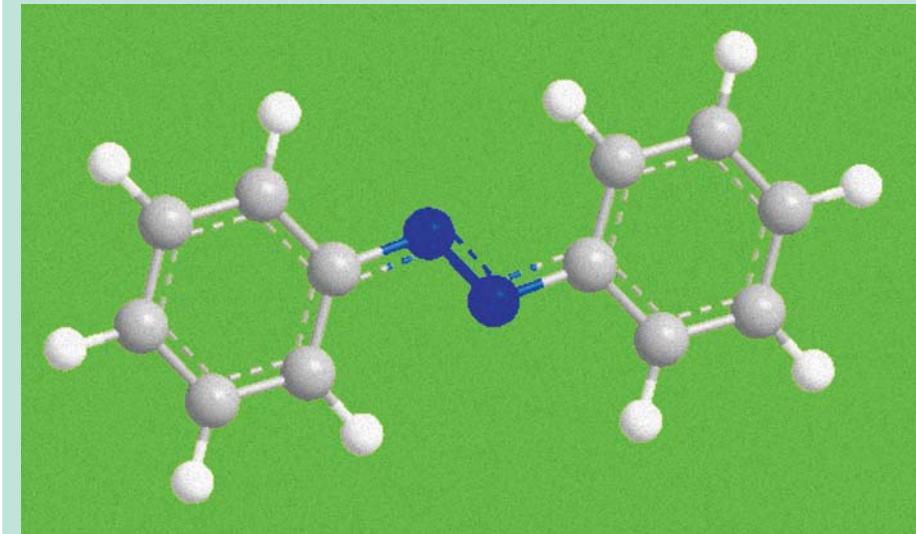
ორგანული სინთეზი

ნაწილი II

დამხმარე სახელმძღვანელო

ნ. ლონდაძე, ლ. თალაკვაძე, ზ. გელიაშვილი,
ე. ელიზბარაშვილი, ფ. აფხაზავა, გ.ჭირაქაძე

ორგანული სინთეზი



ტექნიკური უნივერსიტეტი
2005

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

6. ლონდაპი, ლ.თალაკვაპი, ზ.გელიაშვილი,
ე. ელიზბარაშვილი, ფ. აჭხაზავა, გ. ჭირაძეამ

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

დამხმარე სახელმძღვანელო განკუთვნილია ქიმიური ტექნოლოგის 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.

ორგანული სისტემები

ეპილოგი II



დამტკიცებულია დამხმარე
სახელმძღვანელოდ სტუ-ს
სარედაქციო-საგამოწევემლო
საბჭოს მიერ

რეცენზენტები: ქ.მ.დ. შ. ჯაფარიძე
ქ.მ.კ. ნ. ჩაჩუა

რედაქტორი: ქ.მ.კ. მ. მაისურაძე

ତବିଲ୍‌ଗୀର
2005

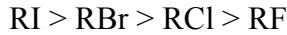
© გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2005
ISBN 99940-40-32-4 (სამივე ნაწილი)
ISBN 99940-40-40-37-5 (მეორე ნაწილი)

1. ჰალოგენირება

ორგანული ნაერთის მოლეკულაში ჰალოგენის შეყვანას ჰალოგენირება ეწოდება.

ჰალოგენაწარმები გამოიჩინა მაღალი რეაქციის-უნარიანობით, ადვილად ჩაინაცვლებიან მრავალი სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფით და შესაბამისად გარდაიქმნებიან ორგანულ ნაერთთა სხვადასხვა კლასებად. გარდა ამისა, ისინი წარმოადგენენ საუკეთესო გამსხველებს. 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.

ჰალოგენაწარმების რეაქციისუნარიანობა იზრდება შემდეგი მწერივის მიხედვით:



ჰალოგენნაერთებიდან დიდი გამოყენება აქვს ქლორ და ბრომ ნაწარმებს.

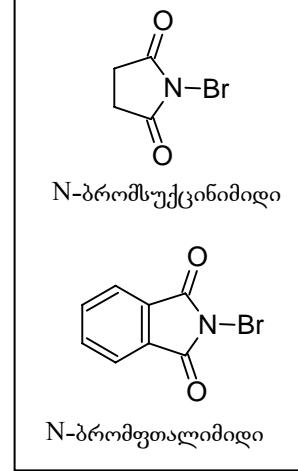
ალკილ- და არილბრომიდები ხასიათდებიან შესაბამის ქლორნაწარმებთან შედარებით მაღალი რეაქციისუნარიანობით, მაგრამ მათი გამოყენება წარმოებაში შეზღუდულია უფრო მაღალი ღირებულებით. იოდნაწარმები კი შედარებით ძნელად მიიღებიან და არამდგრადები არიან. ფტორნაწარმები ნაკლებად შესწავლილია და აქვთ სპეციფიკური გამოყენება.

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 ფოსფორის 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 ჰალოგენანჰიდრიდები), სპეციფიკური გამოყენება აქვს ჰიპოჰალოგენმჟავებს $HClO$, $HBrO$, S_2Cl_2 , $SiCl_4$ -ს.



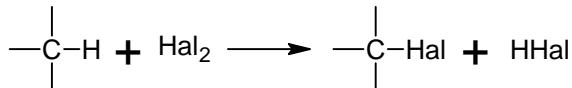
კლასად: პირდაპირ და პირდაპირ ჰალოგენებად.

პირდაპირი ჰალოგენირების რეაქციებს მიეკუთვნება ორგანულ მოლეკულაში წყალბადის ჰალოგენით ჩანაცვლება და ჰალოგენის მიერთება ჯერად ბმასთან ($>C=C<$, $-C\equiv C-$). გარდა ამისა, ჰალოგენის შეყვანა შეიძლება სხვა ფუნქციური ჯგუფების ჩანაცვლებით. მაგ. პიდროქსილის ჯგუფისა - სპირტებში. ეს არის არაპირდაპირი ჰალოგენირება. ორივე შემთხვევაში წარმოიქმნება ნახშირწყალბადების ჰალოგენწყალბადები. დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ჰალოგენის შეყვანას კარბოქსილის, ამინო, ამიდურ, სულფო და სხვა ფუნქციურ ჯგუფებში, რაც ზრდის ამ ჯგუფების რეაქციის-უნარიანობას.

1.1. აციკლური ნაერთების ჰალოგენირება

1.1.1. ალკანების ჰალოგენირება

ნაჯერი ნახშირწყალბადების ჰალოგენირება ძირითადად პირდაპირი გზით, ე.ო. თავისუფალი ჰალოგენის მოქმედებით ხორციელდება:



რეაქციებში წყალბადის ჩანაცვლების უნარის მიხედვით ჰალოგენები ასე განლაგდებიან $F > Cl > Br > I$.

ნაჯერი ნახშირწყალბადების პირდაპირი ჰალოგენირების რეაქციდან ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს ქლორირების რეაქციას. ნახშირწყალბადების ქლორირებისას წარმოიქმნება ჰალოგენწარმოებულების ნარევი.

უმარტივესი ალკანის-მეთანის ქლორირება მიმდინარეობს შემდეგი პროცესების წარმოქმნით:



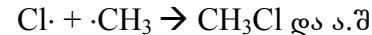
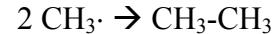
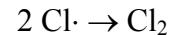
ალკანებში მასის ზრდასთან ერთად ნარევში იზრდება ჰალოგენწარმოებულების რაოდენობა.

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

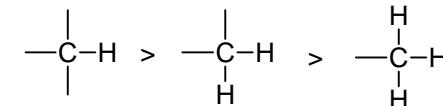
ჰალოგენის რადიკალის ინიცირება ხდება სითბური ან სხივური ენერგიის მოქმედებით ან ორგანული პეროქსიდების R-O-O-R დამატებით, რომელთაც უნარი აქვთ ადვილად წარმოქმნან თავისუფალი რადიკალები:

1. $Cl_2 \xrightarrow{\text{hv}} 2Cl\cdot$ ჯაჭვის ინიცირება
2. $CH_4 + Cl\cdot \rightarrow CH_3\cdot + HCl$ ჯაჭვის გაგრძელება
3. $CH_3\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$
4. $CH_3Cl + Cl\cdot \rightarrow \cdot CH_2Cl + HCl$ და ა.შ. CCl_4 -ის წარმოქმნამდე

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



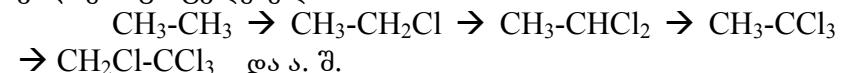
ალკანების ქლორირებისას ზომიერი ტემპერატურის პირობებში წყალბადატომების ჩანაცვლება ქლორით ნახშირბადატომის ბუნებიდან გამომდინარე იცვლება შემდეგნაირად:



შესამული მეორეული პირველადი

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

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ატომების ურთიერთგავლენის გამო ქლორით ერთჩანაცვლებული ნახშირბადის ატომი უფრო აქტიურად ჩაინაცვლებს ქლორის მეორე ატომს, ვიდრე ჩაუნაცვლებელი:



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

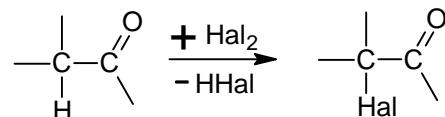
დესტრუქციული მოქმედება შეიძლება შემცირებული იქნეს შემდეგი მეთოდებით:

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

1.2. ალდეკიდებისა და კეტონების, მჟავების, ეთერების პირდაპირი ჰალოგენირება

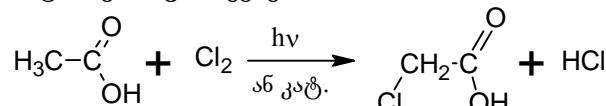
ალკილებთან დაკავშირებული ფუნქციური ჯგუფების ბუნებას დიდი გავლენა აქვს რეაქციის მსვლელობაზე და მიმართულებაზე.

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



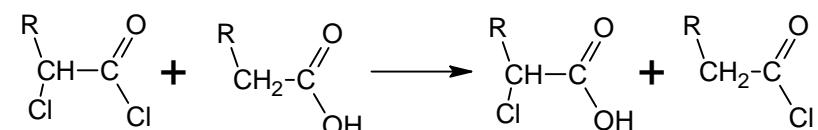
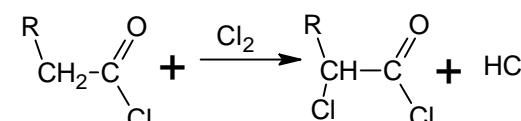
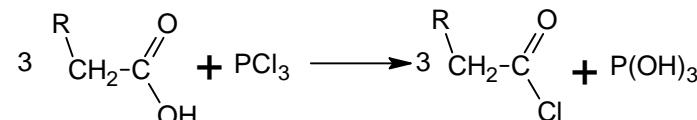
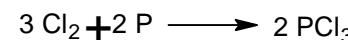
რეაქციის პირობებზე დამოკიდებულებით შეიძლება მიღებულ იქნას მონო-, დი-, ტრი ან პოლიპალოგენნაწარმები.

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



ძმარმჟავას ჰალოლოგებში 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-

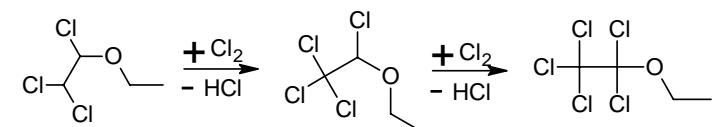
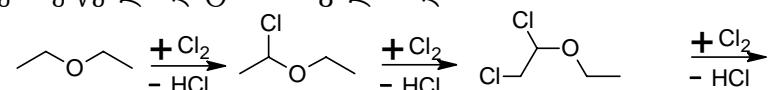
ებით გადაჰყავს ჰალოგენანჰიდრიდში. კარბონილის ჯგუფი კი შედარებით ააქტიურებს α -მდებარეობას.



და ა.შ.

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

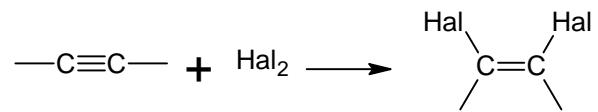
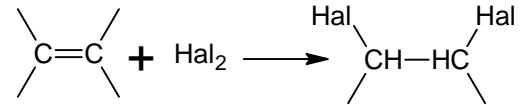
მარტივი ეთერების ჰალოგენირება საფეხურებრივად მიმდინარეობს. ოთახის ტემპერატურაზე ჰალოგენირებისას ჯერ ჩანაცვლდება უანგბადის მიმართ α -მდებარეობაში მყოფი ერთი წყალბადატომი, შემდეგ თანდათანობით β -მდებარეობაში ყველა წყალბადატომი და ბოლოს α -მდებარეობაში მყოფი მეორე წყალბადატომი. მაგალითად:



თუ დიეთილეთერის ქლორირებას თავისუფალი ქლორით -20°C ჩავატარებთ, ჯერ ჩანაცვლდება α -მდებარეობის, ხოლო შემდეგ α' -მდებარეობის წყალბადატომები.

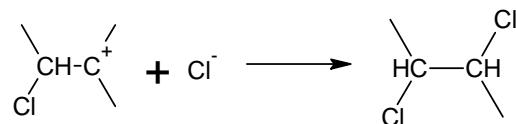
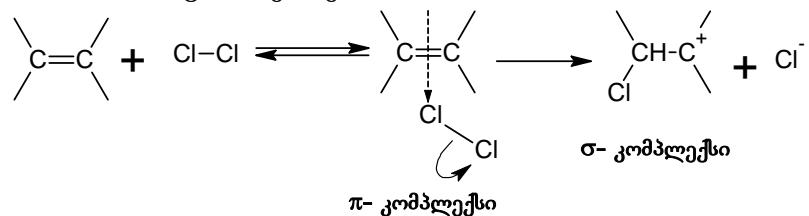
1.3. ჰალოგენის მიერთება π ბმასთან

უჯერი ნახშირწყალბადები (ალკენები, ალკინები, ალკალიენები) და მათი ნაწარმები (უჯერი სპირტები, ეთერები, ალდეჰიდები და კეტონები, მჟავები) ადვილად იერთებენ ჰალოგენს და წარმოქმნიან შესაბამის ჰალოგენწარმოებულებს:



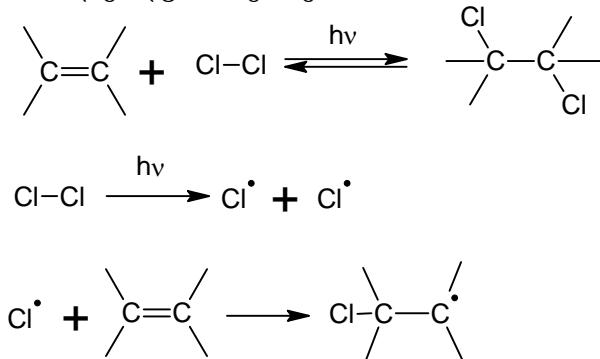
ეს რეაქციები შეიძლება განხორციელდეს ორი მექანიზმით: იონური (ელექტროფილური მიერთება A_E) და რადიკალური (რადიკალური მიერთება A_R).

1. იონური მიერთება



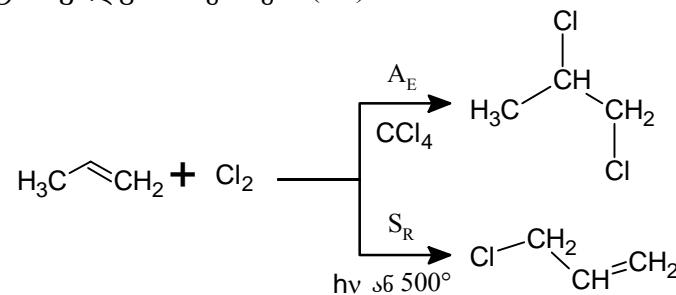
სადაც ე ელექტროფილური რეაგენტია (გამხსნელი ან კატალიზატორი AlCl_3 , BF_3 და სხვა), რომელიც იწვევს Cl_2 მოლეკულის პოლარიზაციას, ჰალოგენის ელექტროფილური მიერთებისას ხდება ტრანს- მიერთება.

2. რადიკალური მიერთება

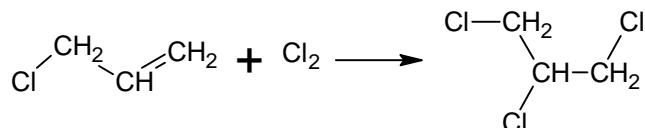
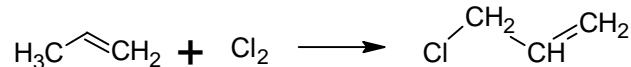


და ა.შ. რეაქცია ჯაჭვურად მიმდინარეობს.

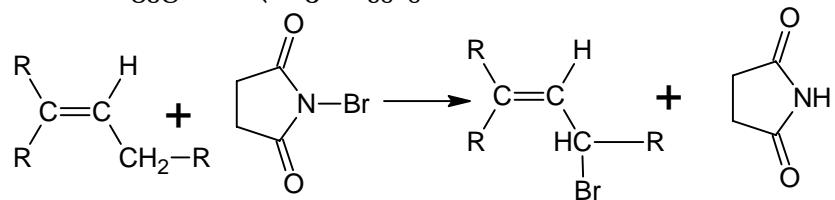
უნდა აღინიშნოს, რომ ალკენების ჰალოგენირებისას რეაქციის მიმართულება და შესაბამისად წარმოქმნილი პროდუქტის ბუნება დიდადა დამოკიდებული რეაქციის პირობებზე. ასე მაგალითად, პროცენტის ქლორირებისას სხვადასხვა პირობებში მიმდინარეობს რადიკალური ჩანაცვლება (S_R) ან ელექტროფილური მიერთება (A_E).



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



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



რეაქცია მიმდინარეობს კრისტალური N-ბრომსუქცინ-იმიდის ზედაპირზე რადიკალურ-ჯაჭვური მექანიზმით.

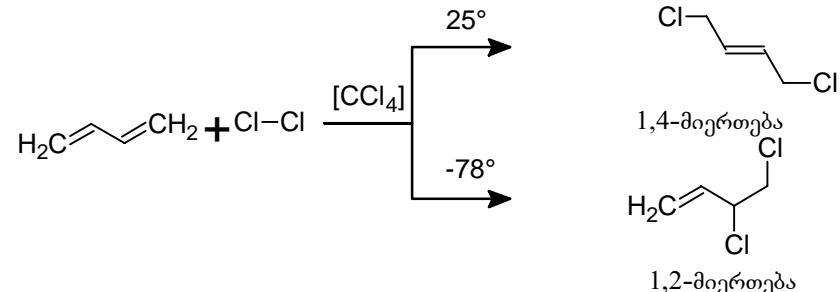
რატომ არ ღებულობენ 1,2,3-ტრიქლორპროპანს პროპანის პირდაპირი ქლორირებით?

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

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

დაწერეთ შესაბამისი რეაქციის განტოლება.

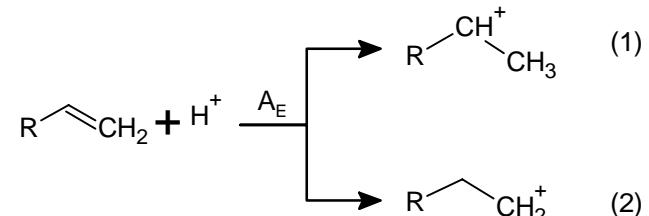
შეუღლებული დიენების ჰალოგენირებას მივყავართ იზომერული დიპალოგენიდების წარმოქმნამდე:



1.4. ჰალოგენების მიერთება უჯერ ბმასთან

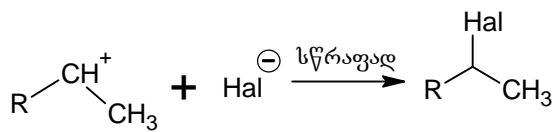
ჰალოგენების მიერთება უჯერ ბმასთან ძირითადად მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წარმოებული ნახშირბადატომს. მიერთება მიმდინარეობს უფრო სწრაფად, როცა წარმოიქმნება

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

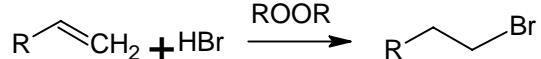


ორი შუალედური კარბოკატიონიდან უფრო მაღალი მდგრადობით ხასიათდება (1), რადგან დადებითად დამუხტულ ნახშირბადატომთან დაკავშირებული ალკილური ჯგუფების რიცხვის ზრდასთან ერთად იზრდება დადებითი მუხტის დელოკალიზაცია და შესაბამისად კარბოკატიონის მდგრადობა.

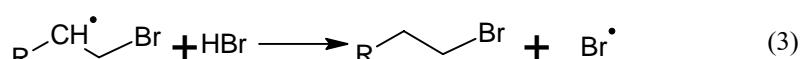
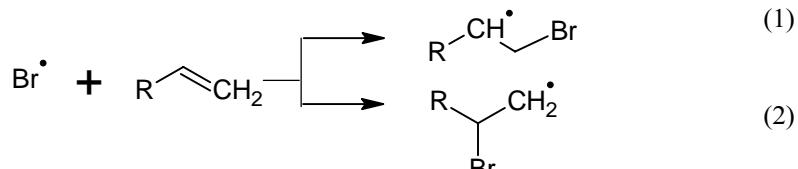
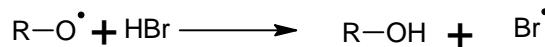
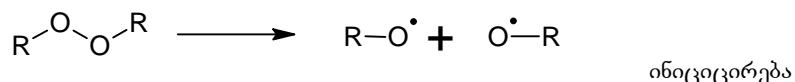
მეორე საფეხურზე მიმდინარეობს უარყოფითად და-მუხტული ჰალოგენის მიერთება კარბოკატიონთან



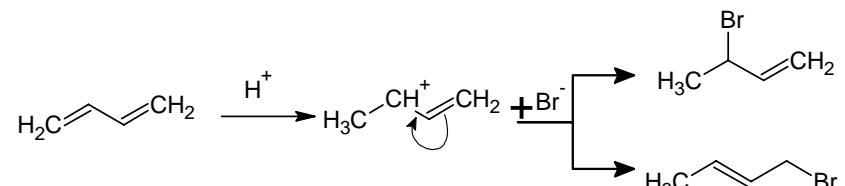
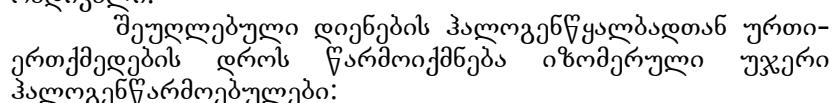
მსგავსად მიმდინარეობს ბრომწყალბადის მიერთება უქანგბადო არეში. უანგბადის არეში კი წარმოიქმნება პერო-ქსიდები, რომლებიც ცვლიან რეაქციის მქანიზმს და საბოლოო პროდუქტის ბუხებას (კარაშის ეფექტი).



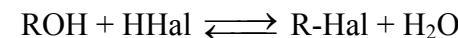
პროცესის ასეთი ანომალია შეიძლება აიხსნას რეაქტორის რადიკალური მექანიზმით, რომელიც აგრეთვე 2 სტადიად მიმდინარეობს:



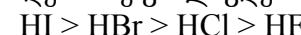
აღნიშნული რეაქციის დროს წარმოიქმნება მდგრადი რადიკალი.



სპირტებთან ჰალოგენწყალბადმჟავების ურთიერთქმედების რეაქცია შეიძლება გამოისახოს ტოლობით:

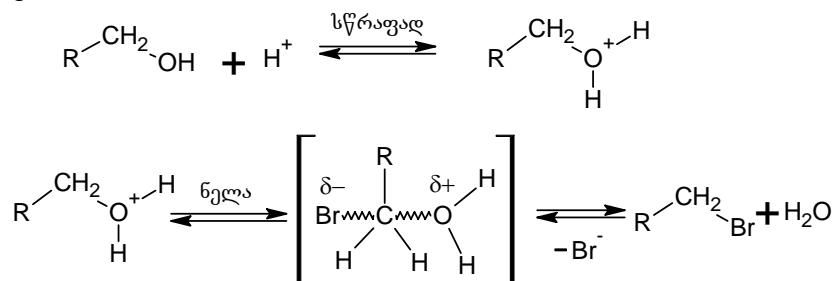


რეაქცია შექცევადია, ამიტომ იყენებენ კონცენტრირებულ ჰალოგენწყალბადმჟავებს ან სპირტს აჯერებენ მშრალი ჰალოგენწყალბადით, რეაქციისუნარიანობის მიხედვით ჰალოგენწყალბადები ასე განლაგდებან:



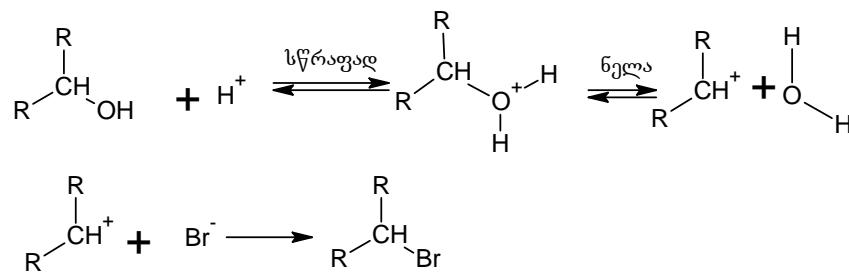
რეაქციის სიჩქარე მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული სპირტის აღნაგობაზე. ჰიდროქსილის ჩანაცვლება ყველაზე ადვილად მიძღინარეობს მესამეულ სპირტებში (R_3C-OH), შემდეგ მეორეულ (R_2CHOH) და მნელად პირველადში ($R-CH_2-OH$).

პირველად სპირტებთან რეაქცია მიმდინარეობს S_N2 გე-ქანიზმით:



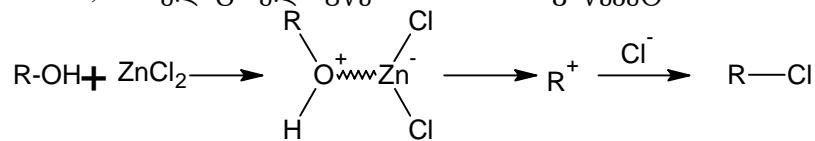
სადაც R- პირველადი ალკილ რადიკალია.

მეორეული და მესამეული სპირტები ამ პირობებში რეა-
გირებენ S_N1 მექანიზმით.



ნორმალური სპირტების მასის ზრდასთან ერთად მცირდება ჩანაცვლების რეაქციის სიჩქარე და მაღალმოლექულური ჰალოგენალკილების მიღებისათვის საჭიროა უფრო ხანგრძლივი გაცხელება (ოქტადეკანოლის C₁₈H₃₇OH შემთხვევაში დრო შეადგენს ($\tau=24-30$ სთ).

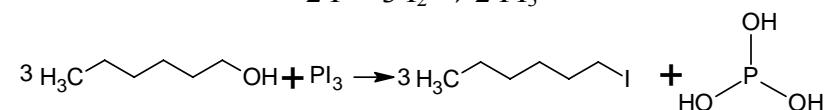
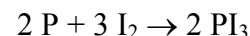
ზოგიერთ შემთხვევაში რეაქციის დაჩქარებისათვის იყენებენ უწყლო თუთიის ქლორიდს -ZnCl₂ კატალიზატორის სახით, რომელიც ხელს უწყობს C-O ბმის გაწყვეტას.



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

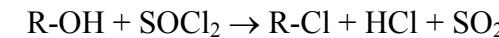


აგრეთვე იყენებენ ფოსფორისა და ჰალოგენის ნარევს. ალკანიდებს ძირითადად ღებულობენ ასეთი ნარევის (P+I₂) გამოყენებით.



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

რითად პროდუქტან ერთად წარმოიქმნება აირადი ნივთიერებები:

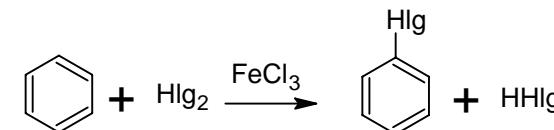


აღნიშნული რეაქცია მიმდინარეობს სწრაფად და მაღალი გამოსავლიანობით.

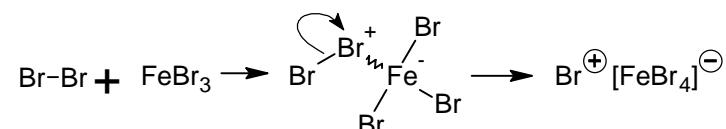
1.5. არომატული ნახშირწყალბადების კალოგენიზაცია

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

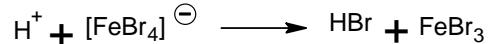
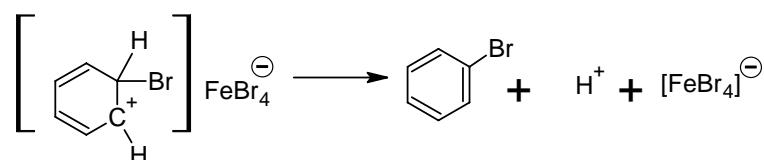
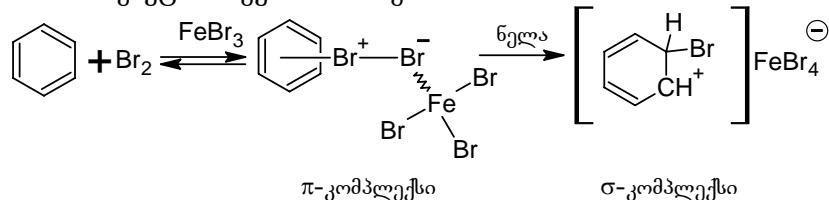
არომატული ნაერთების ჰალოგენირება (Cl₂, Br₂) ბირთვში ძირითადად ხორციელდება თხევად ფაზაში ოთახის ტემპერატურაზე ან გაცივებით. კატალიზატორად გამოყენებულია ლუისის მჟავები (AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃ და სხვა).



ეს რეაქცია არომატულ ბირთვში ჩანაცვლების ელექტროფილური რეაქციის ტიპიური მაგალითია. კატალიზატორის როლი მდგომარეობს ჰალოგენის კატიონის (ელექტროფილური ნაწილაკის) ფორმირებაში. ელექტროფილი შეიძლება იყოს Br⁺ კატიონი ან პოლარიზებული Br₂-ის მოლეკულა.

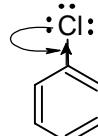


რეაქციის მექანიზმი ასეთია:



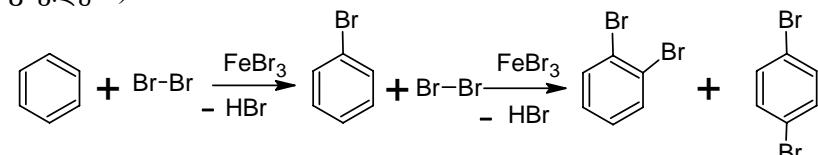
წარმოქმნილი σ -კომპლექსი არ ხასიათდება არომატულობით, რადგან π -ელექტრონი დელოკალიზებულია 5 ნახშირბადატომზე, ხოლო მეტქვე ნახშირბადატომი გადადის ნაჯერ მდგომარეობაში (sp^2 -ჰიბრიდიზაცია), მეორე სტადიაზე σ -კომპლექსი ფუძის ($[\text{FeBr}_4]$) მოქმედებით იწყვეტს პროტონს და კვლავ გადადის არომატულ ნაერთში. სტაბილიზაციის ენერგია ხელს უწყობს რეაქციის ამ მიმართულებით წარმართვას და არა მიერთების წროდუქტების წარმოქმნას.

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

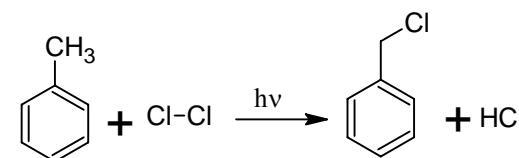


ამ შემთხვევაში ინდუქციური ეფექტი ფარავს მეზომერულ ეფექტს და ბენზოლის ბირთვის ყველა ნახშირბად-

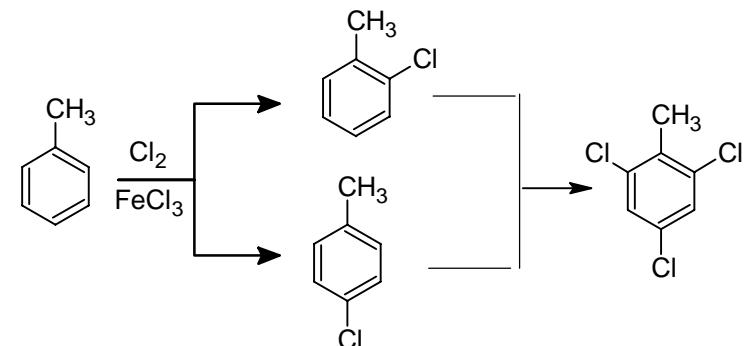
ატომი ნაწილობრივ დადებითად იმუხტება, რის გამოც მისი რეაქციისუნარიანობა Se რეაქციაში ყველა ჩამნაცვლებლის მიმართ შემცირებულია (ტიპიური მეორე რიგის ჩამნაცვლებლის გავლენა), ამავე დროს მეზომერული ეფექტის არსებობის გამო ნაკლებად დადებითად დამუხტული არის ჰალოგენის მიმართ ორთო- და პარა- ნახშირბადატომი. ამასთან 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 მუავების თანაბისას ჰალოგენირების დროს ჰალოგენირება ხდება ბირთვში:



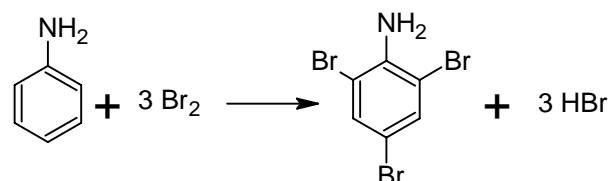
ნაფთალინის ჰალოგენირება ბენზოლთან შედარებით რბილ პირობებში მიმდინარეობს, კატალიზატორის გარეშე ჰალოგენირების დროს წარმოიქმნება α -ჰალოგენნაფთალინი.



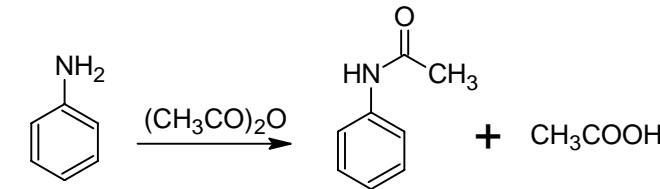
ჰალოგენის შემდგომი მოქმედებისას წარმოიქმნება ნარევი დი- და პოლიჰალოგენიდებისა (1,4-; 1,5-; 1,8- და ა.შ.), მაღალ ტემპერატურაზე (500°C) ჰალოგენირების დროს წარმოიქმნება α - და β -ჰალოგენჩანაცვლებული ნაფთალინი. დაწერეთ შესაბამისი რეაქციები.

1.6. ფუნქციური ჯგუფებით ჩანაცვლებული არომატული პირობების ჰალოგენირება

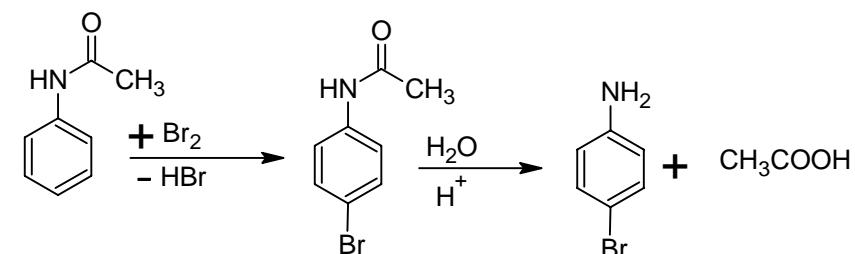
პირველი რიგის ჩამნაცვლებლები (NH_2 , OH და სხვა) აძლიერებენ არომატული ბირთვის რეაქციის უნარს, ამიტომ ასეთი ნაერთების ჰალოგენირება შეიძლება განხორციელდეს კატალიზატორის გარეშე და ბირთვში ერთდროულად ნაცვლდება ჰალოგენის სამი ატომი $2,4,6$ მდებარეობაში.



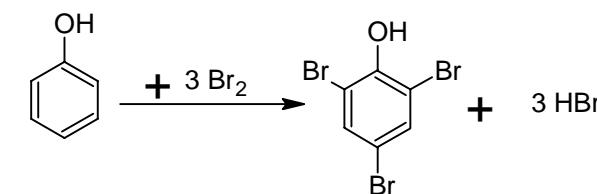
იმისათვის, რომ წარმოიქმნას მონბრომანილინი, აუცილებელია ამინოჯგუფის გადაყვანა ნაკლებად აქტიურ აცილამინის ჯგუფში ($-\text{NHCOC}_2\text{H}_5$), რომელიც აგრეთვე პირველი რიგის ჩამნაცვლებელს წარმოადგენს.



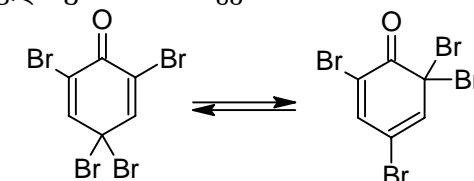
წარმოქმნილი აცეტანილიდის ბრომირებისას (ძმარმუა-ვაში) მიიღება პ-ბრომაცეტანილიდი, ხოლო ამ უკანასკნელის ჰიდროლიზით მჟავა არეში მიიღება პ-ბრომანილინი:



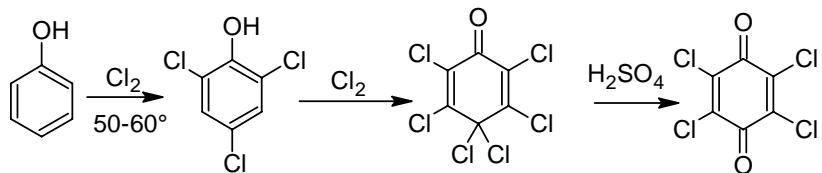
ფენოლის წყალხსნარზე ბრომიანი წყლის მოქმედებით წარმოიქმნება 2,4,6-ტრიბრომფენოლი:



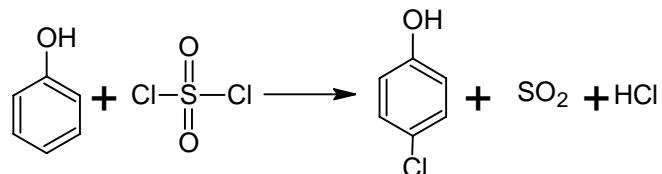
ხოლო ბრომიანი წყლის სიჭარბისას წარმოიქმნება ე.წ. „ტრიბრომფენოლ ბრომიდის“ თეთრი ნალექი – ორი ტაუტომერული ფორმის ნარევის სახით.



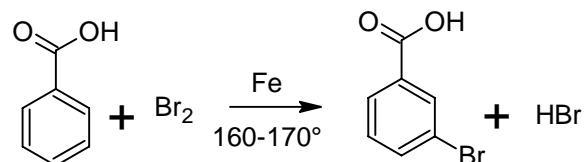
ფენოლის ქლორირებით ჯერ მიიღება 2,4,6-ტრიქლორ-ფენოლი ($50-60^{\circ}\text{C}$), ხოლო შემდგომი ქლორირებით ტეტრა-ქლორ-პ-ბენზოქინონი (ქლორალი)



ფენოლისა და მისი ჰომოლოგების მონოპალოგენირება მიმდინარეობს ქლორიანი სულფურილის გამოყენებით:

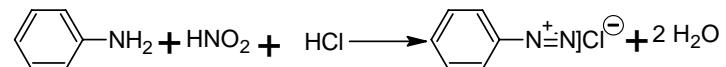


მეორე რიგის ჩამნაცვლებლები (NO_2 , COOH , CHO , SO_3H და სხვ.) ასუსტებენ ბირთვის რეაქციისუნარიანობას, ამიტომ ასეთი ნაერთების ჰალოგენირება მიმდინარეობს მაღალ ტემპერატურაზე კატალიზატორის თანაობისას, ჰალოგენატომი ჩანაცვლდება მეტა- მდებარეობაში:

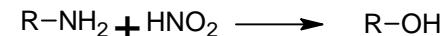


2. დიაზოფირების რეაქცია

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



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

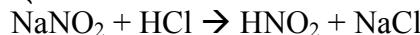


შემდგომში შემუშავებული იქნა არაარომატული დიაზო ნაერთების მიღების პრეპარატული მეთოდი, მაგრამ არომატული და არაარომატოლი დიაზონერთები იმდენად ძლიერ განხსნავდებიან ერთმანეთისაგან აღნავობით, ფიზიკური და ქიმიური თვისებებით, რომ მიზანშეწონილია მათი ცალ-ცალკე, ერთმანეთისაგან დამოკიდებლად განხილვა. ამასთანავე,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

2.1. არომატული დიაზონერთები

დღეისათვის არომატული დიაზონერთების მიღების რამოდენიმე მეთოდი არსებობს.

1. დიაზონერთების მიღების კლასიკურ (პ. გრისის) მეთოდს წარმოადგენს პირველადი არომატული ამინის ურთიერქმედება თავისუფალ აზოტოვან მჟავასთან 0-5 °C-ზე მინერალური მჟავების თანაობისას. ვინაიდან აზოტოვანი მჟავა უძლგრადი ნაერთია და ბუნებაში არ არსებობს, მას იღებენ უშუალოდ დიაზოტირების რეაქციის დროს ნატრიუმის ნიტრიტზე მინერალური მჟავის (ძირითადად მარილმჟავის) ურთიერქმედებით. ამსთანავე, მინერალური მჟავა აიღება 2.5-3 მოლი თანაფარდობით.

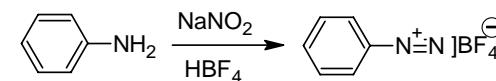
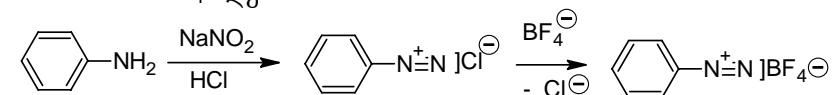


2. თუ პირველადი ამინის მოლეკულა მოიცავს ძლიერ ელექტრონაქცეპტორულ ჩამნაცვლებლებს, მაშინ მისი ფუძე თვისებები შედარებით შემცირებული იქნება. შედეგად ასეთი ამინების მარილები ადვილად განიცდიან პიდროლიზს და შესაბამისად მათი დიაზოტირების რეაქციის წარმართვა წყლის (მარილმჟავის გამოყენებისას) არეში შეუძლებელი ხდება.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

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



5. დიაზონაერთების ინდივიდუალური სახით გამოყოფის ყველაზე პრატიკულ და ხელსაყრელ მეთოდს წარმოადგენს მათი მიღება დიაზონიუმის ტეტრაფორობორატების სახით. ეს უკანასკნელი მარილები წინაღი იონის გავლენის გამო ხასიათდებიან ძლიერ შეზღუდული ხსნადობით წყალში, რაც მათი გამოყოფის საშუალებას იძლევა. აღნიშნული მეთოდის პრატიკულობაზე მიუთითებს ის ფაქტი, რომ დიაზონიმუმის ტეტრაფორობორატების 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.

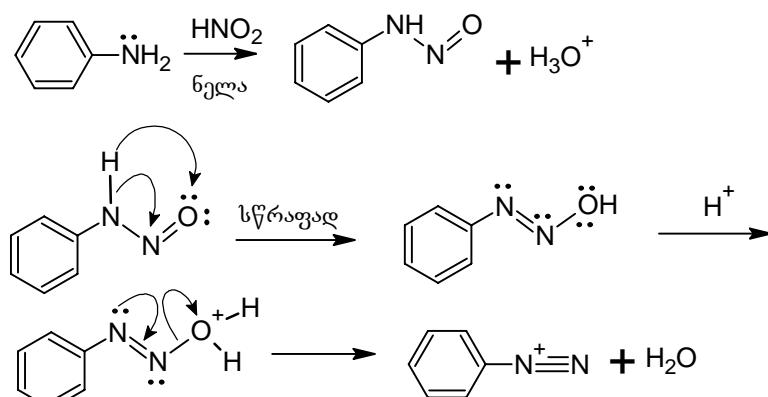


რეაქციის მექანიზმი.

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

რეაქციის მაღიმიტირებელ სტადიას. რეაქციის შემდეგი საფეხურების წარმართვა კი განპირობებულია N-ნიტროზოამინში აზოტის ატომზე წყალბადის ატომის არსებობით.

მუავა არეში ადგილი აქვს N-ნიტროზოამინის ტაუტომერიზაციას. კერძოდ, პროტონი განიცდის მიგრაციას ჟანგბადის ატომზე და წარმოიქმნება აზოპიდროჟინაერთი. ამ უკანასკნელის პროტონირება ხელს უწყობს დეპიდრატაციის რეაქციას და შესაბამისად დიაზინიუმის კატიონის ფორმირებას.



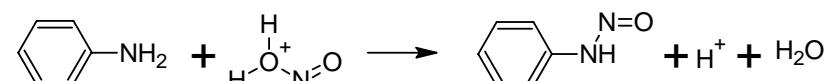
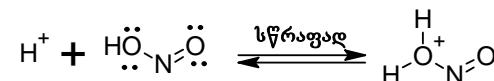
აზოჟსონიუმკატიონი



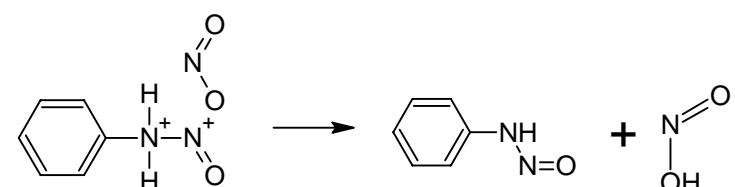
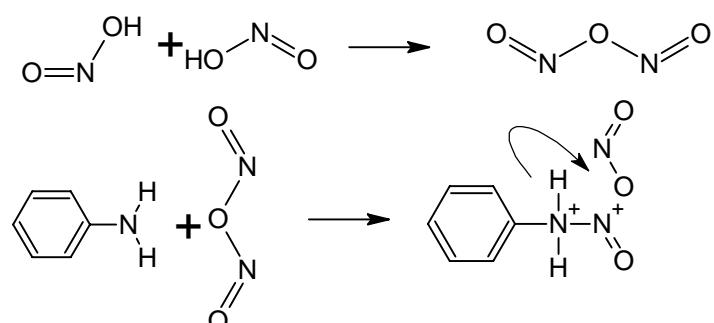
მეორეული ამინების ურთიერთქმედება აზოტოვან მუავასთან მიმდინარეობს ანალოგიურად და მუხრუჭლება N-ნიტროზოამინის წარმოქმნაზე. აქსენტი მიზეზი?

რეაქციის კინეტიკური შესწალისას აღმოჩნდა, რომ რეაქციის მექანიზმი დამოკიდებულია სარეაქციო სისტემის მუავიანობაზე. ამასთანავე, დადგენილი იქნა, რომ პირველად არომატულ ამინთან ურთიერქმედებს არა თვით აზოტოვანი მუავა, არამედ სარეაქციო არის pH-ის შესაბამისად წარმოქმნილი აქტიური ნაწილაკი.

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

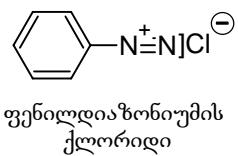


ნეიტრალურ და სუსტ მუავა არეში აქტიურ ნაწილაკს წარმოადგენს აზოტის ტრიოქსიდი, რომელიც აზოტოვანი მუავის ორი მოლეკულის ურთიერთქმედბით მიიღება:

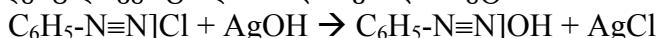


დიაზონაერთების ფორმები. დიაზონიუმის მარილი წარმოადგენენ ძლიერი ფუძის მარილს, რომელიც შესაძლებე-

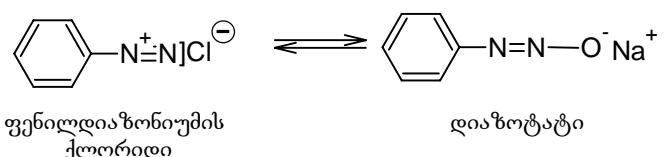
ლია მეოთხეული ამონიუმის მარილის ანალოგად ჩაითვალოს. მათი დასახელებაც (დაბოლოვება „ონიუმი“) აქედან მომდინარეობს. დიაზონიუმის მარილში ითვლება, რომ აზოტის ატომებს შორის არის სამმგავი ბმა და მუხტი ლოკალიზებულია მ-აზოტის ატომზე (ფენილის რადიკალთან ახლოს მდებარე აზოტის ატომი).



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



ფენილდიაზონიუმის მარილების დამუშავებისას ტუტებით წარმოქმნება მარილები, რომელთა სახელწოდებაა დიაზოტატები.



ტუტე მეტალთა 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 - მიღება ნორმალური დიაზოტატის 100 °C-ზე გაცხელებით. იზოდიაზოტატები, დიაზოტატებისაგან განსხვავებით მდგრადი, მაგრამ ნაკლებ რეაქციისუნარიანი ნაერთებია (მაგალითად ისინი არ შედიან ფენილთან აზოშეუღლების რეაქციაში).

ორივე დიაზოტატი წარმოადგენს სუსტი მჟავას - დიაზომჟავას - მარილს. თუმცა დიაზომჟავის კრისტალური სახით შედება შესაძლებელია მხოლოდ იზოდიაზოტატის სხნარის შემჟავებით. დიაზოტატიდან მისი მიღების მცდელობისას იგი წარმოქმნისთანავე მომენტალურად იშლება დიაზოქსიდში ($(\text{Ph-N=N})_2\text{O}$).

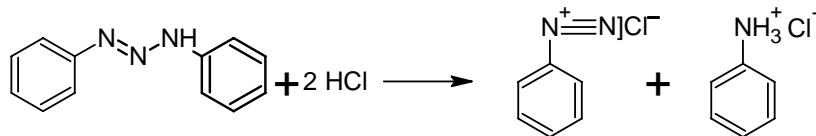
დიაზოტირების რეაქციის ოპტიმალური პირობები.

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 დიაზოპილრატ-თან შედარებით მდგრად დიაზომარილში, ხოლო ჭარბი მინერალური მჟავა კი აუცილებელია აზოტოვანი მჟავას აქტიურ ფორმაში (მადიაზოტირებელ აგენტში) გადასაყვანად. დიაზოტირების რეაქციის დროს მინერალური მჟავის არსებობას ამოწმებენ კონგრს ქალალდით (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 ნარევში თავისუფალი ამინის არსებობის შემოწმება. იღებენ სინჯს საცდელი სხნარიდან და წყალბადის იონების კონცენტრაციის შესამცირებლად უმატებენ კრისტალურ ნატრიუმის აცეტატს, რითაც იქმნება საჭირო გარემო სხნარში თავისუფალი ამინის არსებობის შემთხვევაში

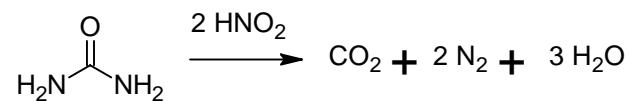
დიაზომინონაერთის ნალექის სახით გამოსაყოფად. თუ ნალექი გამოიყო, მაშინ საცდელ წსნარს უმატებენ მინერალურ მჟავას, როთაც შეიძლება წარმოქმნილი დიაზომინონაერთის ისევ დაშლა დიაზონიუმარილისა და ამინომარილის სახით:



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

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

აზოტოვანი მჟავის დიდი სიჭარბის შემთხვევაში იოდსახამებლიანი ქალალდი შეიფერება რუხ ფრად. აზოტოვანი მჟავის სიჭარბე წელს უშლის დაიაზონიუმმარილების შემდგომ რეაქციებს, ამიტომ აუცილებელია მისი თავიდან აცილება, რაც წორციელდება შარდოვანას დამატებით. შარდოვანა აზოტოვან მჟავასთან წარმოქმნის აზოტს, წყალს და ნახშიროვანგს.



ჭარბი შარდოვანა წელს არ უშლის დიაზონიუმმარილების შემდგომ გარდაქმნებს. აუცილებელია გვახსოვდეს, რომ დიაზოტირების რეაქცია მიღის თანდათანობით, ამიტომ თვისებითი სინჯი იოდსახამებლიან ქალალდთან არ შეიძლება აღებულ იქნას ნიტრიტის დამატებისთანავე, არამედ 2-3 წუთით ენერგიული მორევის შემდეგ.

დიაზოტირების რეაქცია მიღის სხვადასხვა სიჩქარით, რაც დამოკიდებულია აღებული ამინის თვისებებზე. დიაზოტირების სიჩქარე პირდაპირ დამოკიდებულებაშია ამინის, ან მისი მარილის წსნადობაზე პროცესის მოცემულ პირობებში. მაგალითად ბენზოლის რიგის ამინები, რომელთა მარილები ადვილად ისხსნებიან წყალში, ადვილად დიაზოტირდებიან. ბენზიდინის სულფატი, ამინების სულფომჟავები მნილად წსნადნი არიან და მათ დიაზოტირებას სჭირდება დიდი დრო, ამიტომაა, რომ დიაზოტირების რეაქციას წელს უწყობს ენერგიული და სისტემატური მორევა.

დიაზოტირების რეაქციის დროს საჭიროა დაბალი ტემპერატურა (0-5 °C), რადგანაც აზოტოვანი მჟავა, რომელიც წარმოქმნება რეაქციის დროს ნიტრიტისა და მინერალური მჟავის მოქმედებით, შეგრადია მხოლოდ დაბალ ტემპერატურაზე. გარდა ამისა, წარმოქმნილი დიაზონიუმმარილებიც მდგრადი არიან წყალსნარებში მხოლოდ დაბალ ტემპერატურაზე.

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

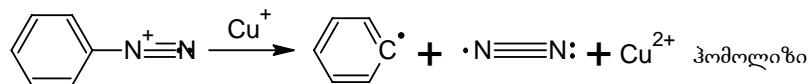
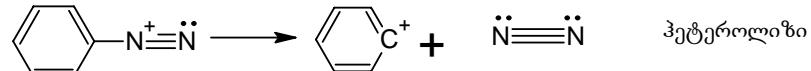
დიაზონიუმმარილების მდგრადობა სხვადასხვა. უმეტეს შემთხვევაში ისინი ადვილად იშლებიან ტემპერატურის აწევით.

2.2. დიაზონიუმნაერთების რეაქციები

დიაზონიუმმარილებს ორი სახის რეაქცია ახასიათებთ:

რეაქციები აზოტის გამოყოფით, რომლებიც სარეაქციო პირობებთან დაკავშირებით მიმდინარეობენ ნუკლეოფილური

(C_{Ar}-N ბმის ჰეტეროლიტური გახლება) ან რადიკალური (C-N ბმის ჰომოლიზური გახლება) მექანიზმით.

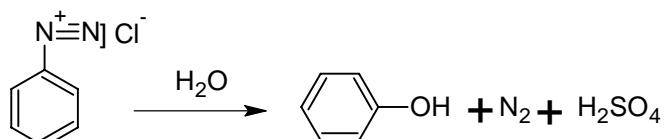


C-N ბმის ჰეტეროლიზი მიმდინარეობს თავისთავად, დიაზონიუმმარილის წყალშისნარის გახურებით, ჰომოლიზი კი ერთვალებული იქნას მრავალი კლასიკური და სპეციფიკური აღმდენელი. ერთ-ერთი საუკეთესო აღმდენელია სპირტი. როდესაც საჭიროა ამინის ფუქციური ჯგუფის მოცილება (დეზამინირება), მის დიაზოტირებას ახდენენ სპირტის არეში დაბალ ტემპერატურაზე, ხოლო შემდეგ მიღებულ დიაზონიუმის მარილის სპირტშისნარს აღუღებენ გარკვეული დროის განმავლობაში:

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

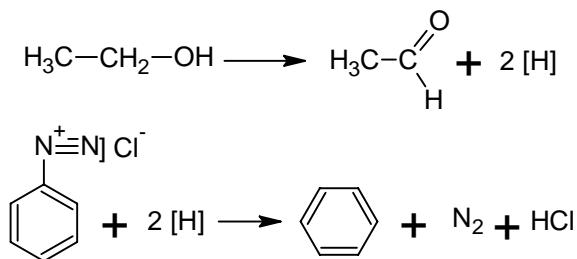
2.2.1. დიაზოგუფის ჩანაცვლება ჰიდროქსილით

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

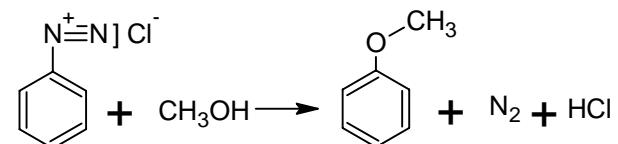


2.2.2. დიაზოგუფის ჩანაცვლება ჰყალბადით

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

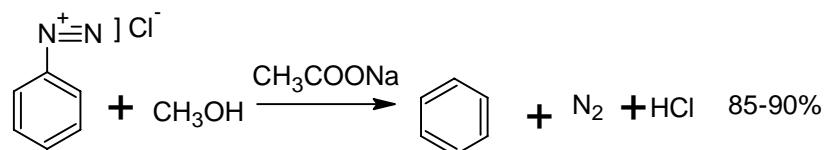
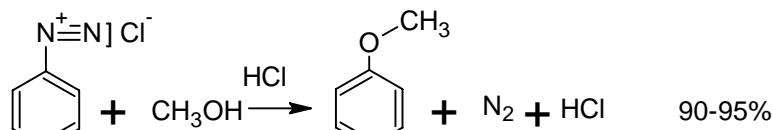


აღნიშნული რეაქციის დროს ადგილი აქვს აგრეთვე ფენოლების ეთერების (ალკოჰოლების) მიღებასაც:



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

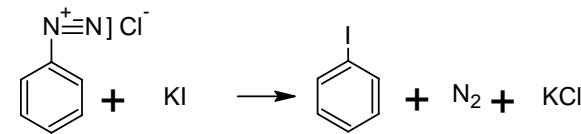
ლობა აქვს სარეაქციო ნაერვის მუავიანობას. მუავა არეში ძირითად დომინირებს ეთერების წარმოქმნის რეაქცია. მაგალითად, ფენილდიაზონიუმის ქლორიდის გაცხელება მეთპნოლობან მარილმუავის თანაობისას წარმოიქმნება ანიზოლი 90-95%-იანი გამოსალიანობით, ხოლო ძმარმუავა აცეტატის თანაობისას კი რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს ბენზოლი. მისი გამოსავლიანობა ამ შემთხვევაში შეადგენს 58-90%-ს:



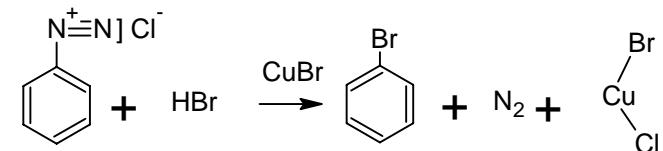
დიაზოჯუფის აღმდეგენელად გარდა სპირტებისა გამოყენება სხვა აღმდეგენელი სისტემებიც, როგორიცაა მაგალითად ფორმლებიდან ტუტე არეში, ფოსფოროვანი მუავა (HPO_4), კალა მარილმუავა და სხვა.

2.2.3. დიაზოჯუფის ჩანაცვლება პალოგენებით (ზაღვების რეაქცია)

დიაზოჯუფის ჩანაცვლება პალოგენის ატომებით წარმოებს მეტალის ერთვალენტიანი პალოგენიდებით. მაგალითად, ფენილდიაზონიუმის ქლორიდის ცივ ხსნარში თუ შევიტან კალიუმის იოდის და სარეაქციო ნარევს გავაცხელებით, წარმოიქმნება იოდბენზოლი კარგი გამოსავლიანობით:



ბრომ- და ქლორწარმოებულების მისაღებად გამოიყენება ერთვალენტიანი სპილენბის ბრომიდი და ქლორიდი შესაბამისად ბრომწყალბადმუავისა და მარილმუავის თანაობისას:



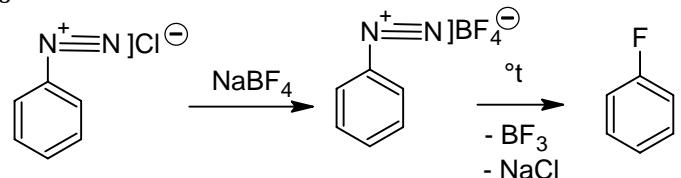
დაწერეთ დიაზოჯუფის ქლორის ატომით შეცვლის რეაქცია

გასწავლით დიდ ყურადღებას იქცევს არომატული ფორმწარმოებულების მიღების შესაძლებლობა დიაზონაერთების გამოყენებით, ვინადან იგი პრაქტიკულად არომატული ფორმწარმოებულების მიღების ერთდათერთი პრეპარატიული მეთოდია. როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, არენდიაზონიუმის მარილებს, ძირითადა ქლორიდებს, უნარი შესწევთ შევიდნენ იონმიმოცვლის რეაქციაში BF_4^- -იონთან. ამ დროს მიღებული დიაზონიუმის ტეტრაფორორბორატები ხსნათებიან არაორდინალურად გაზრდილი ძღვრადობით, რომელთა ინდივიდუალური სახით გამოყოფა და გარკვეული დროით შენახვა შეიძლება.

მშრალ დიაზონიუმის ტეტრაფორორბორატებზე შესაძლებელია განხორციელდეს ორმული დაშლის რეაქცია. დაშლის პირობების ზუსტი შერჩევის შემთხვევაში რეაქცია მიმდინარეობს კარგი გამოსავლიანობით. ძირითად პროდუქტთან – ფორმარომატულ ნაერთთან – ერთად თანაური ნაერ-

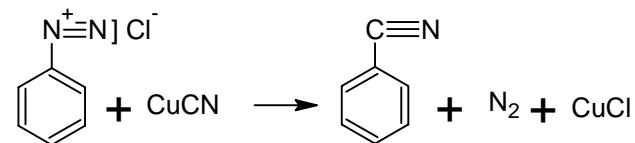
თების სახით მიიღება დეზამინირების პროცესში და ბიფენილის წარმოებულები.

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. დიაზოჯუვის ჩანაცვლება ციანიჯუვით

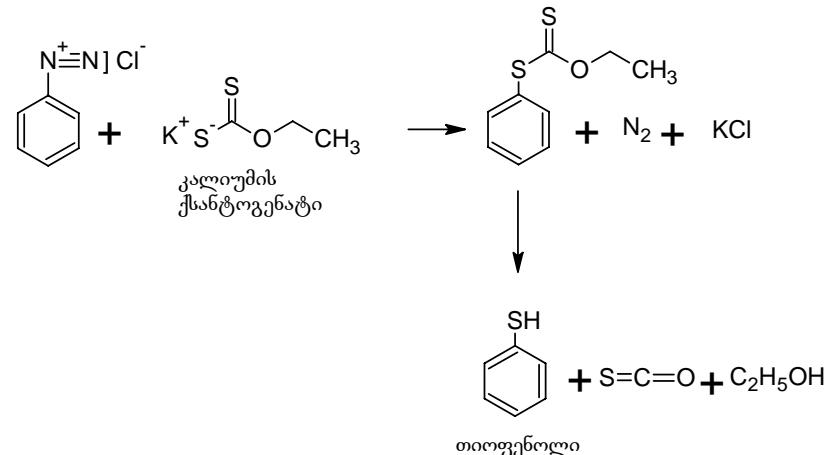
ზანდმეიერის მეთოდი მისაღებია დიაზოჯუვის ნიტრილის ჯგუფით შესაცვლელადაც თუ გამოვიყენებთ ერთვალენტიანი სპილენძის ციანიდს.



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 პიდროლიზი იძლევა არომატულ მჟავებს. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ არომატული ნიტრილების მიღება ალიფატური ნიტრილების მსგავსად მჟავაზე კალიუმის ციანიდის მოქმედებით არ მიმდინარეობს.

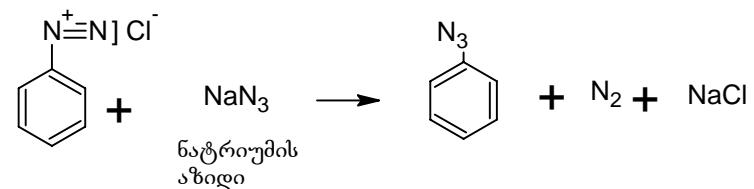
2.2.5. დიაზოჯუვის ჩანაცვლება მერკაპტოჯუვით

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

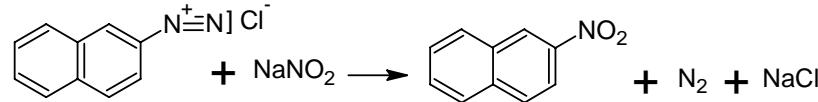


2.2.6. არომატული აზოტარმოებულების მიღება

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



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



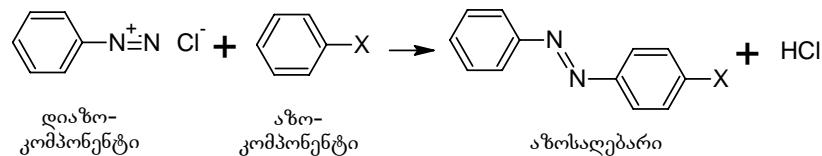
აღნიშნული მხოლოდ ნაწილია იმ მრავალი სინთეზისა, რომლებიც ხორციელდება დიაზონაერთების საშუალებით.

რეაქციები აზოტის გამოყოფის (გარეშე აზოშეუდლების რეაქციები).

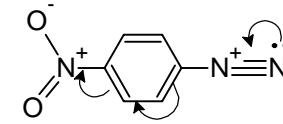
აზოშეუდლების რეაქციების საშუალებით მიღებიან აზოსალებრები, რომლებიც საწარმოო საღებრების 70%-ს შეადგენენ. აზოშეუდლება წარმოადგენს არომატულ ბირთვში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციას.

აზოშეუდლების რეაქციებში მონაწილეობს ორი რეაგენტი:

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



დიაზომპონენტი 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).

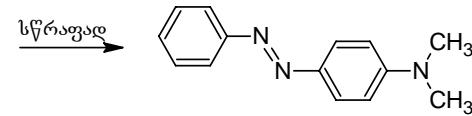
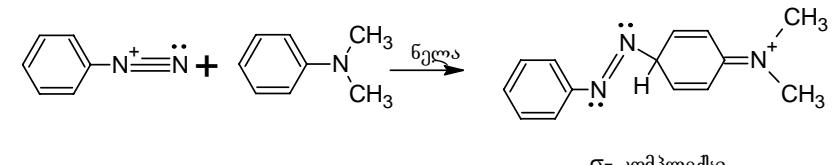


ამასთან დაკავშირებით იცვლება აზოშეუდლების რეაქციის სიჩქარე. მაგალითად, პარა-ნიტროფენილდიაზონიუმის მარილის გამოყენებისას რეაქციის სიჩქარე იზრდება 1300-ჯერ არაჩანაცვლებულ ფენილდიაზონიუმის იონთან შედარებით. ელექტროდონორული ჩამნაცვლებლების არსებობისას კი საწინააღმდეგო გავლენის გამო დიაზონიუმკატიონის ელექტროფილობა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

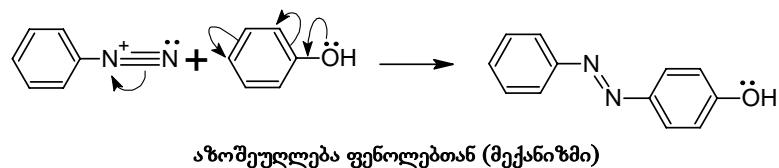


მეთოქსიფენილდიაზონიუმის მარილის აზოშეუდლების რეაქციის სიჩქარე არაჩანაცვლებულ ფენილდიაზონიუმთან შედარებით მცირდება 100-ჯერ.

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



აზოშეუდლება მესამეულ ამინთან (მექანიზმი)



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

დაწერეთ აზოსაღებრების მიღების რეაქციები შემდეგი
ნაერთების გამოყენებით:



დიაზოშემადგენელი	აზოშემადგენელი
ანილინი	დიმეთილანილინი
ო-ტოლუიდინი	ანილინი
სულფანილმჟავა	დიმეთილანილინი
ანილინი	პ-კრეზოლი

2.3. პრაქტიკული მითითებანი აზოსაღებრების სინთეზისათვის

დიაზოტირებისა და აზოშეულლების რეაქციის ჩასატა-
რებლად საჭიროა შემდეგი ხსნარების მომზადება:

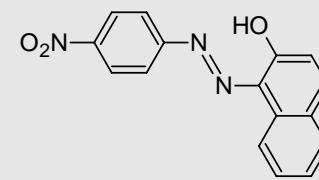
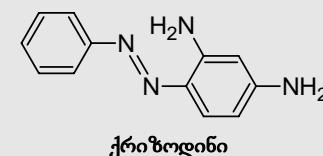
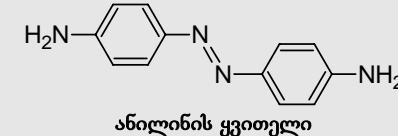
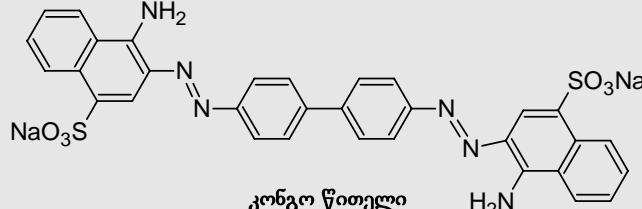
ხსნარი I. პირველადი ამინის მარილის მიღება. პირველად
ამინის ამატებენ მინერალურ მჟავას. ყველა ამინის
სჭირდება სპეციფიკური სარეაქციო პირობები.

ხსნარი II. NaNO_2 -ის წყალ ხსნარის მომზადება.

ხსნარი III. აზოკომპონენტის ხსნარის მომზადება.

ყველა აზოკომპონენტის სჭირდება სპეციფიკური სარეაქციო
პირობები. ხსნარების დამზადების შემდეგ უძეტეს
შემთხვევაში მათ აცივებენ ყინულით. I ხსნარს უმატებენ II
ხსნარს (I, II დიაზოტირების რეაქცია). მიღებულ ხსნარს (I, II)
უმატებენ 111 ხსნარს (შეუღლების რეაქცია).

როგორი დიაზო და აზოკომპონენტებით უნდა ვისარ-
გებლოთ შემდეგი საღებრების მისაღებად:



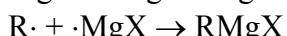
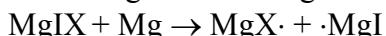
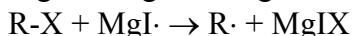
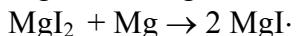
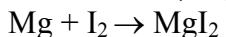
3. გრინიარის რეაქციები

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 პომოლიზურ გახლებას.

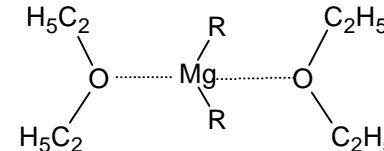


აბსოლიტური ეთერი საჭიროა არა მხოლოდ გამხსნელად, არამედ კომპლექსნაერთის მისაღებად (ეთერატი).

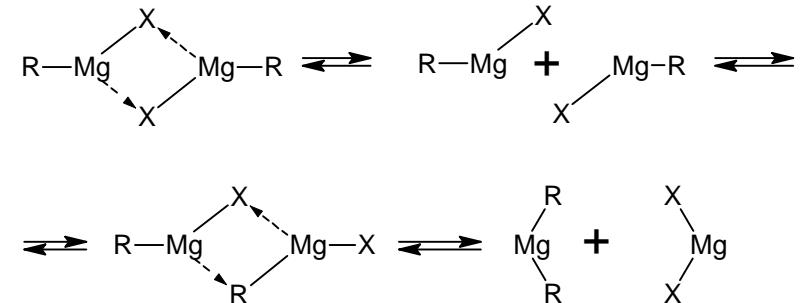
მაგნიორგანული ნაერთების მიღების სქემა სრულად არ იძლევა პროცესის მიმდინარეობის სურათს. ეთერი წარმოქმნილ მაგნიორგანულ ნაერთთან

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

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

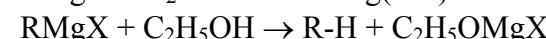
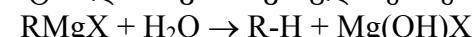


გარდა ამისა, ეთერშინარებში მყარდება წონასწორობა,



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, საირტების, წყლის, ამინის, აცეტილენის წყალბადები და წარმოქმნიან ნახშირწყალბადს, რომელიც შედგენილობით მსგავსია გამოსავალი ჰალოიდნაერისა. წყალი და საირტი შლის მაგნიორგანულ ნაერთებს



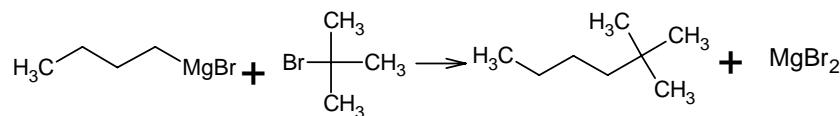
ამიტომ სინთეზებში გამოყენებული ეთილის ეთერი აბსოლიტურად მშრალი უნდა იყოს და არ უნდა შეიცავდეს სპირტის კვალს. ასევე ჰალოგენნაწარმებიც უნდა იყოს გამომშრალი და გასუფთავებული გამოხდის საშუალებით.

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

3.1. ნახშირწყალბადების სიცოვაზი

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

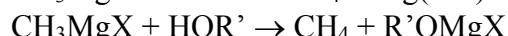
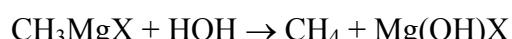
ნახშირწყალბადების გამოსავლის გაზრდისათვის იყენებენ კატალიზატორს (ზრდად სულფას).



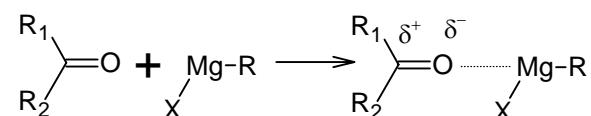
გამონაკლისია ალკილური ჰალოგენარმები, რომლებიც მაგნიორგანულ ნაერთებთან წარმოქმნიან ნახშირწყალბადებს მაღალი გამოსავლით.



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

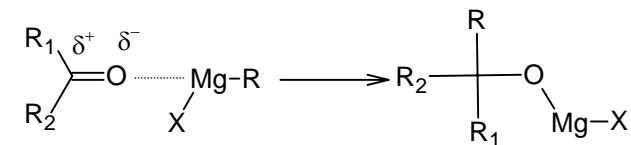


ეს პროცესი გამოისახება ორსაფეხურად. პირველ საფეხურზე წარმოიქმნება შუალედური კომპლექსი.



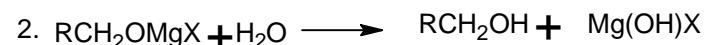
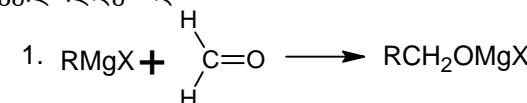
მეორე საფეხურზე ხდება ალიფატური ან არომატული რადიკალის მიგრაცია (ანიონის ან თავისუფალი რადიკალის

სახით) მაგნიუმიდან კარბონილური ჯგუფის ნახშირბადი-საკენ.

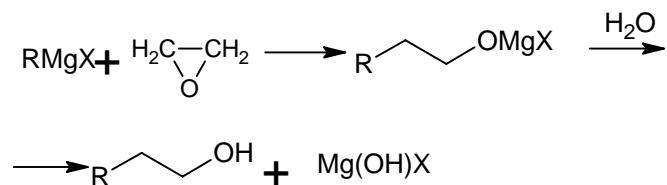


3.2. სპირტების სიცოვაზი

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

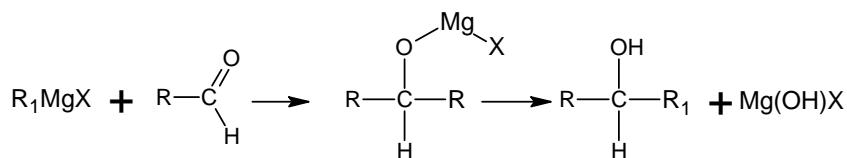


პირველადი სპირტები აგრეთვე მიიღება ეთილენის უანგზე მაგნიორგანული ნაერთის მოქმედებით.

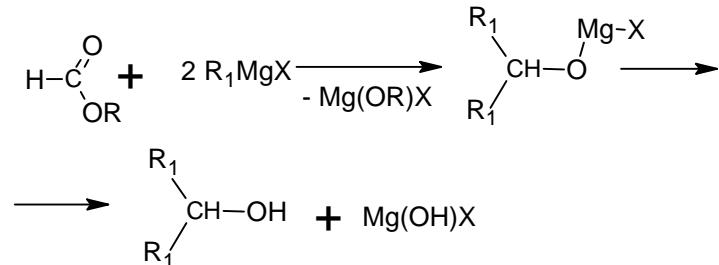


ამ დროს მიღებული სპირტი შეიცავს ნახშირბადს ორი ატომით მეტს, ვიდრე გამოსავალი მაგნიორგანული ნაერთი.

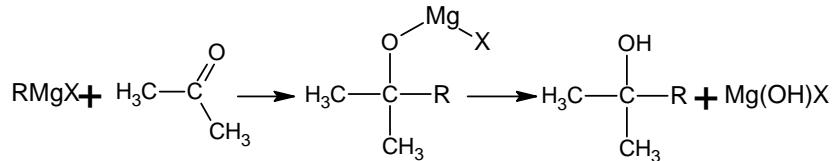
მეორეული სპირტები მიიღება მაგნიორგანული ნაერთის მოქმედებით ნებისმიერ ალდებითან, გარდა ჭიანჭველალდებითან.



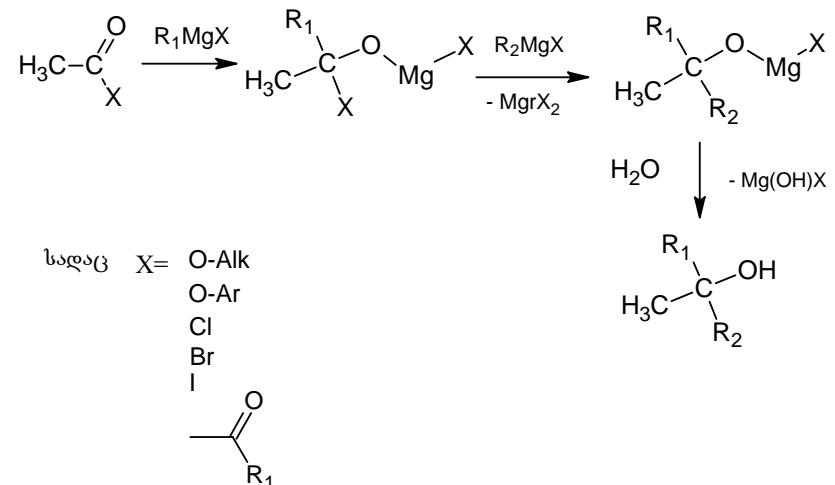
ან მისი ურთიერთქმედებით ალკილფორმიატთან.



მესამეული სპირტები კარგი გამოსავლით მიიღებიან მაგნიორგანული ნაერთების მოქმედებისას კეტონებთან

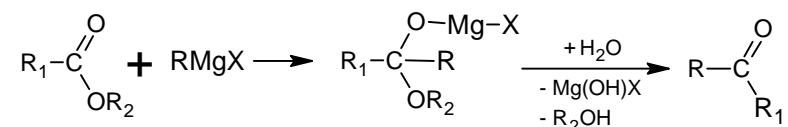
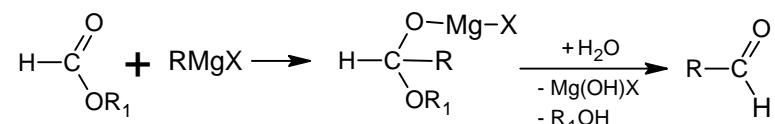


ამ მიზნისათვის გამოიყენება ალიფატური ცხიმოვანი რიგის არომატული კეტონები. იშვიათად ატარებენ მაგნიუმ-ორგანულ ნაერთებზე რეაქციებს კარბონმჟავათა ეთერებთან, ანჰიდრიდებთან და ჰალოგენანჰიდრიდებთან - მესამეული სპირტების მისაღებად.



3.2.1. ალდეკიდებისა და კეტონების სინთეზი

ალდეკიდები და კეტონები მიიღებიან გრინარის რეაგნტის მოქმედებით მჟავის ეთერებთან. ჭიანჭველმჟავის ეთერთან მოქმედებისას მიიღება ალდეკიდი, დანარჩენი მჟავების ეთერებთან კი -კეტონები

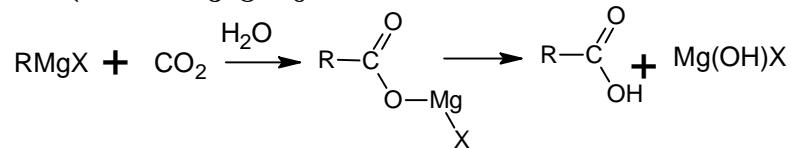


ნაერთებს, რომლებიც მიიღებიან რთული ეთერების მოქმედებისას ერთ მოლეკულა მაგნიორგანულ ნაერთთან, კვლავ შეუძლიათ შევიდნენ რეაქციაში მეორე მოლეკულა მაგნიორგანულ ნაერთთან. ამიტომ რთული ეთერებიდან ალ-

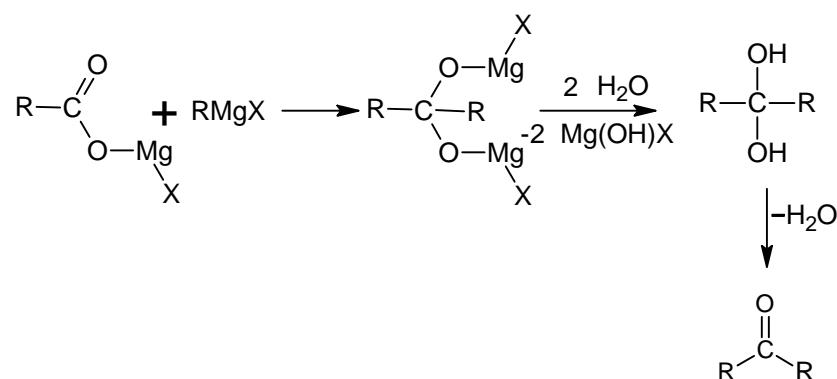
დეპიდების და კეტონების მიღებას თან სდევს მეორეული და მესამეული სპირტების წარმოქმნა.

3.2.2. კარბონატების სიცოვაზი

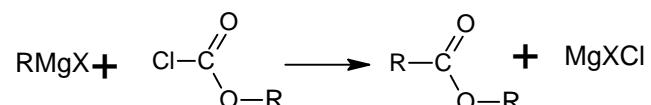
კარბონმჟავბი მიღებიან მაგნიუმორგანულ ნაერთში მშრალი CO_2 -ის გატარებით.



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°C; წინააღმდეგ შემთხვევაში დიეთილისეთერი აორთქლდება.



კარბონმჟავათა ეთერები აგრეთვე მიღება ქლორჭიანჭველმჟავას ეთერებიდან-



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

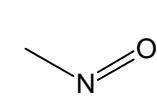
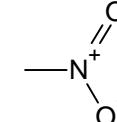
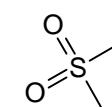
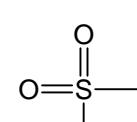
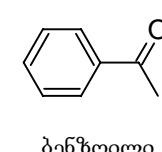
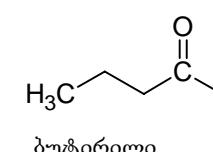
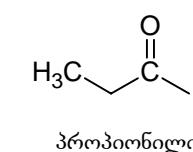
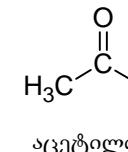
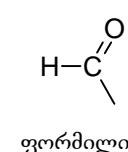
4. აცილების რეაქციები

ორგანულ ნაერთებში კარბონმჟავათა ან ჟანგბად-შემცველ არაორგანულ მჟავათა ნაშთების შეყვანას აცილირების რეაქცია ეწოდება.

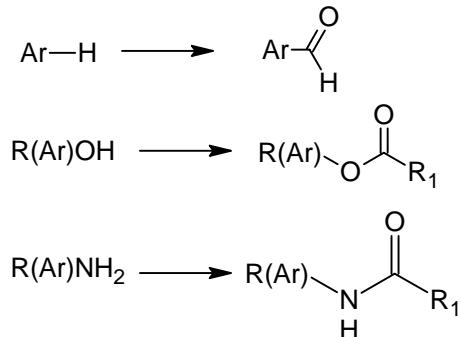
კარბონმჟავათა შემთხვევაში აცილის ზოგადი ფორმულაა



ზოგიერთი ორგანული და არაორგანული მჟავას ნაშთების დასახელებები მოცემულია ქვემოთ:



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

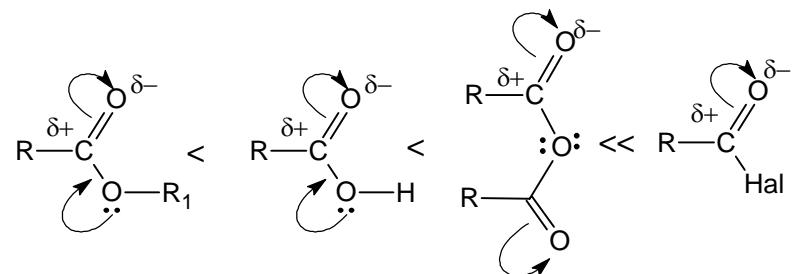


ამრიგად, ორგანული ნაერთის მოლეკულაში წარმოიქმნება ახალი ბმები C-Ac, O-Ac, N-Ac, S-Ac.

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

აცილირების რეაქციების საშუალებით ხდება ფუნქციური ჯგუფების ე.წ. „ქიმიური დაცვა“, ე.ო. აქტიურ ფუნქციურ ჯგუფების ე.წ. „ქიმიური დაცვა“, ე.ო. 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 აგენტებად გამოიყენება: კარბონმჟავები R-COOH , მათი ანკიდრიდები ($\text{R-CO}_2\text{O}$), ჰიდროგენანკიდრიდები R-COHIg , კარბონმჟავების როთული ეთერები $\text{R-COOR}'$, აგრეთვე არილსულფომჟავების ჰიდროგენანკიდრიდები და ეთერები $\text{Ar-SO}_2\text{Cl}$, $\text{Ar-SO}_2\text{OCH}_3$, სადაც Ar-SO_2 წარმოადგენს აცილის ჯგუფებს.

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

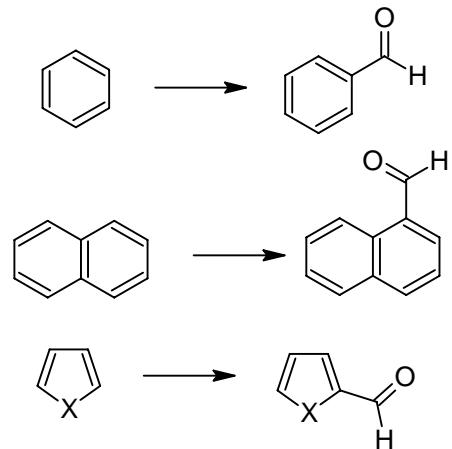


მოცემულ ნაერთებში აცილის ჯგუფის მიმართ ყველა ჩამნაცვლებელი: ჰიდროგენი (ჰიდროგენანკიდრიდებში), კარბოქსილატი ანკიდრიდებში, ჰიდროქსილის ჯგუფი (მჟავებში), ალკოჸიჯგუფი (ეთერებში) ხასიათდება ძლიერი ინდუქციური ეფექტით. ამის გამო აღნიშნულ ნაერთებში აცილის ნახშირბადის ატომზე აღინიშნება მაღალი ელექტროდადებითობა (δ^+). ეს უკანასკნელი მცირდება უანგბად-შემცველი ჩამნაცვლებლების უანგბადატომების თავისუფალი ელექტრონული წყვილის გადახრით $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, რაც განაპირობებს დადებითი მუხტის შემცირებას აცილის ნახშირბადატომზე. ჰიდროგენის შემთხვევაში არა აქვს ადგილი მეზომერულ ეფექტს, რითაც აისხნება ჰიდროგენანკიდრიდების ყველაზე მაღალი მააცილირებელი აქტიურობა.

4.1. არომატული ნაერთების აცილირება (ჰიდრელ-კრაფტსის რეაქციები)

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

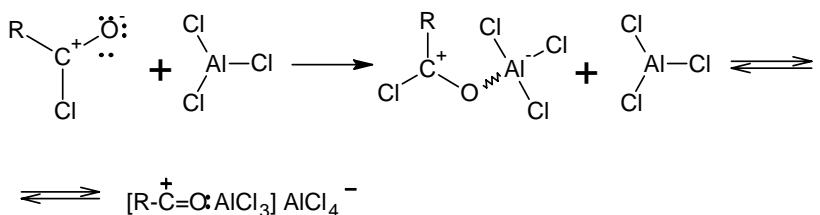
ლირებელ აგენტებად გამოიყენება მუავათა ჰალოგენან-ჰიდრიდები და ანჰიდრიდები.



სადაც X ჰეტეროატომია

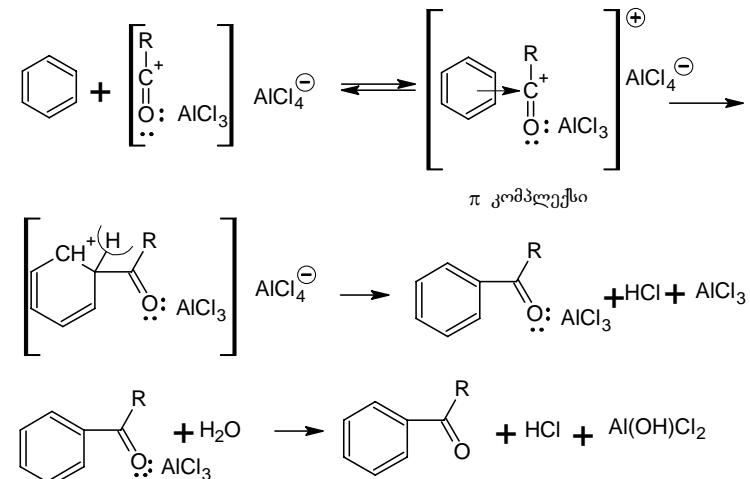
რეაქცია მიმდინარეობს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციის მექანიზმით (S_E). I საფეხურზე აქტიური ელექტროფილური ნაწილის წარმოქმნისათვის აუცილებელია კატალიზატორის (ლუისის მუავა) გამოყენება კატალიზატორად ხშირად გამოიყენება უწყლო AlCl_3 , ნაკლებად - FeCl_3 , SnCl_4 , BF_3 , ZnCl_2 .

ელექტროფილური ნაწილი წარმოიქმნება შემდეგი რეაქციის მიხედვით:



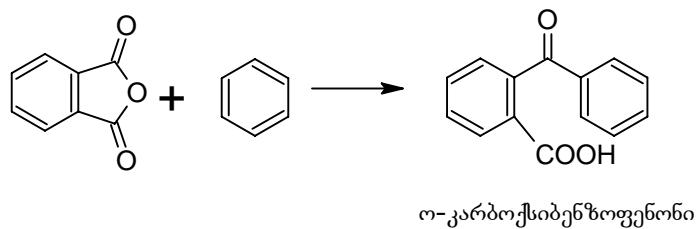
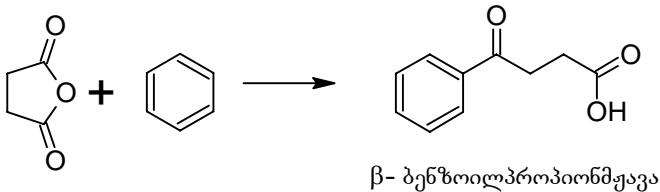
ვინაიდან ელექტროფილური ნაწილისა წარმოიქმნება კატალიზატორისა და მაცილირებელი აგენტის კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნით, კატალიზატორის რაოდენობა ალკილირების რეაქციებთან შედარებით მკვეთრად იზრდება. 1 მოლ ჰალოგენან-ჰიდრიდზე იღებენ 1-1.2 მოლ AlCl_3 , შესაბამისად ანჰიდრიდის შემთხვევაში 2 მოლზე მეტს.

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



ფრიდელ-კრაფტსის რეაქცია ეგზოთერმულია, (საჭიროების შემთხვევაში სარეაქციო ნარევს 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.

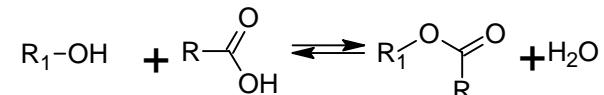
ეთერიფიკაციის რეაქციაში შედის სხვადასხვა აღნა-გობისა და ატომიანობის აციკლური, ციკლური და არომატული ჰიდროქსილშემცველი ნაერთები - სპირტები. უნდა აღი-

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

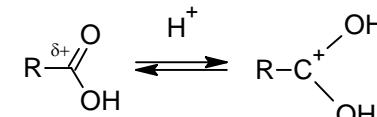
4.3. სპირტების აცილირება (ეთერიფიკაციის რეაქცია)

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

რთული ეთერების წარმოქმნა შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემის მიხედვით:

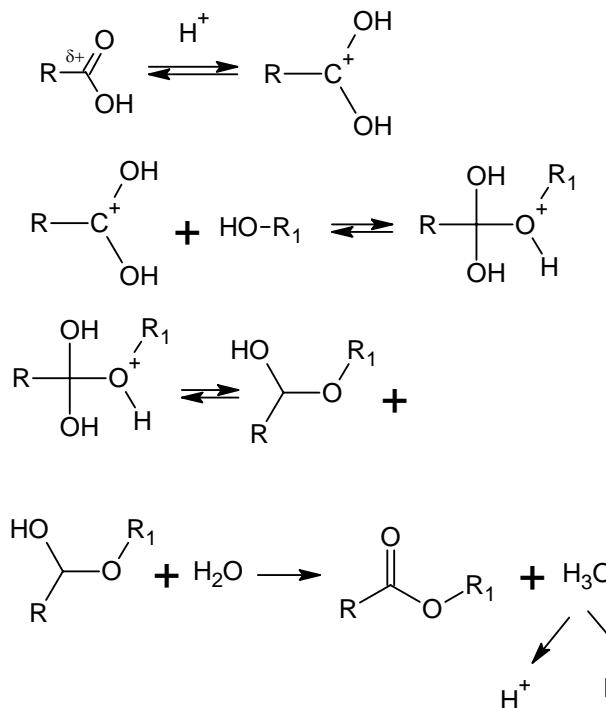


რეაქცია შექცევადია და რეაქციის სიჩქარის გასაღილებლად იყენებენ მინერალურ მჴავებს (ხშირად გოგირდმჴავა, მშრალი ქლოროფალბადი). რეაქცია მიმდინარეობს იონური მექანიზმით. პირველ საფეხურზე კატალიზატორის H^+ უერთდება მაცილირებელ აგენტში ერთ-ერთი ჟანგბადის თავისუფალ ელექტრონულ წყვილს და წარმოქმნის კარბოკატიონის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

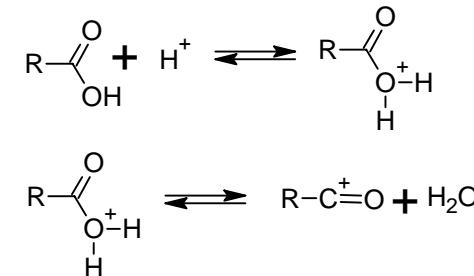
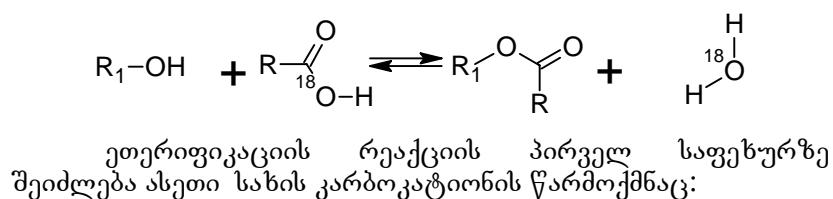


მეორე საფეხურზე წარმოქმნილი კარბოკატიონი უერთდება სპირტის მოლეკულას შუალედური დონორულ-აქცეპტორული კომპლექსის წარმოქმნით, რომელიც შემ-

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



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



(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 წონას-წორობა (მარტივი სპირტებისა და მჟავების შემთხვევაში) მყარდება მაშინ, როდესაც რეაქციაში შედის თითოეული გამოსავალი ნივთიერების 2/3 მოლი. მაგალითად

ძმარმჟავაეთილეთერის შემთხვევაში, თუ ეთილის სპირტი და ძმარმჟავა აღებულია ექვივალენტური თანაფარ-დობით (1:1), მათი ურთიერთებულებით 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 წონას-წორობა. მასათა მუდმივობის კანონის თანახმად წონას-წორობის 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 წონას-წორობის 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 ცვალება-დობით, შეიძლება გამოთვლილ იქნას რთული ეთერის გამოსავალი. მაგალითად: თუ ავიღებთ ძმარმჟავს და სპირტს მოლური შეფარდებით 1:2 (ან პირექით), X-ით აღვნიშნავთ ახალ წონასწორულ მდგომარეობაში სარეაქციო ნარევში წარმოქმნილი რთული ეთერის მოლების რიცხვს, შესაბამისად წარმოქმნილი წყლის რაოდენობაც იქნება X მოლი, რადგან ყოველ მოლეკულა წარმოქმნილ ეთერზე წარმოიქმნება 1 მოლეკულა წყალი. დარჩენილი მჟავას კონცენტრაცია ამ შემთხვევაში იქნება (1-X) მოლი, ხოლო სპირტის კონცენტრაცია (2-X) მოლი, აქედან:

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

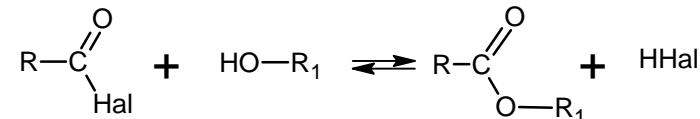
გამოანგარიშების შედეგად $X = 0.85$, ე.ი. ორმაგი რაოდენობით სპირტის აღებისას 66,7%-ის ნაცვლად, შეიძლება მიღებულ იქნეს 85% რთული ეთერი. ამრიგად ეთერის გამოსავლიანობის გაზრდის მიზნით ერთ-ერთი გამოსავალი ნივთიერება აღებულ უნდა იქნას მეტი რაოდენობით, ვიდრე ეს სტექიომეტრული განტოლების მიხედვითაა საჭირო (ხშირად ჭარბად იღებენ შედარებით იაფადლირებულ სპირტს).

მეორე საშუალება რეაქციის გადაწევისა ეთერის გამოსავლის გადიდების მიზნით მდგომარეობს ერთ-ერთი მიღებული ნივთიერების რეაქციის არედან მოცილებაში. დაბალმდუღარე რთული ეთერების სინთეზის დროს სარეაქციო არედან გამოიხდება ეთერი (ძმარმჟავაუთერი - დუღ. ტემპ. 77 °C), ხოლო მაღალმდუღარე 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 გამსხნელს, რომელიც კარგად სინის მიღებულ ეთერს, ცუდად-წყალს.

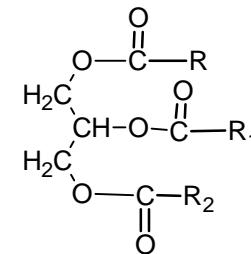
ეთერიფიკაციაზე დიდ გავლენას ახდენს სივრცითი ფაქტორები.

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.

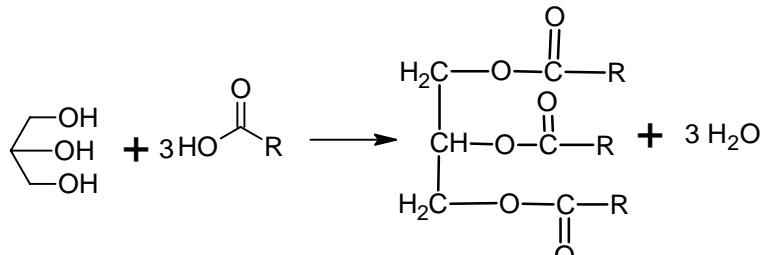
რეაქციის გამოსავალი იზრდება ჰალოგენანჰიდრიდების გამოყენების დროს, როდესაც რეაქცია პრაქტიკულად არ არის შექცევადი.



ასეთი მეთოდით წარმოებაში მიიღება მეტად მნიშვნელოვანი ნაერთები – ცხიმები.

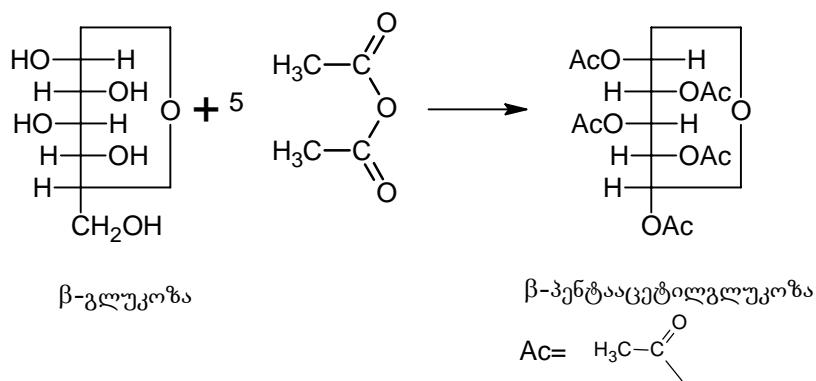


სინთეზურად ცხიმი პირველად მიიღო ფრანგმა მეცნიერმა ბერტლომ 1854 წ. გლიცერინის გახურებით მაღალ-მოლეკულურ მჟავებთან.

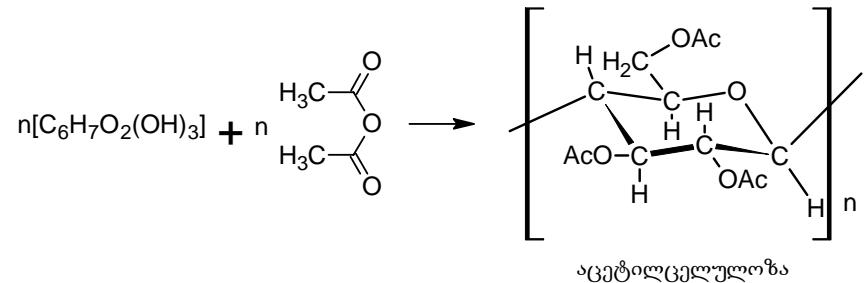


სადაც $R \geq C_{15}$

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



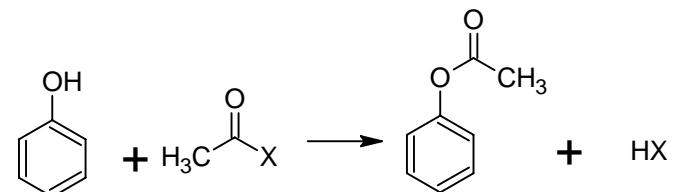
ანალოგიურად მიმდინარეობს ხელოვნური ბოჭკოს-აცეტატური ცელულოზის მიღება წარმოებაში.



აცეტილცელულოზა

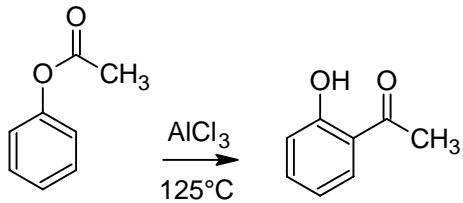
4.4. ფენოლების აცილირება

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

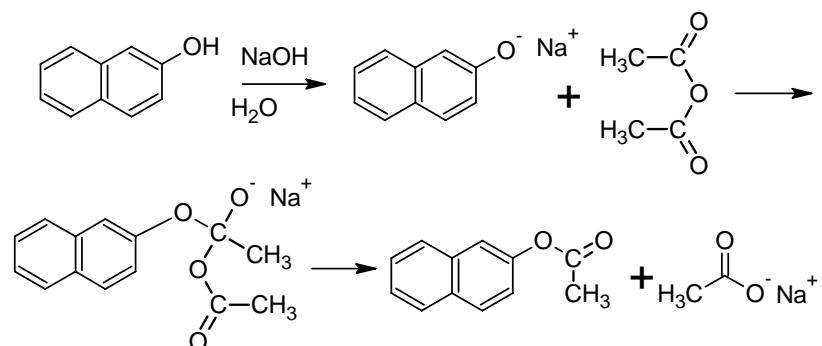


სარეაქციო ნარევის გამოსავლიანობის გაზრდის მიზნით უმატებენ ისეთ ნაერთებს (ტუტე, სოდა, პოტაში, პირიდინი), რომლებიც ბოჭავენ გამოყოფილ HX . მმარმჟავაანჰიდრიდის გამოყენებისას რეაქციას ატარებენ გაცივების პირობებში. ამ დროს მმარმჟავაანჰიდრიდი ნაკლებად ჰიდროლიზდება.

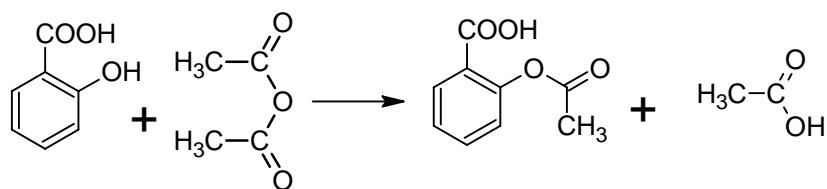
ხშირად, არომატული ოქსიგეტონების მიღებას ახდენენ არა უშუალო აცილირებით, არამედ ფენოლების რთული ეთერების გადაჯგუფებით $AlCl_3$ -ის თანაობისას (ფრისის გადაჯგუფება).



როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ფენოლების აცილირების დროს ხშირად მიმართავენ ფუძე კატალიზე, რათა გაზარდონ მააცილირებელი აგენტის ნუკლეოფილურობა:



ფენოლების ნუკლეოფილურობა აგრეთვე იზრდება ბენზოლის ბირთვში ელექტროაქცეპტორული ჯგუფების შეყვანის დროს. მაგალითად სალიცილმჴავას ურთიერთქმედებით ძმარმჴავანანაბირდიდთან დიდი გამოსავლით მიიღება აცეტილ-სალიცილმჴავა (ასპირინი):

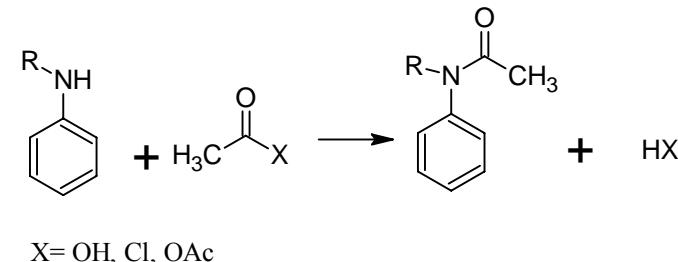


4.5. ამინების აცილირება

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

ამინოჯგუფის აცილირება

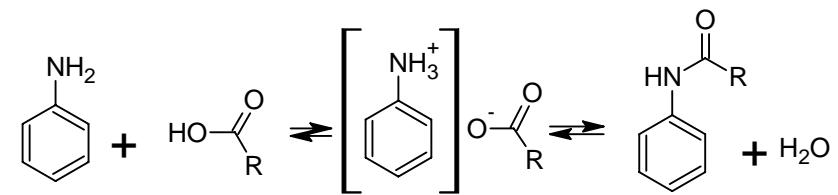
აცილირების რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



X= OH, Cl, OAc

პრაქტიკულად ამ დროს იღებენ მორეაგირე ნივთიერებების ექვიმოლურ რაოდენობას.

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

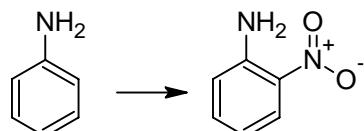


ამინები ასევე კარგად აცილირდება რთული ეთერებით. თუ ორივე კომპონენტი სითხეა აცილირების რეაქცია მიღის გამხსნელის გარეშე, ხოლო თუ ერთ-ერთი მყარია, მაშინ თხევად კომპონენტს იღებენ ჭარბად, რომელიც ასრულებს გამხსნელისა და რეაგენტის როლს.

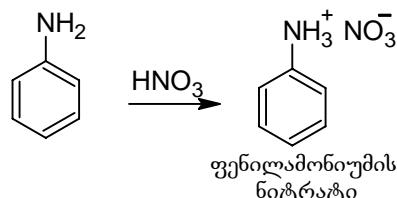
დაწერეთ ამინოეთანის აცილირების რეაქცია ძმარმჟავა-ეთილის ეთერით.

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

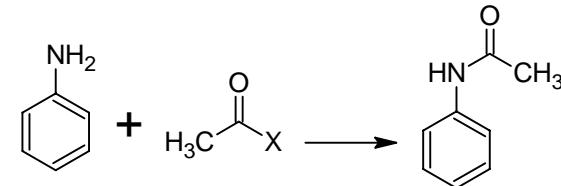
მაგალითად, ვთქვათ ანილინიდან საჭიროა მივიღოთ ო-ნიტროანილინი:



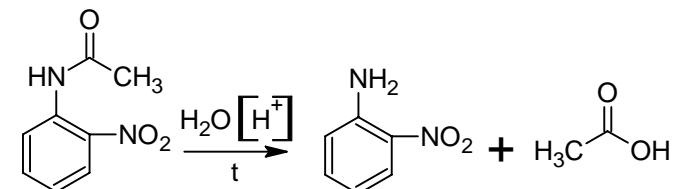
ნიტროჯგუფის ჩამნაცვლება არომატულ ბირთვში მიმდინარეობს აზოტმჟავით, მაგრამ მოცემულ მაგალითში I საფეხურზე მიმდინარეობს მარილის წარმოქმნა.



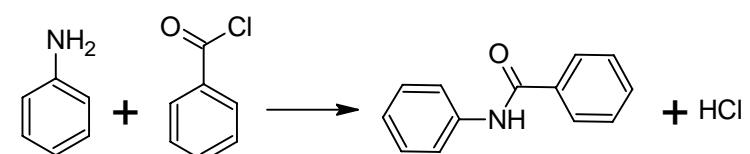
როგორც ვხედავთ, ამ შემთხვევაში ამინოჯგუფი გარდაიქმნა ამონიუმის იონად და რაც მთავარია I რიგის ჩამნაცვლებელი NH_2 -გარდაიქმნა II რიგის ჩამნაცვლებლად, რის შედეგადაც ორთო წარმოქებულის ნაცვლად წარმოიქმნება მეტა იზომერი. ამიტომ, საჭირო პროდუქტის მისაღებად I საფეხურზე ახდენენ ამინოჯგუფის ქიმიურ დაცვას. აცილირებული 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 საფეხურზე კი მიმდინარეობს აცილის ჯგუფის მოშორება წყლის, მჟავას ან ტუტის მოქმედებით, რის შედეგადაც საბოლოო პროდუქტში აღსდგება ამინოჯგუფი.



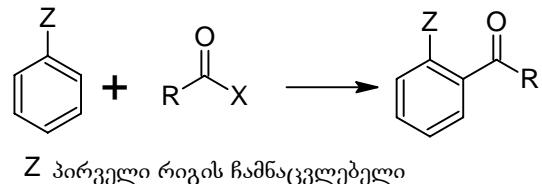
შეგვისი მექანიზმით მიმდინარეობს არომატული მჟავას ნაშთის (ბენზოილი) შეყვანა ამინოჯგუფში (შოტენ - ბაუმანის ბენზოილირების რეაქცია).



ნაფთილამინების აცილირება მიმდინარეობს შეგვსად. 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.



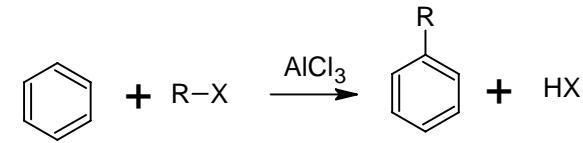
II რიგის ჩამნაცვლებელი (NO_2 , CN, COOH) თვითონ აცილის ჯგუფი $\text{R}-\text{C}(\text{O})-$ -იწვევს არომატული ბირთვის დეზაქტივაციას და ის ბირთვი პრაქტიკულად შემდგომში აცილირებას აღარ განიცდის.

5. ალკილირების რეაქციები

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

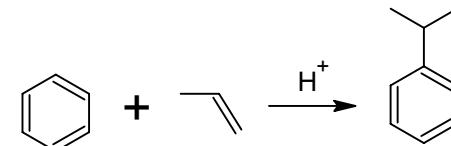
5.1. არენების ალკილირება (C-ალკილირება)

არომატული ბირთვის C-ალკილირების რეაქცია ზოგადი სახით ასე გამოისახება:

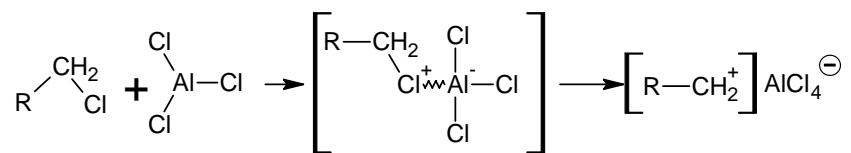


ეს რეაქცია პირველად ჩატარებული იქნა პარიზის უნივერსიტეტში 1977 წელს ჩ. ფრიდელისა და დ.კრაფტსის მიერ.

მაღალკილირებელ აგენტებად ($\text{R}-\text{X}$) შეიძლება გამოყენებული იქნას ნახშირწყალბადების ჰალოგენწარმოებულები ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); სპირტები ($\text{X} = \text{OH}$); სულფომჟავების ეთერები ($\text{X} = \text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{CH}_3$). გარდა ამისა, არომატული ბირთვის ალკილირება შეიძლება განხორციელდეს ალკენებით:



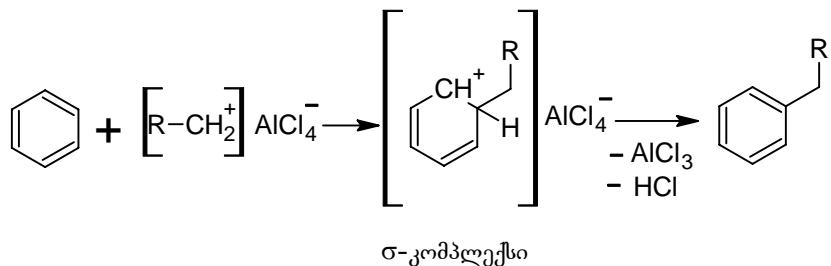
დადგენილია, რომ არომატულ ბირთვში ალკილირების რეაქცია მიმდინარეობს ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმით. რეაქცია ხორციელდება შემდეგი თანმიმდევრობით:



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 ბირთვშე კარბკატიონის ურთიერთებით ნელა წარმოიქმნება შუალედური პროდუქტი ს-კომპლექსი (I სტადია), რომლიდანაც AlCl_4^- -ის ურთიერთქმედებით

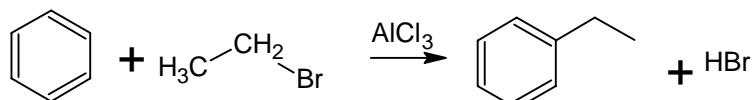
სწრაფად მოიხლიება პროტონი და აღსდგება არომატული სისტემა (II სტადია).



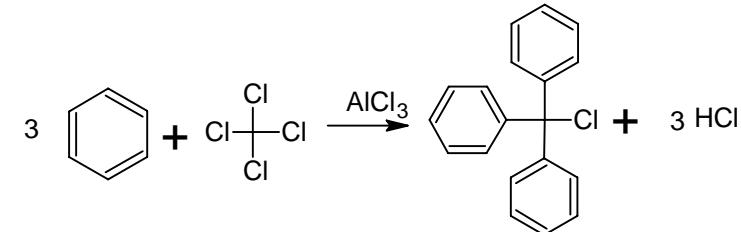
ალკილური რადიკალის აღნაგობიდან გამომდინარე (პირველადი, მეორეული, მესამეული) $R-X$ ბმის პოლარიზაციის ხარისხი შეიძლება განსხვავებული იყოს. მათი ელექტროფილური აქტივობა იზრდება პირველადიდან მესამეულისაკენ. მესამეული ჰალოგენური არმონიულის შემთხვევაში შეიძლება ადგილი ჰქონდეს სრულ დისოციაციას კარბონიუმის იონის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

დიპოლის დადებითად დამუხტული ბოლო ან კარბონიუმის იონი აქტიური ელექტროფილური აგენტია, რომელიც ურთიერთქმედებს ბენზოლთან ან მის წარმოებულთან, რომლებიც ბირთვში შეიცავენ მაჟტივირებელ ჩამნაცვლებლებს; მაღალა აქტიური 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:



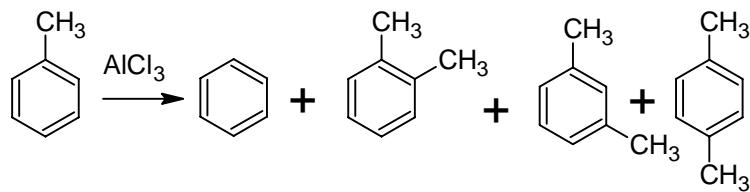
ორი ან მეტი ჰალოგენატომის შემცველი ნაჯერი ნახშირწყალბადების გამოყენებისას კი რეაქცია შემდეგნაირად მიმდინარეობს:



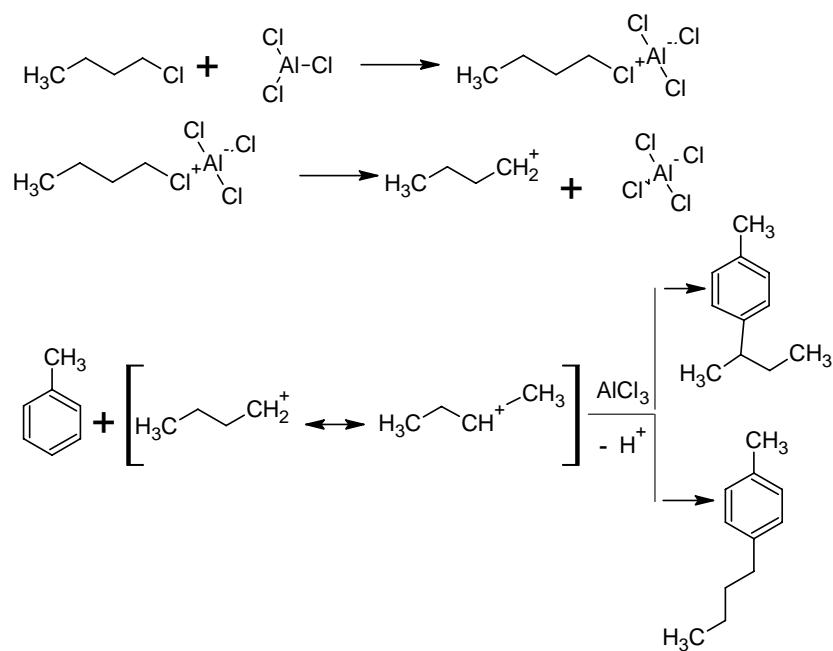
ამ მეთოდით ოთხი ბენზოლის ბირთვის ერთი და იმავე ნახშირბადატომთან დაკავშირება არ ხერხდება; ოთხელორიანი ნახშირბადისა და ბენზოლისაგან მიიღება ტრიფენილ-ქლორმეთანი:

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 ჰალოგენალკილთან უფრო სწრაფად, ვიდრე საწყისი ნაერთი. რეაქციის შედეგად წარმოქმნება ალკილირების მონო-, დი- და პოლიალოდექტების 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 მეტა-მდებარეობაში. შექცევადობის სხვა შედეგია არომატული ნახშირწყალბადების ადგილად მიმდინარე დეზალკილირება, ასევე ჯვარედინი ალკილირება, რომლის მაგალითია ბენზოლისა და ქსილოლების ნარევის წარმოქმნა ტოლუოლის გაცხელებით $AlCl_3$ -ის თანაობისას:



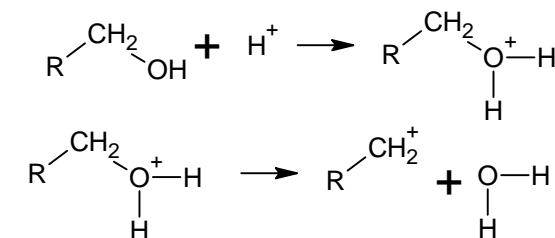
3. რამდენადაც ალკილირების რეაქციაში შუალედურად წარმოიქმნება კარბენიონები (ან მათი კომპლექსები კატალიზატორთან), ადგილი აქვს პირველადი კარბენიონების იზომერიზაციას მეორეულ და მესამეულ კარბოკატიონებად. მაგალითად:



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

იზოპროპილბენზოლი, ხოლო ქლორიანი იზობუტილით კი - მესამეული - ბუტილბენზოლი.

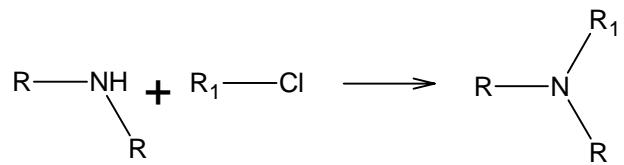
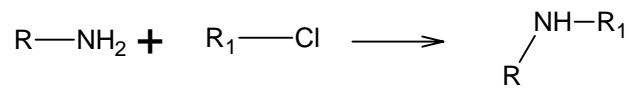
არომატული ნაერთების სპირტებითა და ოლეფინებით ალკილირებისას კატალიზატორის სახით გამოიყენება მინერალური მჟავები: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄. მჟავების მოქმედებით წარმოიქმნება კარბენიონი, რომელიც შემდეგ ურთიერთქმედებს არომატულ ნაერთებთან:



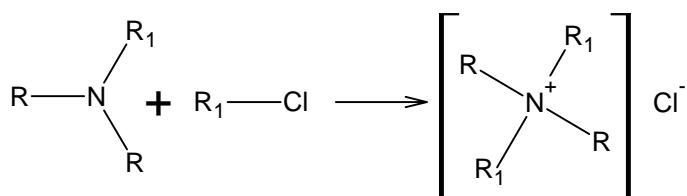
5.2. ამინების ალკილირება (N-ალკილირება)

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 შემოვლითი მეთოდები.

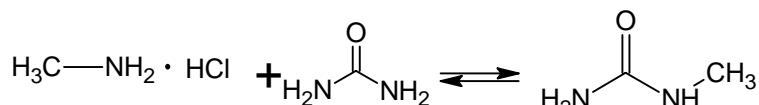
პირველადი და მეორეული ამინების ალკილირებით მიიღება მესამეული ამინი კარგი გამოსავლიანობით შემდეგი სქემით:



ხოლო ჰალოგენალკილის მესამეულ ამინთან ურთიერთქმედებით მიიღება მეოთხეული ამონიუმის მარილი.

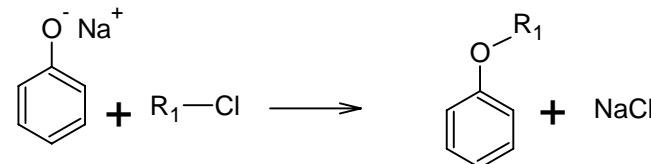
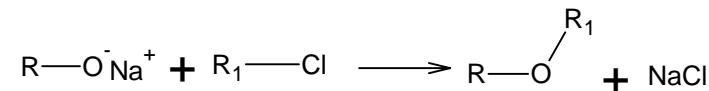


ამინონაერთის ალკილირება მიიღწევა აგრეთვე „გადა-ამინირების“ (მიმოცვლა) რეაქციით. ამ მეთოდის არსი მდგომარეობს ერთი ფუძის მეორეთი გამოძევებაში. მაგ. მეთოლშარდოვანას იღებენ მარილმჟავამეთილამინის რეაგირებით შარდოვანასთან. წონასწორობის მარჯვნივ გადანაცვლებას ხელს უწყობს შარდოვანას ჭარბი რაოდენობით გამოყენებას:

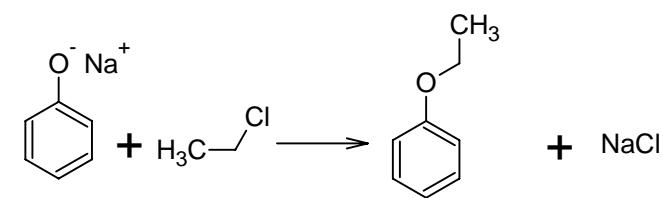


5.3. სპირტების ალკილირება (O-ალკილირება)

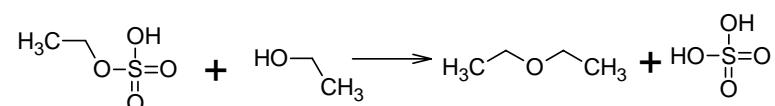
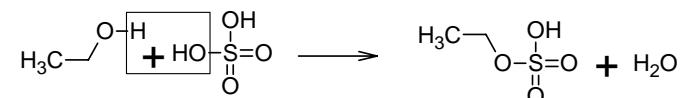
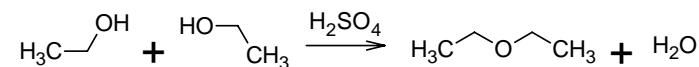
მარტივი ეთერები შეიძლება მივიღოთ ალკოჰოლუტებისა და ფენოლუტების ჰალოგენალკილით ალკილირებისას:



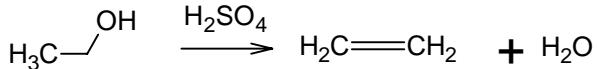
მაგალითად: ფენილეთილეთერი (ფენეტოლი) მიიღება ნატრიუმის ფენოლატის ეთილბრომიდთან ურთიერთქმედებით (ვილიამსონის რეაქცია).



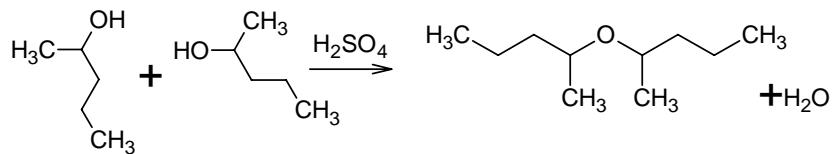
დიდი მნიშვნელობა აქვს სპირტების ალკილირებას. მაგ. დიეთილეთერი მიიღება ეთილის სპირტისა და კონც. გოგირდმჟავას ნარევის გაცხელებით 140°C -მდე. რეაქციის პირველ სტადიაზე წარმოიქმნება გოგირდმჟავა ეთილის ეთერი, რომელიც ურთიერთქმედებს სპირტის მეორე მოლეკულასთან დიეთილეთერის წარმოქმნით:



თანაური პროდუქტის სახით მიიღება ეთილენი:



იზოამილის სპირტის მოლეკულათაშორისი დეპიდრატაციით გოგირდმჟავას თანაობისას მიიღება დიიზოამილეთერი:



როგორც წინა შემთხვევაში, რეაქციის თანაური პროცესშია შესაბამისი ალკენი.

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

6. ნიტრილების რეაქციები

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

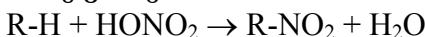
ნიტროჯგუფის შეყვანა მოლეკულაში ხდება მისი ჩანაცვლებით წყალბადის ატომის ნაცვლად, ამ ჯგუფის მიერთებით უჯერ $\text{C}=\text{C}$ ბმასთან ან რომელიმე ფუნქციური ჯგუფის (ჰალოგენი, სულფოჯგუფი) ნიტროჯგუფით ჩანაცვლებით.

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 ქმარმჟავა 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 ჩამნაცვლებელი, რომელთაც შეუძლია ნაერთს მიანიჭონ ფუძე ან მჟავა თვისება.

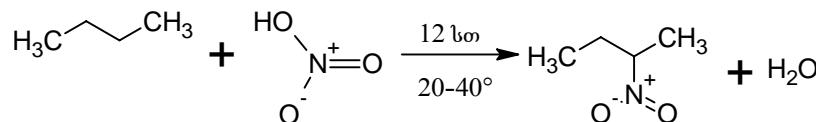
6.1. ალიფატური ნახშირწყალბადების ნიტრილება

ალიფატური ნახშირწყალბადების ნიტრილება ზოგადი სახით, შეიძლება ასე გამოვსახოთ:



ალკანიტრონაერთები მიიღება თხევადფაზური (კონვალოვი) და აირფაზური (ჰესი) ნიტრილებით.

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



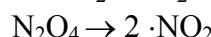
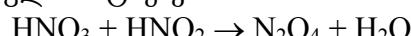
აირფაზური ნიტრირება (ჰესი) მიმდინარეობს აზოტ-მჟავას ორთქლით $250-400^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე. ტემპერატურის შერჩევა დამოკიდებულია ნახშირწყალბადის ჯაჭვის სიგრძესა და აღნაგობაზე. გრძელჯაჭვიანი და განშტოებული ნახშირწყალბადები ნიტრირდება დაბალ ტემპერატურაზე. რეაქციას თან სდევს ნახშირწყალბადების კრეკინგი,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

2-მეთილბუტანის ნიტრირების მაგალითზე დაწერეთ ყველა შესაძლო წარმოქმნილი ნიტრონაერთი და დასახელეთ.

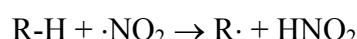
პარაფაზური ნიტრირებისას პოლინიტრონაერთები არ მიიღება.

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

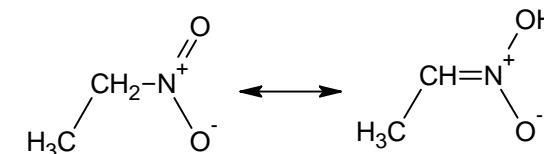
პარაფინების ნიტრირება რადიკალური პროცესია. მანიტრირებელ აგენტს (ინიციატორს) წარმოადგენს აზოტის დიოქსიდის რადიკალი (NO_2^\cdot), რომელიც წარმოიქმნება აზოტოვანი მჟავას მონაწილეობით, რომელიც ყოველთვის არსებობს განზავებულ აზოტმჟავაში:



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



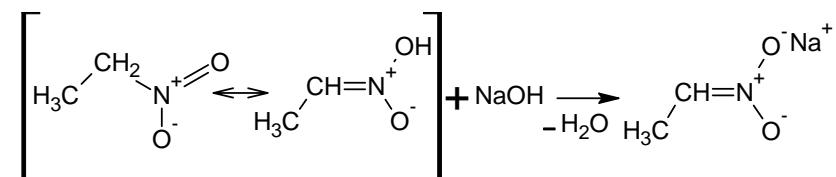
ალიფატური ნიტრონაერთები არსებობენ ორ ტაუტო-მერულ ფორმაში:



ნეიტრალური ფორმა

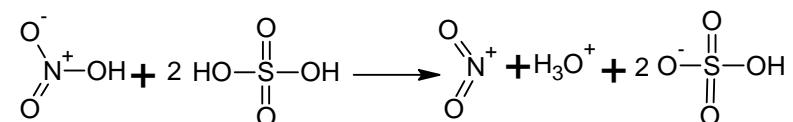
აცი (მჟავური) ფორმა

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



6.2. არომატული ნიტრონაერთები

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

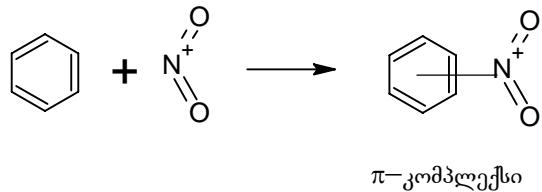


ბენზოლის ნიტრირება მიმდინარეობს 80°C -ზე აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევის მოქმედებით. ტემპერატურის გაზრდისას წარმოიქმნება მ-დინიტრობენზოლიც, რომელიც ფეთქებადია. ამიტომ ნიტრობენზოლის გასუფთავებისას

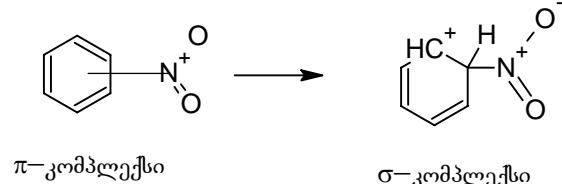
არ შეიძლება მისი ბოლომდე გამოხდა, რადგანაც თითქმის ყოველთვის შეიცავს მ-დინიტრობენზოლს.

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

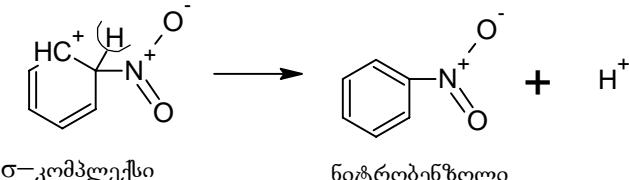
მანიტრირებელი ნარევიდან წარმოქმნილი ელექტროფილური ნაწილაკი ნიტრონიუმის კატიონი NO_2^+ ურთიერთქმედებს არომატული ბირთვის ელექტრონულ ღრუბელთან და წარმოქმნის ე.წ. π -კომპლექსს, რომელშიც NO_2 ჯერ კიდევ არ არის დაკავშირებული ნამდვილი ქიმიური ბმით ბირთვის ნახშირბადატომთან ატომთან, იგი მიიზიდება ექვსი ელექტრონის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



შემდგომში π -კომპლექსი გარდაიქმნება ე.წ. ს-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 ექსტრულის 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 პირობითად. სწორი იქნება თუ ვიტყვით, რომ ბირთვი მთლიანადა დამუხტული დადებითად:



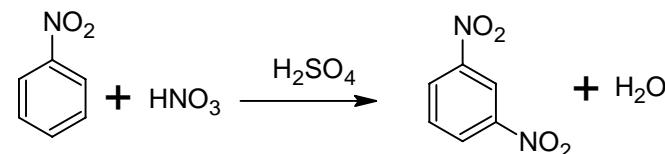
σ-კომპლექსის წარმოქმნა ხდება ძალიან ნელა, ენერგიის დიდი დანახარჯით, ვინაიდან ირლვევა არომატული π -სექტეტი. შემდგომში არომატული სისტემის აღდგენა ხდება პროტონის მოხლებით:



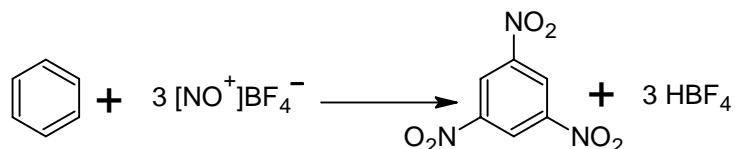
ნიტრირების რეაქცია შექცევადი პროცესია. დადასტურებულია, რომ ნელ სტადიას წარმოქმნა, მისი დაშლა კი მიმდინარეობს ელვისებური სისწოაფით. ამიტომ პროცესის სიჩქარე განისაზღვრება ნელი სტადიით.

ნიტრირება უმრავლეს შემთხვევაში ჰეტეროგენული პროცესია. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ მჟავურ ფენაში. რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მჟავური ფენის შედეგენილობასა და ტემპერატურაზე.

ნიტრობენზოლი, რომელიც შეიცავს მადეზაქტივირებულ NO_2 ჯგუფს, ნიტრირდება აზოტმჟავა - გოგირდმჟავას ნარევით $70 - 80^\circ\text{C}$ -ზე და მიიღება მ-დინიტრობენზოლი:

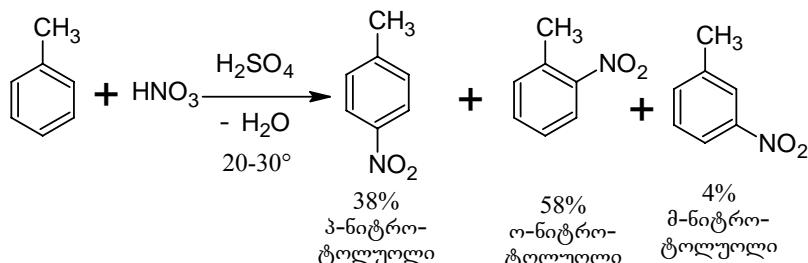


მესამე ნიტროჯგუფის შევანა ბირთვში ძალიან როტულია. რეაქციის წარმართვას ესაჭიროება მბოლავი აზოტმჟავასა და ოლეუმის გამოყენება, მაგრამ რეაქცია მიმდინარეობს მცირე გამოსავლიანობით. 1,3,5-ტრინიტრობენზოლის სინთეზის უკეთეს პრეპარატიულ მეთოდს წარმოადგენს ნიტრირება ნიტრონიუმის ტეტრაფთორბორატის გამოყენებით. ამ უკანასკნელ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

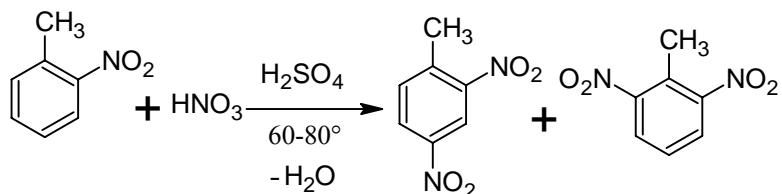


ბენზოლის ჰომოლოგები ნიტრირდება უფრო ადვილად ვიდრე ბენზოლი, რაც გამოწვეულია ალკილური ჯგუფების მააქტივირებელი გავლენით.

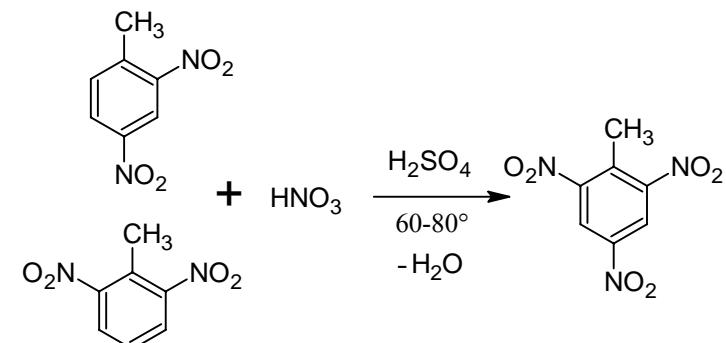
ტოლუოლის ნიტრირებით $20-30^\circ\text{C}$ -ზე აზოტმჟავა-გოგირდმჟავას ნარევით მიიღება ნიტროტოლუოლების ნარევი:



დინიტროტოლუოლები მიიღება მონონიტროტოლუოლების ნიტრირებით $60-80^\circ\text{C}$:

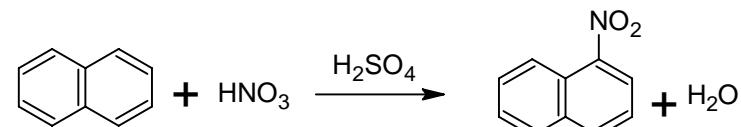


მბოლავი აზოტმჟავასა და კონცენტრირებული გოგირდმჟავას მოქმედებისას 110°C -ზე ორივე დინიტროტოლუოლი წარმოქმნის $2,4,6$ -ტრინიტროტოლუოლს:

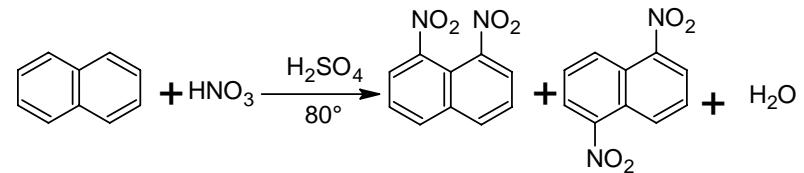


ალკილური ჯგუფების რაოდენობის გაზრდა ბირთვში ადვილებს ნიტრირების პროცესს. ქსილოლები უფრო ადვილად ინიტრება, ვიდრე ტოლუოლი.

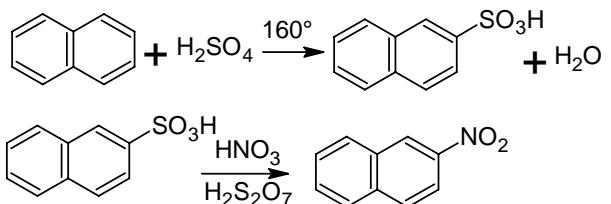
ნაფთალინი ნიტრირდება უფრო ადვილად, ვიდრე ბენზოლი. მანიტრირებელი ნარევის ან მხოლოდ აზოტმჟავას მოქმედებით ოთახის ტემპერატურაზე მიიღება 1-ნიტრონაფთალინი:



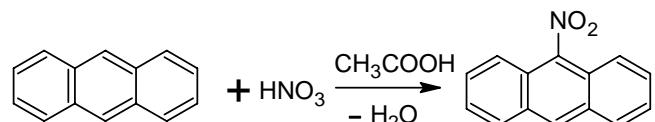
ნაფთალინის (ან 1-ნიტრონაფთალინის) ნიტრირებით 80°C -ზე მიიღება 1,5- და 1,8-დინიტრონაფთალინები:



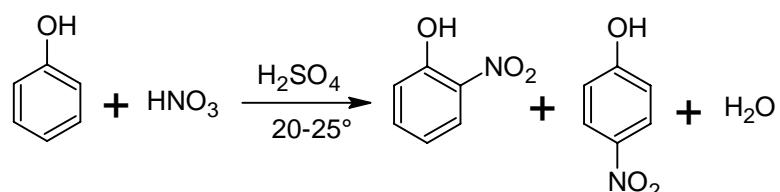
2-ნიტრონაფთალინის მისაღებად ჯერ ახდენებ ნაფთალინის სულფირებას 160°C -ზე, ხოლო შემდეგ მის ნიტრირებას (ცნობილია, რომ სულფოჯგუფი კარგი წამსვლელი ჯგუფია), შემდეგი სქემით:



ანთრაცენი ინიტრება კიდევ უფრო ადვილად, ვიდრე ნაფთალინი. ნიტრირებისათვის გამოიყენება აზოტმჟავა-ძმარმჟავას ნარევი. ჩანაცვლება ხდება მე-9 მდებარეობაში:

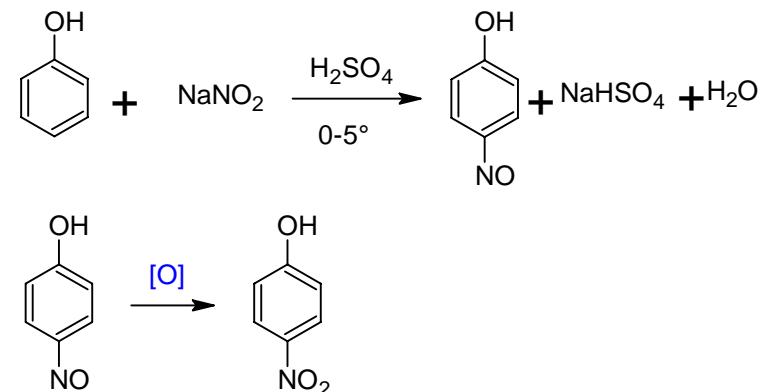


ფენოლი შეიცავს პიდროქსილის ჯგუფს, რომელიც ძალზე ააქტიურებს ბენზოლის ბირთვს. ამიტომ ფენოლების ნიტრირება ძალიან რბილ პირობებშია შესაძლებელი. ფენოლი ოთახის ტემპერატურაზე ურთიერთქმედებს 20%-იან აზოტმჟავასთან და წარმოქმნის ო- და პ-ნიტროფენოლების ნარევს.

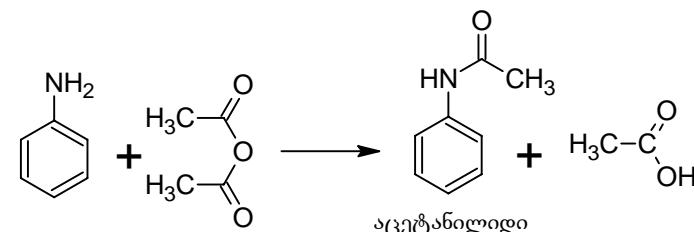


პ-ნიტროფენოლის მიღება შესაძლებელია აგრეთვე პ-ნიტროზოფენოლის დაქანგვით. რაც შეეხება თვით პ-ნიტროზოფენოლს, იგი მარტივ პირობებში მიიღება ფენოლზე აზოტოვანი მჟავას* მოქმედებით 0-5 °C-ზე.

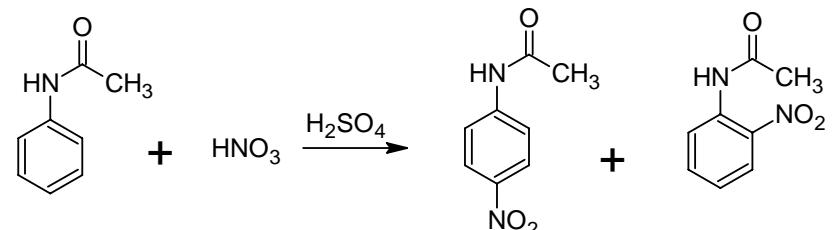
* აზოტოვანი მჟავა მიიღება უშუალოდ სარეაქციო მასაში ნატრიუმის ნიტრიტზე გოგირდმჟავას მოქმედებით.



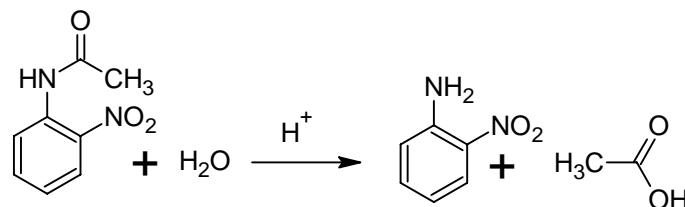
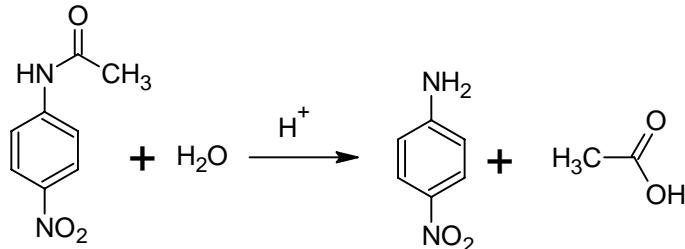
ანილინის უშუალო ნიტრირებით ო- და პ-ნიტროანილინების მიღება არ ხდება. არომატული ამინები ასეთ პირობებში იუანგებიან. იმისათვის, რომ ნიტროჯგუფი შევიყვანოთ ო- და პ-მდებარეობაში, საჭიროა ამინოჯგუფის „ქიმიური დაცვა“, რაც აცილირების რეაქციით ხორციელდება:



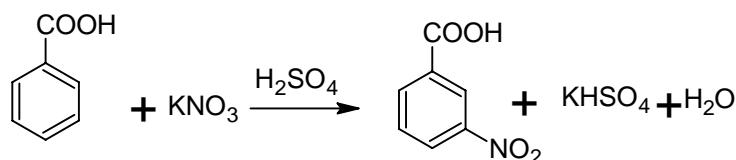
აცეტანილიდის ნიტრირებით 2-3 °C ტემპერატურაზე მიიღება ო- და პ-ნიტროაცეტანილიდები:



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

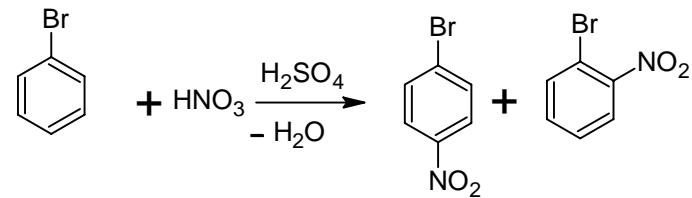


ბენზომჟავას ნიტრირება მიმდინარეობს შედარებით მკაცრ პირობებში, რადგან კარბოქსილის ჯგუფი აპსიურებს ბირთვს. ამ დროს მანიტრირებელ აგენტად გამოიყენება ქალიუმის ნიტრატი და კონც. გოგირდმჟავა (ე.ი. აზოტმჟავა წარმოიქმნება უშუალოდ სარეაქციო არეში) ნიტროჯგუფი ჩანაცვლდება მეტა- მდებარეობაში:

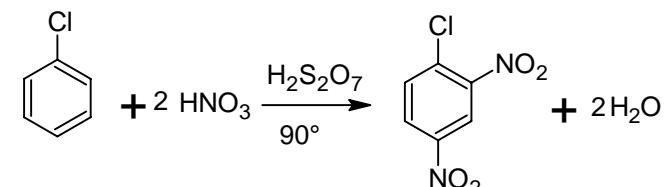


არომატული ჰიდროგენური ნაერთების ნიტრირება ხორციელდება უფრო მკაცრ პირობებში, ვიდრე ბენზოლისა, რაც გამოწვეულია ჰიდროგენის მაღეზაქტივირებელი გავლენით, თუმცა ჰიდროგენი ნიტროჯგუფს ორთო- და პარა- მდებარეობაში აგზავნის. ბრომბენზოლზე მბოლავი აზოტმჟა-

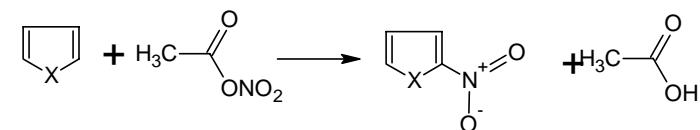
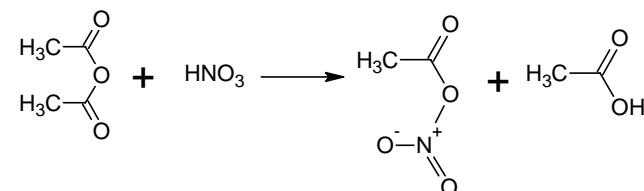
ვასა და კონც. გოგირდმჟავას ურთიერთქმედებით მიიღება ო- და პ-ნიტრობენზოლი



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

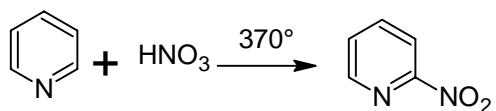
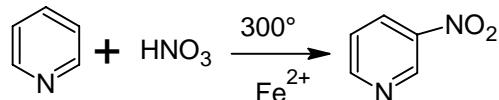


ხუთწევრიანი ჰიტეროციკლური ნაერთების - ფურანის, თიოფენისა და პიროლის ნიტრირება ხდება აზოტმჟავასა და ქლორისა და ნიტრიტის ნარევით (აცეტილნიტრატი) 10 °C ტემპერატურაზე. შესაბამისად მიიღება α-ნიტრონაერთები:

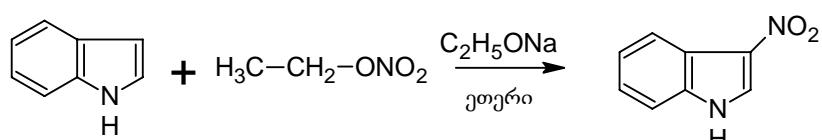


სადაც: X=O,NH,S

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



ინდოლის ნიტრირება ხდება რბილ პირობებში ეთოლნიტრატით ნატრიუმის ეთოლატის 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 დიაზონერთები	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 (ზაღმეიერის რეაქცია)	33
2.2.4. დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება ციანჯგუფით	35
2.2.5. დიაზოჯგუფის ჩანაცვლება მერკაბტოჯგუფით	36
2.2.6. არომატული აზოტწარმოებულების მიღება	36
2.3. პრაქტიკული მითითებანი აზოსალებრების 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-კრაფტის 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

კომპიუტერული უზრუნველყოფა ე. ელიზბარაშვილის

იბეჭდება აპტონთა მიერ
წარმოდგენილი სახით

გადაეცა წარმოებას 28.05.2005. ხელმოწერილია დასაბეჭდად 07.06.2005.
ქაღალდის ზომა 60×84 1/16. პირობითი ნაბეჭდი თაბაზი 5.75. სააღრიცხვო-
საგამომცემლო თაბაზი 4. ტირაჟი 100 ეგზ. შეკვეთა №

გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი,
კოსტავა 77

