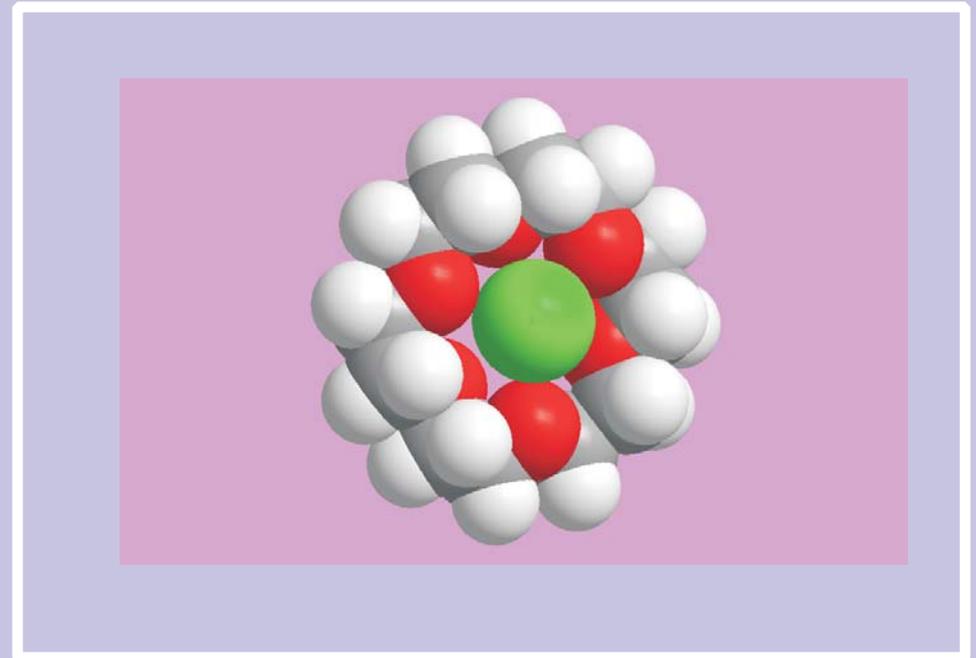


ორგანული სინთეზი

ნაწილი III

დამხმარე სახელმძღვანელო

ა. სანაძე, ნ. მახარაძე, გ. ჭირაქაძე
ნ. ღონღაძე, ზ. გელიაშვილი, ე. ელიზბარაშვილი



საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ა. სანაძე, ნ. მასარაძე, ჯ. ჭირაქაძე
ნ. ლონღაძე, ზ. ბელიაშვილი, ე. ელიზბარაშვილი

ორგანული სინთეზი

ნაწილი III



დამტკიცებულია დამხმარე
სახელმძღვანელოდ სტუ-ს
სარედაქციო-საგამომცემლო
საბჭოს მიერ

თბილისი
2005

განხილულია ორგანული ნაერთების ჟანგვა-აღდგენის, კონდენსაციისა და სულფირების რეაქციების თეორიული საფუძვლები.

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.

კომპიუტერული უზრუნველყოფა ე. ელიზბარაშვილის

**იბეჭდება ავტორთა მიერ
წარმოდგენილი სახით**

გადაეცა წარმოებას 28.05.2005. ხელმოწერილია დასაბეჭდად 07.06.2005.
ქალაქის ზომა 60×84 1/16. პირობითი ნაბეჭდი თაბახი 4. სააღრიცხვო-
საგამომცემლო თაბახი 3. ტირაჟი 100 ეგზ. შეკვეთა №

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

რედაქტორი: ქ.მ.კ. მ. მაისურაძე

გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი,
კოსტავა 77

© გამომცემლობა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, 2005
ISBN 99940-40-32-4 (სამივე ნაწილი)
ISBN 99940-40-44-8 (მესამე ნაწილი)



წინასიტყვაობა

ორგანული სინთეზის, რომლის მიღწევებით სარგებლობს მრეწველობის პრაქტიკულად ყველა დარგი, თანამედროვე მიზანს წარმოადგენს წინასწარ დასახული თვისებების მქონე ნაერთების მიღება. ამასთან დაკავშირებით იზრდება და ღრმავდება უმაღლეს სასწავლებლებში ორგანული სინთეზის თეორიული და პრაქტიკული საწყისების სწავლების პრობლემა. საყოველთაოდ აღიარებულია რომ ორგანული სინთეზის ლაბორატორიაში ყალიბდება ქიმიკოსი.

ორგანული სინთეზის პროგრამა მოიცავს პრაქტიკული ორგანული ქიმიის მნიშვნელოვან საკითხებს (ჰალოგენირება, ნიტრირება, აცილირება, კონდენსაცია, სულფირება, ჟანგვა-აღდგენა, დიაზოტირება და სხვ.), რომელთა შესწავლა ხელს უწყობს თეორიული ორგანული ქიმიის ძირითადი დებულებების შემოქმედებით ათვისებას.

ლაბორატორიული მეცადინეობების დროს ხდება პრაქტიკული ჩვევების ათვისება და გამოუმუშავება. სტუდენტი ამავე დროს ერგევა ქიმიური ცნობარით და სხვა დამხმარე სახელმძღვანელოებით სარგებლობას, ქიმიური ჯურჯლის გამოყენებას, გასუფთავებას, დანადგარების ლამაზად და კომპაქტურად აწყობას, ჩატარებული სამუშაოების დამოუკიდებლად გაფორმებას.

წინამდებარე ნაშრომში, რომელიც წარმოადგენს საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის კათედრის მეთოდური მითითებების ნაწილს, განხილულია ორგანული სინთეზის ლაბორატორიული სამუშაოების შემდეგი მნიშვნელოვანი საკითხები: ჟანგვა-აღდგენა, კონდენსაციისა და სულფირების რეაქციები.

1. ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები

სარჩევი

ქიმიურ პროცესებში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენის რეაქციებს დიდი გამოყენება აქვს, ქიმიური რეაქტივების დაახლოებით 90% ჟანგვა-აღდგენითია.

განსაკუთრებულ დატვირთვას იძენს ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები ორგანული ქიმიის სამყაროში. აღნიშნულ რეაქციებს ეყრდნობა როგორც ურთულესი სასიცოცხლო, ასევე შედარებით მარტივი წვის პროცესები.

ჟანგვა-აღდგენის რეაქტივების ქიმიზმის საფუძვლიანმა შესწავლამ განაპირობა მრავალი ორგანული ნაერთის გამოყენება ორგანულ სინთეზში. წარმოებაში დაჟანგვის რეაქციით ღებულობენ სპირტებს, ალდეჰიდებს, მჟავებს, ანჰიდრიდებს, საღებრებს, ცხიმებს, ანტიდეტონატორებს და სხვა მნიშვნელოვან ნივთიერებებს.

ზოგადად ჟანგვა-აღდგენა შეგვიძლია განვიხილოთ, როგორც პროცესი, რომლის დროსაც მიმდინარეობს ელექტრონების მიმოცვლა ელემენტებს შორის. ელემენტის ან შესაბამისად ნაერთის დაჟანგვისას, ადგილი აქვს ამ ელემენტის მიერ ელექტრონების კარგვას, რის შედეგადაც მცირდება მისი ელექტროუარყოფითობა (შესაბამისად იზრდება ელექტროდადებითობა).

არაორგანული ნივთიერებების შემთხვევაში ელექტრონების დაკარგვა (დაჟანგვის პროცესი), ან შექმნა (აღდგენის პროცესი), ადვილად დასტურდება ელემენტის ვალენტობის შეცვლით. ორგანულ ნაერთებში, როგორც წესი, ნახშირბადის ვალენტობა არ იცვლება, მაგრამ იცვლება საერთო ელექტრონების რაოდენობა.

თანამედროვე შეხედულებების თანახმად ჟანგვა-აღდგენის რეაქციებად იწოდებიან არა მარტო ის რეაქტივები, რომლებშიც მონაწილეობს ჟანგბადი ან წყალბადი, არამედ ის რეაქტივებიც, რომლებშიც იცვლება ჟანგვითი რიცხვი. ამასთან დაკავშირებით ჟანგვის რეაქტივებში ერთიანდებიან ქლორიდების, ნიტრიდების, სულფიდების, ამინიდების და სხვა რეაქტივები.

ამჟამად ჟანგვა-აღდგენის პროცესებში ხშირად გამოიყენება ჟანგვის ხარისხის (ჟანგვითი რიცხვი) ცნება.

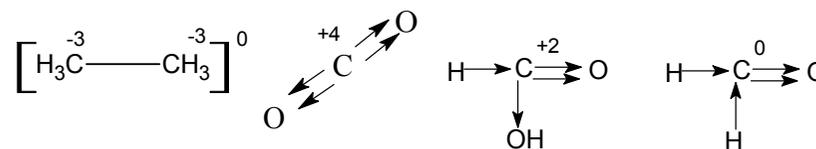
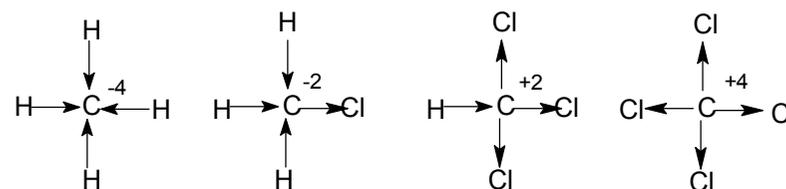
წინასიტყვაობა	3
1. ჟანგვა-აღდგენის რეაქტივები	4
1.1. ჟანგვის რეაქტივები	6
1.1.1. ალკანების ჟანგვა	7
1.1.2. ალკენების და ალკინების დაჟანგვა	11
1.1.3. არენების დაჟანგვა	13
1.1.4. ალკანოლების დაჟანგვა	16
1.1.5. კარბონილური ნაერთების დაჟანგვა	17
1.2. აღდგენის რეაქტივები	19
1.2.1. ალკენებისა და ალკინების აღდგენა	20
1.2.2. ალკალიდების აღდგენა	21
1.2.3. არენების (არომატული ნახშირწყალბადების) აღდგენა	23
1.2.4. კარბონილური ნაერთების აღდგენა	24
1.2.5. ნიტრონაერთების აღდგენა	28
2. კონდენსაციის რეაქტივები	31
2.1. ალდეჰიდებისა და კეტონების კონდენსაციის რეაქტივები (C-C ბმის წარმოქმნა)	31
2.1.1. ალდოლური (ბოროდინის) და კროტონული კონდენსაცია	32
2.2. შერეული კონდენსაცია	36
2.2.1. კლაიზენ-შმიდტის კონდენსაციის რეაქცია	39
2.2.2. კნევენაგელის კონდენსაციის რეაქცია	39
2.2.3. პერკინის კონდენსაციის რეაქცია	40
2.3. რთულეთეროვანი (კლაიზენის) კონდენსაცია	43
2.4. რთულეთეროვანი (ტიშენკოს) კონდენსაცია	44
2.5. ბენზონიური კონდენსაცია	44
2.6. დისპროპორციონირების რეაქცია	45
2.6.1. კანიცაროს რეაქცია	45
2.7. არომატული ალდეჰიდების კონდენსაცია ნიტრონაერთებთან	46
2.8. ამინების კონდენსაცია ალდეჰიდებთან	47
2.8.1. მანიხის რეაქცია	48
2.9. არომატული ალდეჰიდების კონდენსაცია არომატულ ამინებთან	50
3. სულფიდების რეაქტივები	51
3.1. არომატული ბირთვის სულფიდება	52
3.1.1. ბენზოლისა და ნაფთალინის სულფიდება	52
3.1.2. ჩანაცვლებული ბენზოლისა და ნაფთალინის სულფიდება	55
3.1.3. არომატული ამინების სულფიდება	56
3.1.4. ჰეტეროციკლური ნაერთების სულფიდება	57

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955.
2. Vogel A. Text book of practical organic chemistry. London: Longmans, 1964.
3. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1969.
4. Уотерс С. Окисление органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1972.
5. Органикум. Практикум по органической химии. Пер. с нем. М.: Мир, 1979. Т.1-2.
6. Кери Ф., Сандберг Р., Углубленный курс органической химии. Пер. с англ. М.: Химия, 1981. Т.1.
7. Терней А. Современная органическая химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. –Т.1,2.

ჟანგვის ხარისხი ორგანულ ნაერთებში ფორმალური მუხტია, რომელიც შესაბამის ნაერთში გააჩნია ელემენტს იმ ვარაუდით, რომ ბმა არის იონური, ე.ი. ელექტრონული წყვილი მთლიანად გადახრილია უფრო მეტად ელექტროუარყოფითი ელემენტისაკენ. ეს გადახრა აღინიშნება ისრით.

მიღებულია, რომ ისრის დასაწყისს შეესაბამება „+“, ხოლო ბოლოს „-“. ერთი და იგივე ატომების დაკავშირებისას თვლიან, რომ ელექტრონების გადახრას არა აქვს ადგილი.

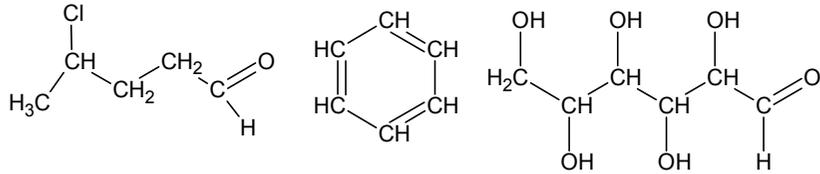


უნდა აღინიშნოს, რომ ორგანულ ქიმიაში ჟანგვითი რიცხვი ხშირად არ შეესაბამება ვალენტობას და მას არა აქვს ფიზიკური არსი; მიუხედავად ამისა, ფართოდ გამოიყენება ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების გათანაბრებისას.

რადგან O, N, S, Br ელემენტების ელექტროუარყოფობა უფრო მაღალია, ვიდრე ნახშირბადის, ნებისმიერი მათგანი - დაკავშირებული ნახშირბადთან, ფაქტიურად ამცირებს ჟანგვის ხარისხს, ხოლო ყოველი წყალბადის ატომი, რომელიც გაცილებით უფრო ნაკლებად ელექტროუარყოფითია, ვიდრე ნახშირბადი, ზრდის ნახშირბადის ატომის ჟანგვის ხარისხს.

საბოლოო ჯამში მოლეკულაში ატომების ჟანგვითი რიცხვების ალგებრული ჯამი ნულის ტოლია.

გამოიანგარიშეთ ნახშირბადის ატომების ჟანგვითი რიცხვი შემდეგ ნაერთებში



1.1. შანგვის რეაქციები

დაჟანგვის პროცესზე და, შესაბამისად მიღებული პროდუქტის შედგენილობაზე დიდ გავლენას ახდენს დამჟანგველის ბუნება.

დამჟანგველის შერჩევას აუცილებელია გათვალისწინებული იქნას მისი თვისებები და დამოკიდებულება დასაჟანგ ნაერთთან. აღსანიშნავია, რომ არსებობს სპეციფიკური დამჟანგველები, რომლითაც ჟანგავენ ნაერთების მხოლოდ გარკვეულ ჯგუფს. გარდა ამისა დამჟანგველი უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ პირობებს:

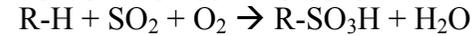
1. უნდა იყოს აქტიური
2. შესაძლებელი უნდა იყოს რეაქციის გაჩერება საჭირო სტადიაზე
3. მაქსიმალურად შემცირდეს თანაური პროდუქტების წარმოქმნა
4. ადვილად გამოიყოს სარეაქციო არედან ძირითადი პროდუქტი

ორგანულ სინთეზში დამჟანგველებად გამოიყენება ჟანგბადი (O₂); კალიუმის ბიქრომატი K₂Cr₂O₇ (მჟავა არეში); კალიუმის პერმანგანატი KMnO₄ (მჟავა, ტუტე და ნეიტრალურ არეში), აზოტმჟავა და აზოტის ოქსიდები, წყალბადის პეროქსიდი, იოდმჟავა (HIO₄), ოზონი, ტყვიის (IV) და ოსმიუმის (IV) ოქსიდები, ნიტრობენზოლი და სხვა.

ქვემოთ განხილული იქნება დაჟანგვის რეაქციები ჟანგბადის მონაწილეობით ორგანული ნაერთების ძირითადი კლასების მიხედვით.

2. Cl... + RH → R... + HCl
3. R... + SO₂ → R-SO₂...
4. R-SO₂... + Cl₂ → RSO₂Cl + Cl... და ა.შ.
5. R... + Cl... → R-Cl
6. Cl... + Cl... → Cl₂

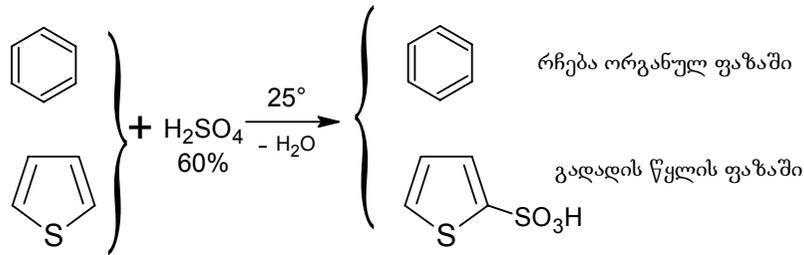
სულფოდაჟანგვის რეაქციები



1. R-SO₂... + O₂ → R-SO₂OO...
2. R-SO₂OO... + R-H → R... + R-SO₂OOH
3. R-SO₂OOH + 2 RH → 2 R... + R-SO₂OH + H₂O

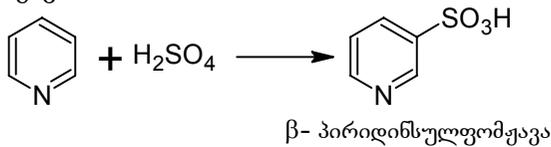
ალკანსულფომჟავების მარილებისა და საპნის მოლეკულები შეიცავენ ჰიდროფილურ და შედარებით მაღალმოლეკულურ ჰიდროფობურ ჯგუფებს. ალკანსულფომჟავების უპირატესობა არის ის, რომ თითქმის ყველა მათი მარილი არის ხსნადი როგორც ხისტ, ისე რბილ წყალში, რაც განაპირობებს მათ საუკეთესო გამრეცხ თვისებებს.

1.1.1. ალკანების ჟანგვა



α-თიოფენსულფომჟავა იხსნება გოგირდმჟავაში და განშრევდება ბენზოლიდან.

ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთების სულფირება მიმდინარეობს მკაცრ პირობებში. წარმოიქმნება უმთავრესად β-სულფომჟავა.

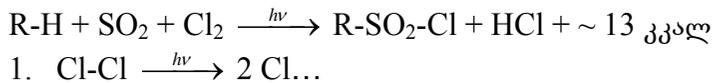


3.1.5. აციკლური ნაერთების სულფირება

ალკანსულფომჟავების მიღება გოგირდმჟავას გამოყენებით პრაქტიკულად არ ხერხდება. დაბალი კონცენტრაციის გოგირდმჟავასთან რეაქციის სიჩქარე ძალიან მცირეა, ხოლო კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან სულფირების რეაქციასთან ერთად მიმდინარეობს დაჟანგვის რეაქციები.

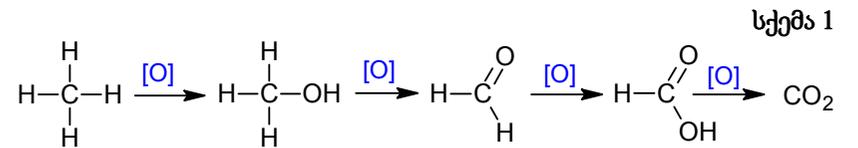
ალკანსულფომჟავები დიდი გამოსავლიანობით წარმოიქმნებიან სულფოდაჟანგვისა და სულფოქლორირების რეაქციებით. რეაქციის მექანიზმი ჯაჭვურ-რადიკალურია.

სულფოქლორირების რეაქცია:

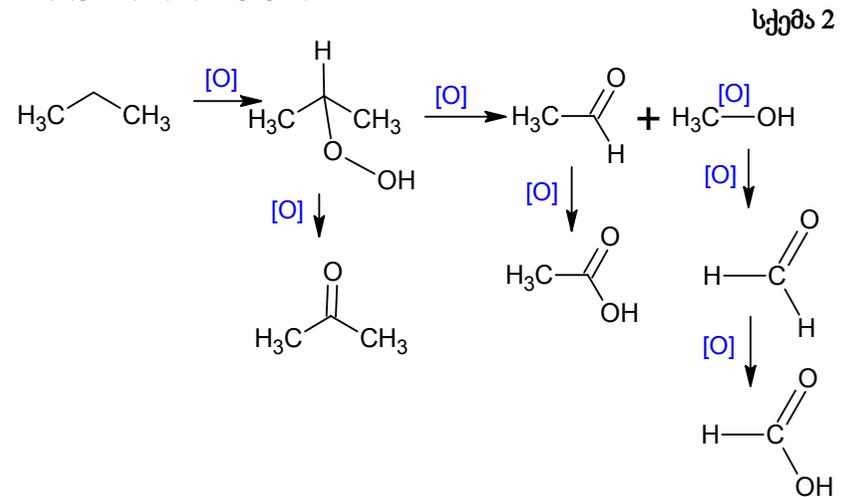


ნორმალური ჯაჭვის მქონე ნახშირწყალბადები ხასიათდებიან მდგრადობით დამჟანგველების მიმართ. თუმცა მათი ჟანგვა მიმდინარეობს მჟავა არეში, ხშირად კატალიზატორების თანაობისას. ჟანგვის პირობები პირდაპირ დამოკიდებულებაშია ჯაჭვის სიგრძესთან და განშტოებებთან. განსაკუთრებით ადვილად იჟანგება მესამეული ნახშირბადის ატომი.

ნახშირწყალბადების ჟანგვის პროცესი მიმდინარეობს სტადიებად. მაგალითისათვის განვიხილოთ მეთანი, სადაც ნათლად ჩანს პროცესის საფეხურებრივი მიმდინარეობა.



პირველ საფეხურზე წარმოიქმნება არამდგრადი ზეჟანგი, რომელიც თავის მხრივ გარდაიქმნება სპირტად, ალდეჰიდად და მჟავად:



როგორც სქემა 1 ჩანს, თანაური პროდუქტებია სპირტი, ალდეჰიდი და მჟავა. მოყვანილი სქემის გამოყენებით

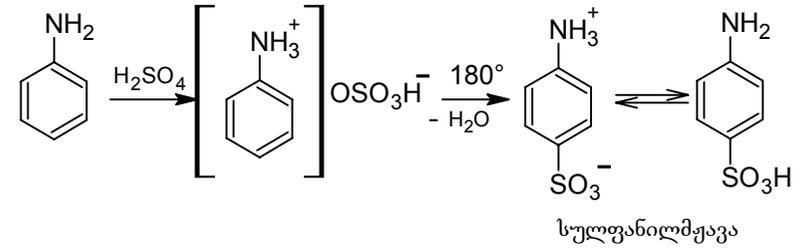
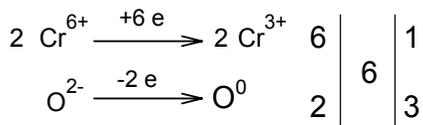
შესაძლებელია ზოგიერთი ჟანგვის რეაქციის გათანაბრების წესის განხილვა.

ჟანგბადისა და სხვა დანარჩენი დამჟანგველების ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$) გამოყენებისას საჭიროა მაღალი ტემპერატურა. ამ დროს ხდება ნახშირწყალბადის გახლეჩა და ჟანგვა მჟავებამდე. ნახშირწყალბადების ჟანგვის რეაქციები ხშირად ემთხვევა მათი დაშლის რეაქციებს. აღსანიშნავია, რომ ამ მეთოდით წარმოებაში მიმდინარეობს მაღალმოლეკულური მჟავების მიღება.



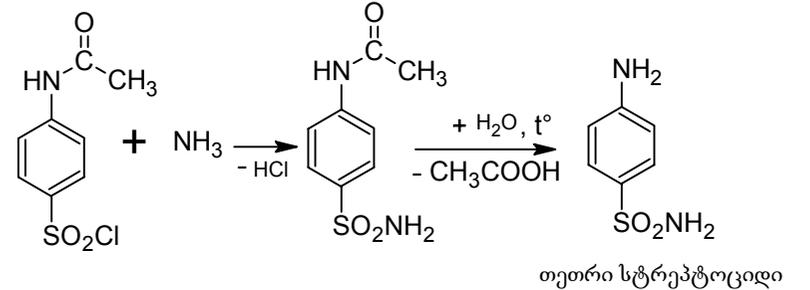
ნახშირწყალბადების მკაცრ პირობებში ჟანგვისას (წვის პროცესი) გამოიყოფა ნახშირორჟანგი, წყალი და დიდი რაოდენობით სითბო. ამიტომ ნახშირწყალბადებს იყენებენ როგორც სათბობს. დადგენილია, რომ მაგალითად ბენზინის დეტონაციური თვისებები დამოკიდებულია მასში შემავალი ნახშირწყალბადების აღნაგობაზე. ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე (მესამეული ნახშირბადის შემცველი ნაერთების ჟანგვის სიადვილე) იზოოქტანი უფრო ადვილად იჟანგება, ვიდრე ნ-ჰექსანი, ამიტომ მიღებულია სტანდარტი: ოქტანური რიცხვი, რომელიც იზოოქტანისათვის მიღებულია 100, ხოლო ნ-ჰექსანისათვის 0. ამგვარად, ოქტანური რიცხვი გვიჩვენებს რამდენ პროცენტ იზოოქტანს შეიცავს იზოოქტან-ჰექსანის ხელოვნური ნარევი, რომელსაც სპეციალურ პირობებში გამოცდის დროს, აქვს ისეთივე მადეტონირებელი თვისებები, რაც გამოსაცდელ საწვავს. ფართოდ გამოყენებული დამჟანგველების მაგალითზე ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$) განვიხილოთ ორგანული ნაერთების ჟანგვის რეაქციების ზოგიერთი წესი. ამ მიზნით დამჟანგველები განვიხილოთ როგორც ცალკე სისტემები, რომლებშიც მთავარი დამჟანგველია ატომური ჟანგბადი:

სქემა 3



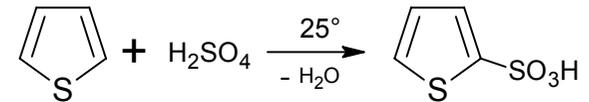
მიღებული სულფანილმჟავა წარმოადგენს შიდამოლეკულურ მარილს.

აქვე უნდა აღინიშნოს სულფამიდური ჯგუფის $-SO_2NH_2$ შეყვანა არომატული ამინების ბირთვში

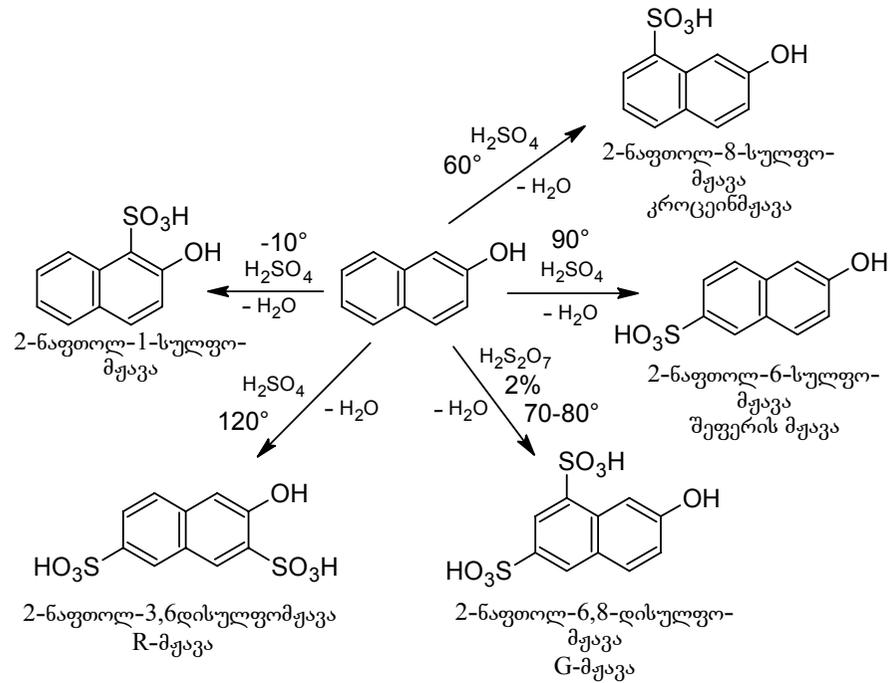


3.1.4. ჰმტეროციკლური ნაერთების სულფირება

სუთწვერიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები, რომლებიც ხასიათდებიან არომატული თვისებებით: თიოფენი, პიროლი, ფურანი წარმოქმნიან შესაბამის სულფომჟავებს:



მთავარ პროდუქტს წარმოადგენს α -სულფომჟავა. აღსანიშნავია, რომ სულფირების რეაქცია არომატულ ნახშირწყალბადებთან შედარებით ჰეტეროციკლურ ნაერთებში მიმდინარეობს შედარებით რბილ პირობებში. სულფირების რეაქციით მიმდინარეობს ნედლი ბენზოლის გასუფთავება თიოფენისაგან.

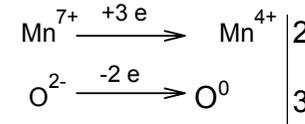


აღსანიშნავია, რომ დი- და ტრი-სულფომჟავების სინთეზის დროს მიღებული სარეაქციო ნარევი (სულფონარევი) შეიცავს იზომერულ სულფომჟავებს.

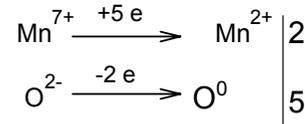
3.1.3. არომატული ამინების სულფირება

პირველადი არომატული ამინების მონოსულფომჟავების მისაღებად გამოიყენება ე.წ. „შეცხოვის მეთოდი“. ეს მეთოდი ემყარება იმას, რომ მრავალი პირველადი არომატული ამინის გოგირდმჟავა მარილი, რომელიც მიიღება ექვიმოლური რაოდენობა გოგირდმჟავას მოქმედებით, მაღალ ტემპერატურაზე რამოდენიმე საათის განმავლობაში გაცხელებით (180-190°C ფარგლებში), უპირატესად პარა ჩანაცვლებულ სულფომჟავად გარდაიქმნება.

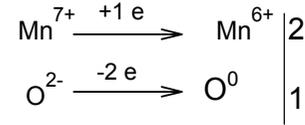
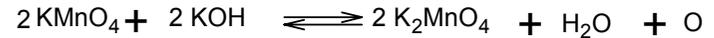
სქემა 4



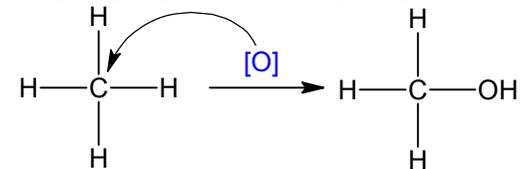
სქემა 5



სქემა 6



ამრიგად, სქემა 4-სქემა 6-დან რეაქციების თანახმად KMnO_4 სხვადასხვა არეში გვაძლევს ატომური ჟანგბადის სხვადასხვა რაოდენობას. მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს CH_4 -ის დაჟანგვა მეთილის სპირტამდე.



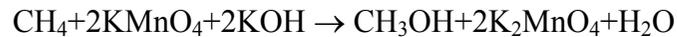
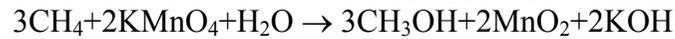
ამ დაჟანგვის რეაქციაზე იხარჯება ერთი ატომი ჟანგბადი. ეს უნდა გავითვალისწინოთ CH₄ -ის გამოყენებისას სხვადასხვა არეში



სისტემა $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ იძლევა 5 ატომ ჟანგბადს, ხოლო მეთანის დაჟანგვაზე იხარჯება 1, გათანაბრებისათვის საჭიროა 5 მოლეკულა მეთანი



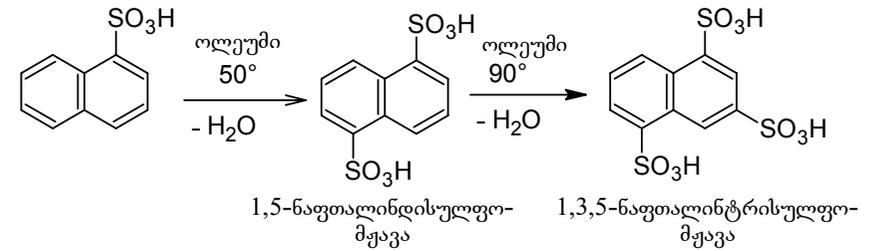
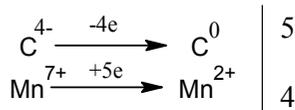
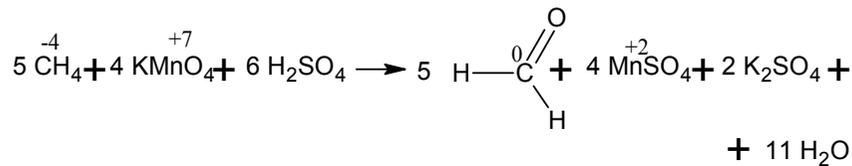
განვიხილოთ CH₄-ის ჟანგვა სხვა სისტემებში.



ასეთივე მიდგომით გაათანაბრეთ შემდეგი რეაქციები:

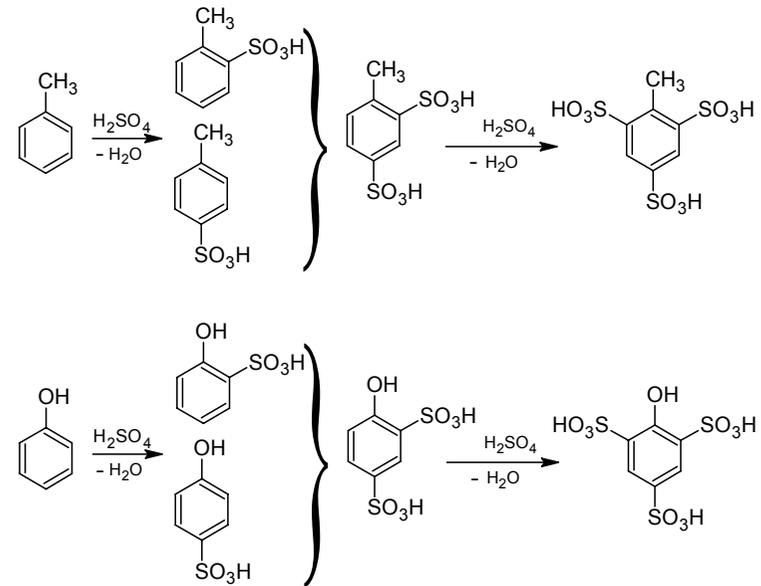


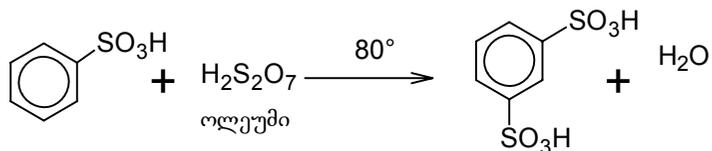
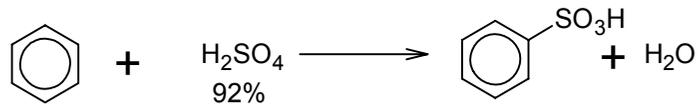
ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები შეიძლება გავათანაბროთ ჟანგვითი რიცხვების გამოყენებით:



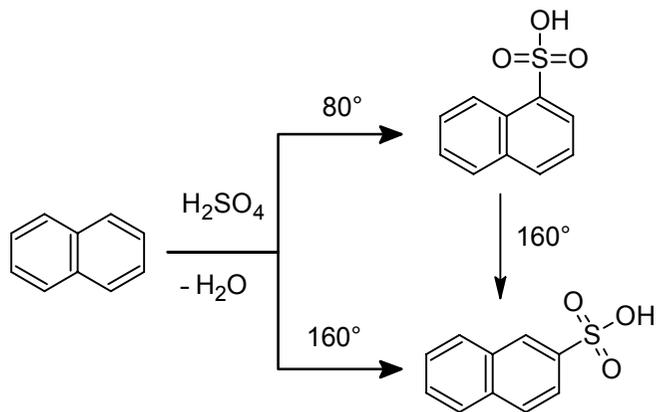
3.1.2. ჩანაცვლებული ბენზოლისა და ნაფთალინის სულფირება

სულფოჯგუფის შეყვანა არომატულ ბირთვში მიმდინარეობს უფრო რბილ პირობებში, როდესაც ბირთვთან არის დაკავშირებული პირველი რიგის (ელექტრონოდონორული) ჩამნაცვლებელი.





მსგავსი მექანიზმით მიმდინარეობს ნაფთალინის სულფირება. მონო ნაფთალინსულფომჟავას ბუნებაზე დიდ გავლენას ახდენს ტემპერატურული ფაქტორი. α-ნაფთალინსულფომჟავა წარმოიქმნება შედარებით რბილ პირობებში.

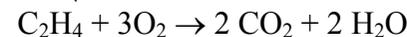


მეორე სულფოჯგუფი შედის არაჩანაცვლებულ ბირთვში.

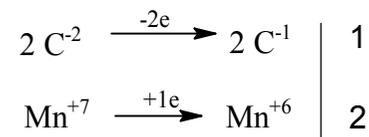
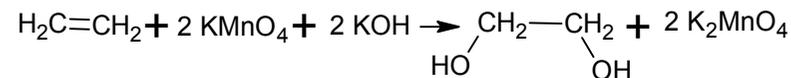
ასეთი მეთოდით ჟანგვითი რიცხვების გამოყენებით გაათანაბრეთ ზემოთ მოცემული რეაქციები.

1.1.2. ალკენების და ალკინების დაჟანგვა

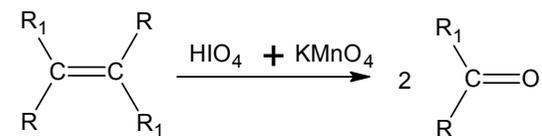
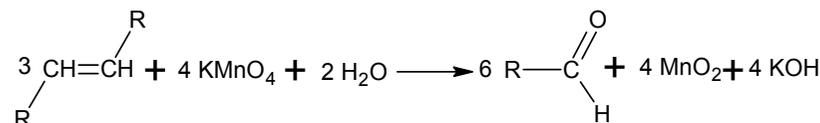
ალკენები ადვილად იჟანგებიან, რაც გამოწვეულია ორმაგი ბმის არსებობით. როგორც ყველა ორგანული ნაერთის, ისე უჯვერი ნახშირწყალბადების მკაცრ პირობებში ჟანგვის პროდუქტებია CO₂ და H₂O.



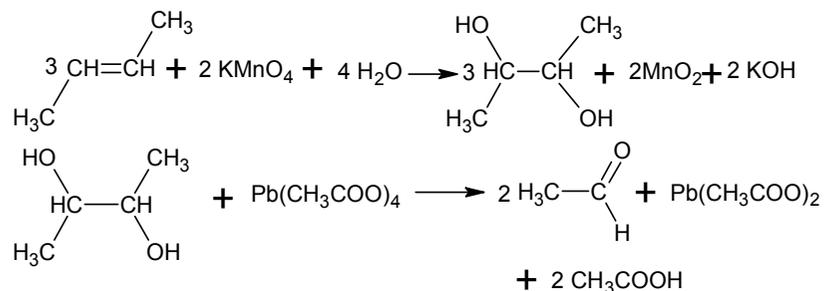
KMnO₄-ის ტუტე ხსნარის მოქმედებით ალკენები იჟანგებიან. ამ დროს ხდება -OH ჯგუფების მიერთება ორმაგი ბმის გაწყვეტის ხარჯზე.



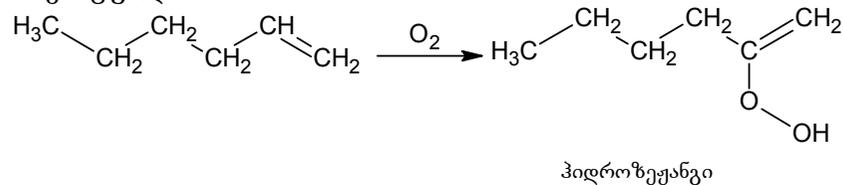
ეს რეაქცია მიდის ოთახის ტემპერატურაზე ნორმალურ პირობებში, ხოლო უფრო მკაცრი პირობების დროს ადგილი აქვს ორმაგი ბმის სრულად გახლეჩას და მიიღებინ კარბონილური ნაერთები:



უჯერი ნახშირწყალბადების დამჟანგავად შესაძლებელია ტყვიის (IV) აცეტატის გამოყენება. ამ დროს ხდება ალკენების ორმაგი ბმის გაწყვეტა და მიიღებიან გლიკოლები, რომლებიც თავის მხრივ წარმოქმნიან კეტონებს:

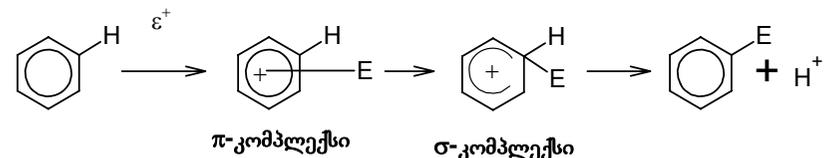


გარდა ამისა ალკენების მაღალი რეაქციისუნარიანობის გამო მრავალი მათგანი იჟანგება ჰაერზე ჰიდროზეჟანგის წარმოქმნით, რომელიც შემდეგ ადვილად გამოიყოფა თავისუფალი სახით.

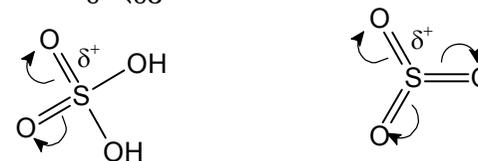


ჰიდროზეჟანგის გახლეჩით ადვილად მიიღება რადიკალები, რომლებიც იწყებენ ჯაჭვურ რეაქციას.

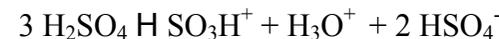
დიდი მნიშვნელობა აქვს ეთილენური ნახშირწყალბადების დაჟანგვას ოზონით (ჰარიესის რეაქცია), რომლის შედეგად წარმოიქმნიებიან ადვილად აღმოსაჩენი კარბონილური ნაერთები. ამასთან დაკავშირებით ამ რეაქციას აქვს დიდი გამოყენება, როგორც ორმაგი ბმების რაოდენობის, ისე უცნობი ნაერთის აღნაგობის განსაზღვრისათვის.



E^+ ელექტროფილური ნაწილაკი, რომელიც სულფირების რეაქციის შემთხვევაში, როგორც ვარაუდობენ შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სახით:



ან კატიონი $^+\text{SO}_3\text{H}$, რომელიც წარმოიქმნება შემდეგი რეაქციით:



სულფირების რეაქციის დროს დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის ოპტიმალური პირობების (გოგირდმჟავას კონცენტრაცია, ტემპერატურის ხანგრძლივობა) დაცვას. სულფოჯგუფი მიეკუთვნება მეორე რიგის (ელექტრონოაქცეპტორულ) ჩამნაცვლებლებს და ამცირებს არომატული ბირთვის რეაქციისუნარიანობას, რაც განაპირობებს მონოსულფომჟავების მიღების შესაძლებლობას. დი-, ტრი- და პოლისულფომჟავების მიღებას აწარმოებენ უფრო მკაცრ პირობებში მაღალ ტემპერატურაზე ოლეუმის გამოყენებით.

სულფოჯგუფი შედარებით ადვილად ჩაინაცვლება სხვა ფუნქციური ჯგუფებით. ეს თვისება განაპირობებს სულფირების რეაქციის გამოყენებას ორგანულ მოლეკულაში, სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფის (-OH, NO₂ და სხვა) შეყვანას არაპირდაპირი გზით.

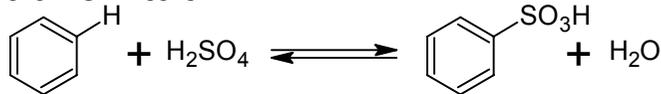
ბოლო ხანებში სულფომჟავებს ფართოდ იყენებენ, როგორც ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს. სარეცხი საშუალებების აქტიურ ნაწილს შეადგენს ალკანსულფომჟა.

მთავარი მასულფირებელი აგენტი არის სხვადასხვა კონცენტრაციის გოგირდმჟავა. ტექნიკაში ხშირად გამოიყენება აჯასპის ზეთი (92-94%), მონოჰიდრატი (100%), ოლეუმი (SO₃-ის ხსნარი მონოჰიდრატში). აგრეთვე მასულფირებელ აგენტად გამოიყენება ქლორსულფინის მჟავა ClSO₃H, გოგირდის ანჰიდრიდი SO₃, პირიდინსულფოტრიოქსიდი, გოგირდოვანი ანჰიდრიდი და სხვა.

3.1. არომატული ბირთვის სულფირება

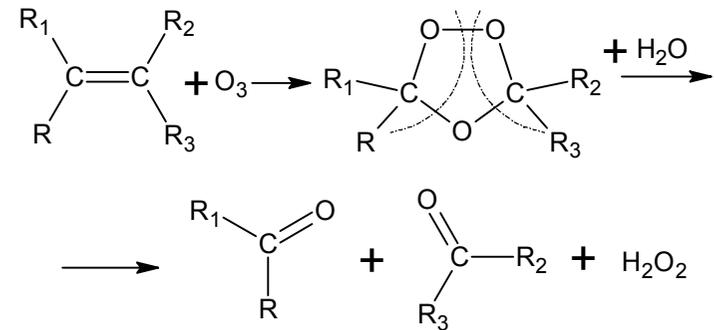
3.1.1. ბენზოლისა და ნაფთალინის სულფირება

არომატული ბირთვის სულფირება მიმდინარეობს გოგირდმჟავას გამოყენებით.

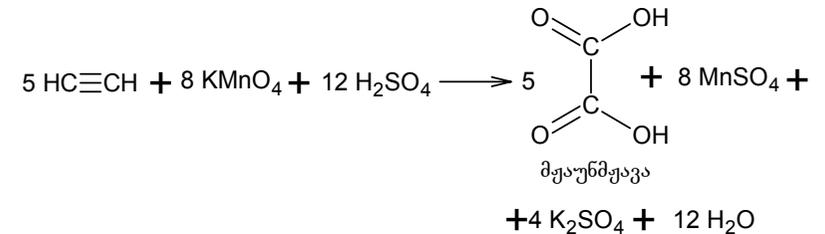


რეაქციის შექცევადობასთან დაკავშირებულია კონცენტრირებული გოგირდმჟავას გამოყენება. რეაქციის დროს გამოყოფილი წყალი ამცირებს გამოყენებული გოგირდმჟავას კონცენტრაციას და აგრეთვე ზრდის წარმოქმნილი ბენზოლსულფომჟავას ჰიდროლიზის რეაქციის სიჩქარეს. რეაქციის შექცევადობას ამცირებს აგრეთვე გოგირდმჟავას გამოყენება ჭარბი რაოდენობით (სტექიომეტრულ რაოდენობასთან შედარებით 2-5 ჯერ მეტი).

არომატული ბირთვის სულფირება მიმდინარეობს ელექტროფილური ჩანაცვლების (S_E) მექანიზმით.



აცეტილენური რიგის ნახშირწყალბადების დაჟანგვის რეაქციები მიმდინარეობს მსგავსი მიმართულებით*.

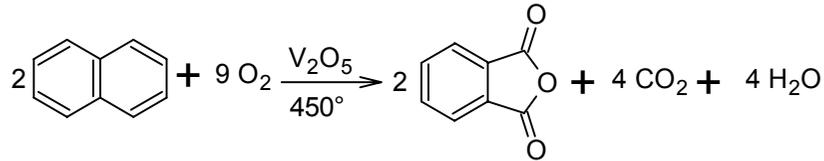
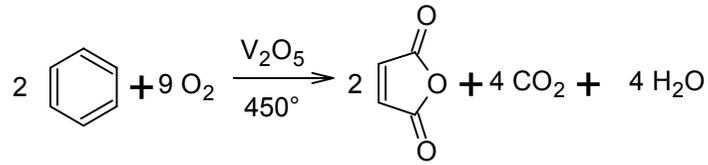


1.1.3. არენების დაჟანგვა

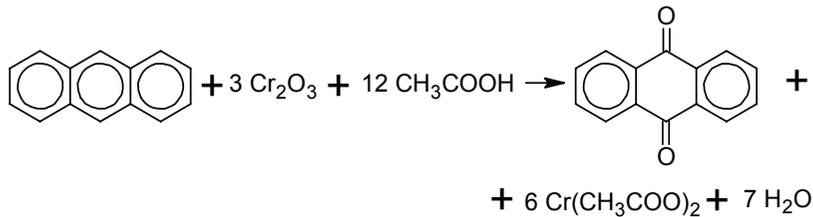
როგორც ცნობილია, არომატული სისტემები ხასიათდებიან მდგრადობით დამჟანგველების მიმართ. მკაცრ პირობებში კატალიზატორის თანაობისას მიმდინარეობს ბირთვის გახლეჩა.

ბენზოლისა და ნაფთალინის დაჟანგვისას მაღალ ტემპერატურაზე 450 °C, V₂O₅-ის თანაობისას შესაბამისად წარმოიქმნება მალეინმჟავას ანჰიდრიდი და ფთალმჟავას ანჰიდრიდი.

* შეამოწმეთ კოეფიციენტები წესის მიხედვით

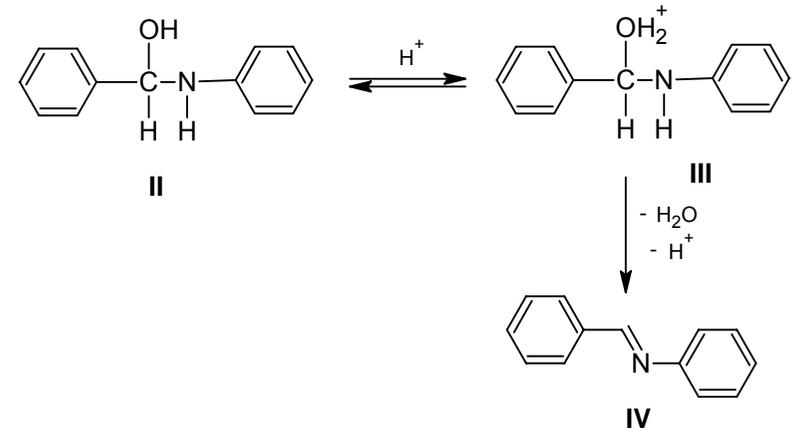
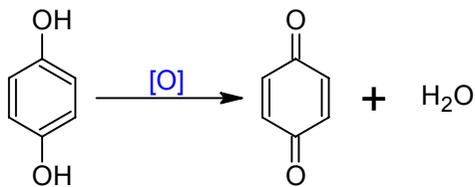


ანთრაცენში ამაღლებული რეაქციისუნარიანობით ხასიათდება γ - (9,10) მდებარეობა, რომელსაც მეზო მდებარეობაც ეწოდება.



ოზონთან ურთიერთქმედებისას ბენზოლის ბირთვი წარმოქმნის კარბონილურ ნაერთებს. ამ რეაქციას დიდი თეორიული მნიშვნელობა აქვს ბენზოლის ბირთვის აღნაგობის შესწავლაში.

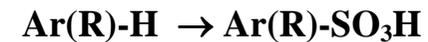
არომატული ბირთვის დასაჟანგად უფრო ხშირად ბირთვში შეჭყავთ ელექტრონოდონორული ჩამნაცვლებლები (I რიგის ჩამნაცვლებლები). ამასთან დაკავშირებით ფენოლები და ამინები იჟანგებიან ბევრად უფრო რბილ პირობებში. ფენოლების ჟანგვისას წარმოიქმნებიან ქინონები.



3. სულფირების რეაქციები

სულფირების რეაქცია ეწოდება აციკლურ და ციკლურ (უმთავრესად არომატულ) ნაერთებში სულფოჯგუფის -SO₃H-ის შეყვანის პროცესს.

არომატული და ალკანსულფომჟავების წარმოქმნისას მიმდინარეობს წყალბადის ჩანაცვლება შემდეგი სქემით:



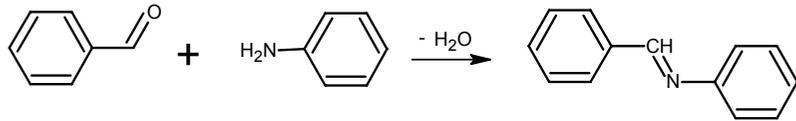
ამ პროცესს დიდი გამოყენება აქვს, რადგან სულფოჯგუფი ორგანულ მოლეკულას ანიჭებს მრავალმხრივ მნიშვნელოვან თვისებებს.

სულფოჯგუფის შეყვანასთან ერთად იზრდება ორგანული ნაერთის ხსნადობა წყალში. ამის გამო მრავალ საღებარში (განსაკუთრებით კვების მრეწველობაში გამოყენებული) და ფარმაცევტულ პრეპარატში სულფოჯგუფის არსებობა აუცილებელია. ამ თვისებას აგრეთვე ეყრდნობა სულფირების რეაქციის გამოყენება ორგანული ნაერთების (ნავთობპროდუქტების) გასასუფთავებლად.

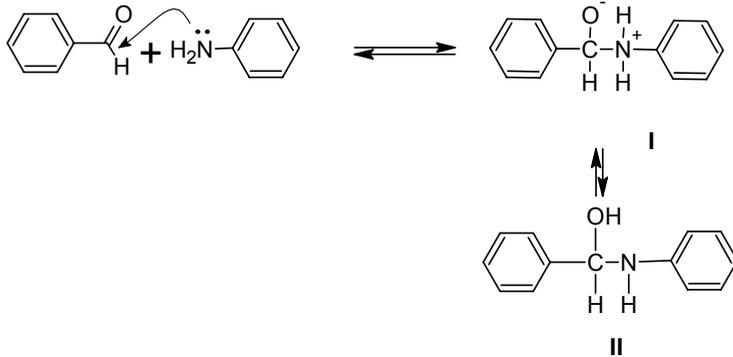
2.9.არმატული ალდეჰიდების კონდენსაცია არმატულ ამინებთან

ალდეჰიდები და კეტონები ადვილად შედიან რეაქციაში აზოტოვან ფუძეებთან. მაგალითად, ბენზალდეჰიდის ანილინთან ურთიერთქმედებით მიიღება ბენზალანილინი.

პირველად ამინებთან რეაქცია მიდის ადვილად და არ საჭიროებს მჟავების კატალიზურ მოქმედებას. პირველადი ამინებიდან წარმოიქმნება აზომეთინი ან შიფის ფუძე. რეაქცია მიდის შემდეგნაირად:

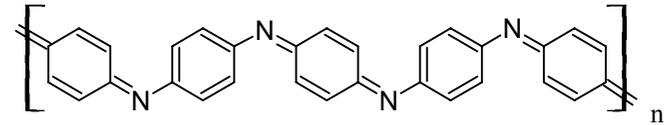


წარმოქმნილი ბიპოლარული იონი (I) სტაბილიზირდება „შინაგანი“ ნეიტრალიზაციის შედეგად (II) პროდუქტის წარმოქმნით. შემდეგ გამხსნელის გავლენით მიმდინარეობს ჰიდროქსიდის ჟანგბადის პროტონიზაცია და მიიღება ოქსონიუმ-იონი (III), რომელიც განიცდის წყლის მოლეკულისა და პროტონის მოხლეჩას.

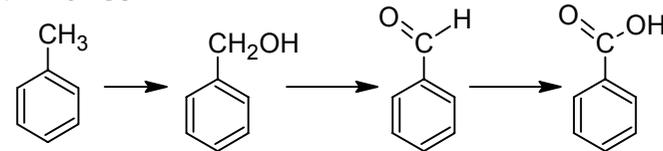


პროტონის მოხლეჩის შედეგად წარმოიქმნება რეაქციის ნეიტრალური საბოლოო პროდუქტი (IV).

არმატული ამინები იჟანგებიან ძალიან სწრაფად და იძლევიან რთული შედგენილობის ნარევეს, კერძოდ, ანილინის დაჟანგვით, მაგალითად $K_2Cr_2O_7$ -ით წარმოიქმნება საღებარი (შავი ანილინი), რომლის აღნაგობა ბოლომდე შესწავლილი არაა და დღეისათვის ნავარაუდევია შემდეგი სტრუქტურა:

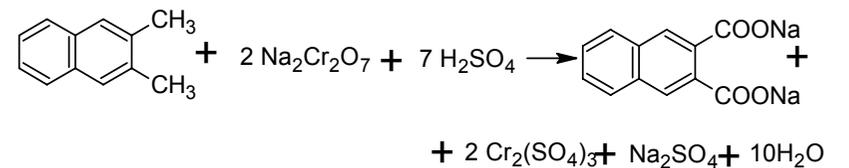


აღსანიშნავია, რომ ბენზოლის და ნაფთალინის ჰომოლოგები იჟანგებიან შედარებით რბილ პირობებში, როგორც წესი, არმატული ბირთვი არ იშლება, იჟანგება გვერდითი ჯაჭვი,



პრაქტიკულად ტოლუოლის დაჟანგვით მიღებული პროდუქტის ბუნება დაკავშირებულია დაჟანგვის პირობებთან. ზემოთ მოყვანილ სქემაში ყველა ნივთიერება შეიძლება იყოს მიღებული ინდივიდუალური სახით.

დაწერეთ ტოლუოლის დაჟანგვით $KMnO_4 + H_2SO_4$ -ში (მჟავა არეში) ბენზილის სპირტის, ბენზალდეჰიდის, ბენზომჟავას წარმოქმნის რეაქციები. მსგავსი მექანიზმით მიმდინარეობს 2,3-დიმეთილნაფთალინის დაჟანგვა:

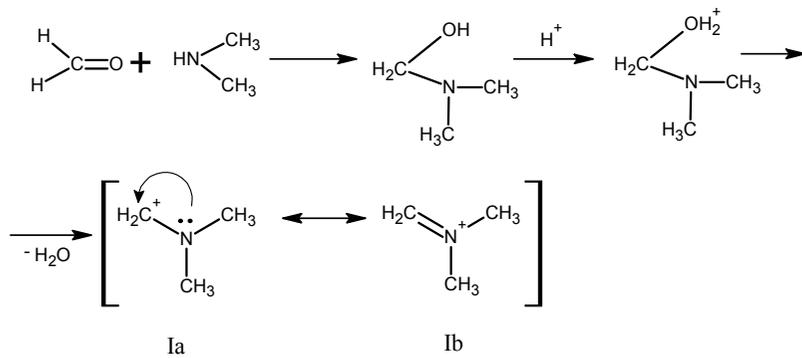


აღდექილებთან კონდენსაციის რეაქციებში შედიან ღია ჯაჭვიანი (მანიხის რეაქცია) და არომატული ამინები.

2.8.1. მანიხის რეაქცია

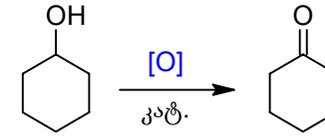
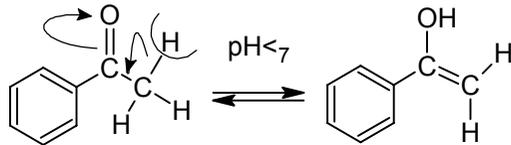
მანიხის რეაქციას უწოდებენ აღდექილების (უფრო ხშირად ფორმალდეჰიდის) ურთიერთქმედებას პირველად ან მეორეულ ამინებთან და C-H მჯავებთან.

რეაქცია მიმდინარეობს მჯავა გარემოში შემდეგნაირად: თავისუფალი ამინი, რომელიც იმყოფება წონასწორობაში მარილთან რეაგირებს ჩვეულებრივი წესით ფორმალდეჰიდთან.

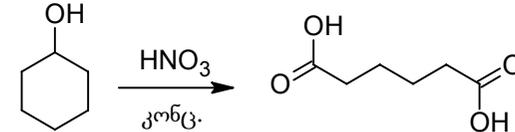


წარმოიქმნება შედარებით მდგრადი კარბოკატიონი, რაც აიხსნება დადებითობის დელოკალიზაციით.

წარმოქმნილი კატიონი (Ib), ფორმალდეჰიდის მსგავსად, შედის ჩვეულებრივ კონდენსაციის რეაქციაში, როგორც კარბონილური კომპონენტი. მეთილენურ კომპონენტად იყენებენ α-წყალბადატომის შემცველ კარბონილურ ნაერთებს, ნიტრონაერთებს, ანჰიდრიდებს. რეაქცია მიმდინარეობს მჯავა კატალიზატორის თანაობით.



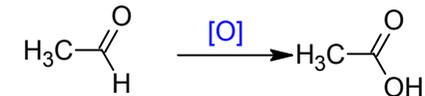
უფრო მკაცრ პირობებში წარმოიქმნება აგრეთვე საწარმოო პროდუქტი ადიპინმჯავა.



თანაური პროდუქტების სახით წარმოიქმნება აზოტისა და ნახშირბადის ოქსიდები და წყალი.

1.1.5. კარბონილური ნაერთების დაჟანგვა

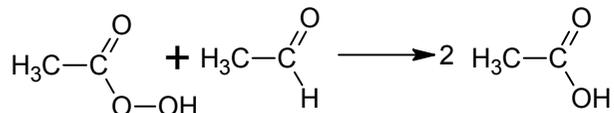
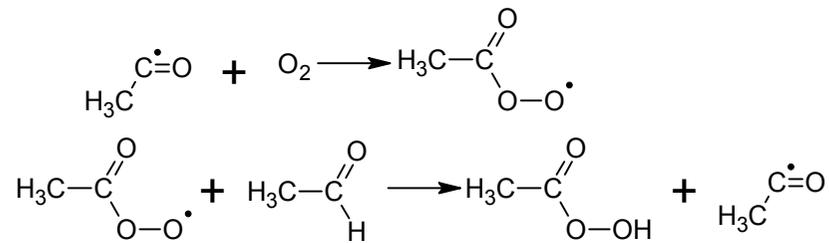
აღდექილები იჟანგება ძალიან ადვილად შესაბამისი მჯავების წარმოქმნით (პრაქტიკულად ნებისმიერი დამჯანგველი). საწარმოო მნიშვნელობა აქვს ჰაერის ჟანგბადით დაჟანგვის რეაქციებს:



ინიცირება

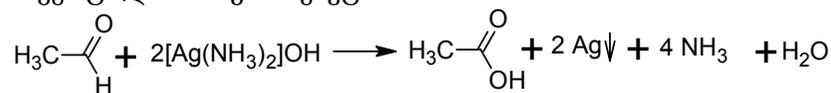


ჯაჭვის გაგრძელება

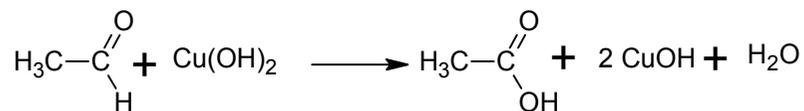


ვერცხლის ოქსიდის ამიაკურ ხსნარს და სპილენძის ჰიდროქსიდს იყენებენ ალდეჰიდების აღმოსაჩენად:

1. ვერცხლის სარკის რეაქცია:



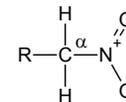
2.



წითელი ნალექი

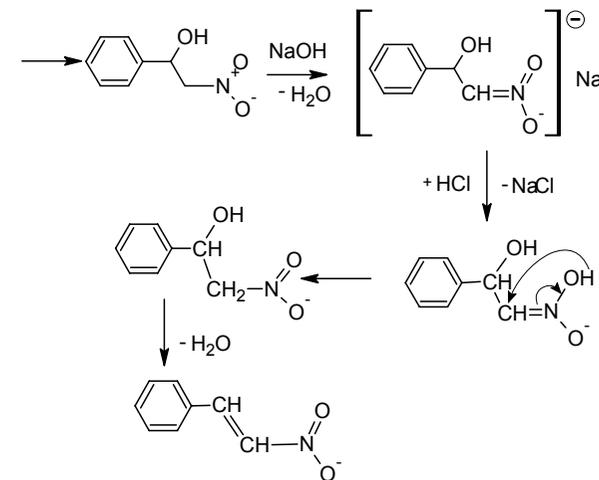
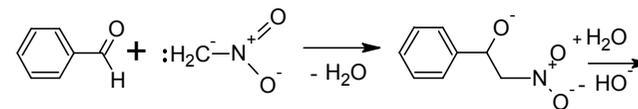
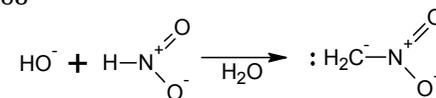
კეტონები ხასიათდება მდგრადობით დამჟანგველების მიმართ ნეიტრალურ არეში KMnO_4 -ის წყალხსნართან დუღილისას არ იცვლება, ხოლო ტუტე და მჟავა არეში იჟანგება ოთხი სხვადასხვა მჟავას წარმოქმნით (პოპოვის წესი).

რეაქცია ცხიმოვან ნიტრონაერთებთან. ნიტროჯგუფი ძლიერი ელექტრონოაქცეპტორია, რაც განაპირობებს α -წყალბადატომების რეაქციის მაღალ უნარს.

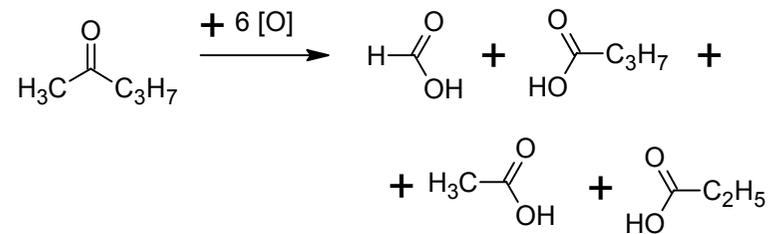
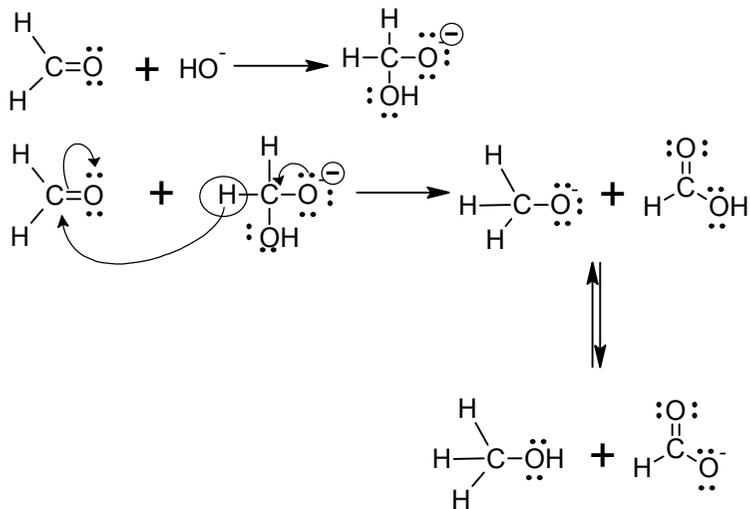


ამასთან დაკავშირებით ცხიმოვანი ნიტრონაერთი კონდენსაციის რეაქციებში წარმოადგენს მეთილენურ კომპონენტს (C-H მჟავა).

რეაქცია მიმდინარეობს ძლიერი ტუტის თანაობისას შემდეგი მექანიზმით:



2.8. ამინების კონდენსაცია ალდეჰიდებთან



1.2. ალდეინის რეაქციები

ალდეინის რეაქციებში, რომლებსაც აქვთ პრაქტიკული გამოყენება, მიმდინარეობს წყალბადატომების რაოდენობის გაზრდა, ან ჟანგბადატომების შემცირება. პრაქტიკულად ალდეინა ყველა შემთხვევაში ხორციელდება იმ აგენტების მოქმედებით, რომლებიც ითვლებიან კარგ ელექტრონოდონორებად და აღსადგენ ნაერთებს აძლევენ ელექტრონებს, ან წყალბადის ატომებს.

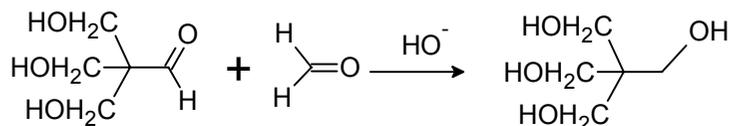
ორგანულ სინთეზში აღმდგენლად გამოიყენება: ატომური წყალბადი, ტუტე და ტუტე მიწათა მეტალები; მათი ხსნარები ამიაკში და ამალგამები Na/NH₃, Na/Hg, Mg/Hg; აგრეთვე სხვა მეტალები, რომლებიც აძევენ წყალბადს მჟავებიდან და ფუძეებიდან (Al, Sn, Fe, Zn); ალუმინისა და ბორის კომპლექსური ჰიდრიდები; იოდწყალბადმჟავა HI, ჰიდრაზინი და სხვა.

ორგანულ სინთეზში ხშირად გამოიყენება წყალბადით ალდეინა მისი გამოყოფის მომენტში, რომელიც მიიღება მეტალებზე მჟავას მოქმედებით. ამ შემთხვევაში ალდეინისათვის ღებულობენ შემდეგ სისტემას: კალა და მარილმჟავა, თუთია-მარილმჟავა, რკინა და მარილმჟავა, რკინა და ძმარმჟავა.

უჯერი ნაერთების ჰიდრირება უფრო ხშირად წარმოებს კატალიზატორის თანაობით. ამ პროცესს ახასიათებს მსვლელობის სპეციფიკურობა და დიდი საწარმოო მნიშვნელობა აქვს. ამასთან დაკავშირებით ალდეინის საერთო მეთოდებიდან ცალკეა გამოყოფილი კატალიზური ალდეინა. კატალიზური ჰიდრირების დროს ფართოდ გამოიყენება მოლეკულური წყალბადი.

ამ რეაქციის დროს ერთი მოლეკულა ალდეიდი იჟანგება, ხოლო მეორე კი – აღდგება. ე. ი. კანიცაროს რეაქცია მიეკუთვნება დისპროპორციონირების რეაქციას.

ასეთ კონდენსაციაში მონაწილეობენ ბენზომჟავას, ტრიმეთილმმარმჟავას, ჭიანჭველმჟავას ალდეიდი. კანიცაროს რეაქციითაა გამოწვეული ის ფაქტიც, რომ აცეტალდეჰიდისა და ფორმალდეჰიდის კონდენსაციის პროდუქტი - ალტრიოლი, რომელიც ალდოლური კონდენსაციის მექანიზმით მიიღება, კვლავ შედის ხელახალ კონდენსაციის რეაქციაში (ალდოლური კონდენსაციის რეაქცია იხ. გვ. 38) და წარმოქმნის ოთხატომიან სპირტს - ერიტრიტს.



ერიტრიტი

2.7. არომატული ალდეიდების კონდენსაცია ნიტრონაერთებთან

კლაიზენ-შმიდტის რეაქციის (გვ. 39) ანალოგიურად მიმდინარეობს არომატული ალდეიდების კონდენსაციის

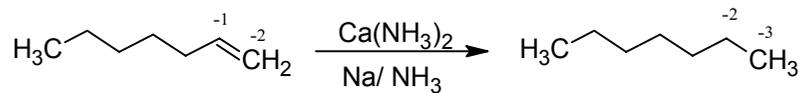
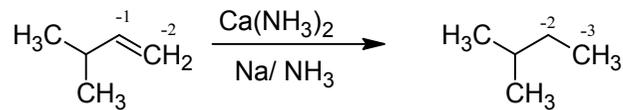
კატალიზატორებად გამოიყენება: პლატინა, პალადიუმი, ნიკელი, სპილენძი და სხვა. პლატინა ყველაზე აქტიური კატალიზატორია, მაგრამ ეკონომიური თვალსაზრისით ღიდ გამოყენებას პოულობს ნიკელი.

წარმოებაში ღიდი გამოყენება აქვს რენეის კატალიზატორს, რომელიც წარმოადგენს ტუტით დამუშავებულ ნიკელისა და ალუმინის შენადნობს და ხასიათდება ღიდი აქტიური ზედაპირით. მოლეკულური წყალბადით კატალიზური ჰიდრირება გამოიყენება ძირითადად ნახშირწყალბადებში π-ბმის აღდგენისათვის.

ქვემოთ განიხილება აღდგენის რეაქციები ორგანული ნაერთების ძირითადი კლასების მიხედვით.

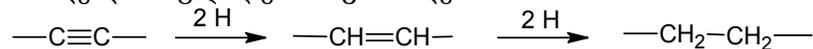
1.2.1. ალკენებისა და ალკინების აღდგენა

ალკენების აღდგენა შეიძლება ჩატარდეს ნატრიუმის ამიაკური ხსნარით: მეთილის, ეთილის სპირტის ან კალციუმის ამიაკატის თანაობისას:



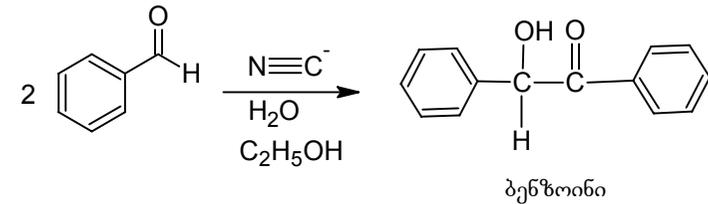
განსაზღვრეთ ყოველი ატომის ჟანგვითი რიცხვი შემდეგ ნაერთებში: ა) 1-ბუტენი, ბ) 1-ქლორ-2-ბუტენი, გ) 2-ქლორ-2-ბუტენი.

ალკინების აღდგენა შეიძლება ნაწილობრივ -ორმაგ ბმამდე და სრულად ერთმაგ ბმამდე:



აღსანიშნავია, რომ ალკინის მოლეკულის ჰიდრირება ხდება სტერეოსელექტიურად. ხშირად ატარებენ ნაწილობრივ აღდგენას. ნატრიუმის ამიაკალური ხსნარით აღდგენის შემთხვევაში წარმოიქმნება ტრანს-დიანაცვლებული ეთილე-

მსგავს ნაერთებს ბენზონები ეწოდებათ. რეაქცია მიმდინარეობს სპეციფიკური კატალიზატორის – ციანიდიონის თანაობისას.



2.6. დისპროპორციონირების რეაქცია

კარბონილურ ნაერთებს ჟანგვითი ხარისხის მიხედვით უჭირავთ შუალედური მდგომარეობა სპირტებსა და მჟავებს შორის. ამიტომ მათ შეუძლიათ მონაწილეობა მიიღონ დისპროპორციონირების რეაქციაში, რომლის დროსაც ერთი მოლეკულა იჟანგება, ხოლო მეორე აღდგება. რეაქცია შესაძლებელია იყოს მოლეკულათშორისი და შიდამოლეკულური.

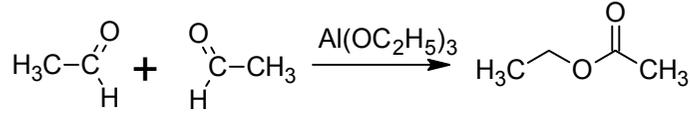
2.6.1. კანიცაროს რეაქცია

აღდეჰიდები, რომლებიც არ შეიცავენ კარბონილის მეზობელ α-წყალბადატომებს, ტუტეებთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნიან 1 მოლ სპირტს და 1 მოლ მჟავას (მარილის სახით).

ეს პროცესი ცნობილია, როგორც კანიცაროს რეაქცია. რეაქციის მექანიზმი ეყრდნობა ნუკლეოფილურ მიერთებას, მაგრამ მოიცავს ჰიდრიდიონის მიგრაციასაც:

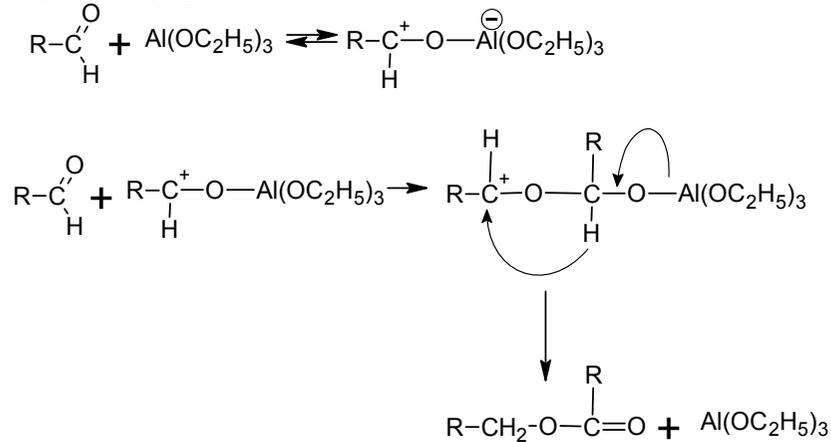
2.4. რთულეთეროვანი (ტიშენკოს) კონდენსაცია

ალდეჰიდების რთულეთეროვანი (ტიშენკოს) კონდენსაცია მიმდინარეობს ალუმინის ალკოჰოლატის თანაობისას:



ძმარმუჟავეთილის ეთერი

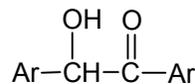
რეაქციის მექანიზმი შეიძლება წარმოვადგინო შემდეგი სქემის მიხედვით:



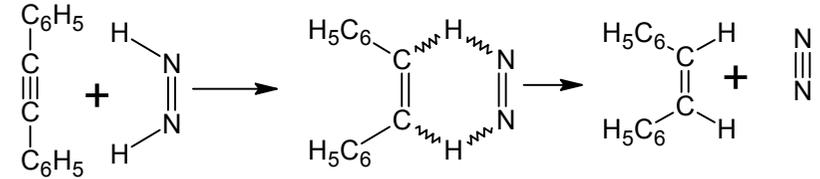
ალუმინის ურთიერთქმედება ალდეჰიდის ჟანგბად-ატომთან მნიშვნელოვნად ზრდის კარბონილის ნახშირბადატომის ელექტროფილურობას, რაც ხელს უწყობს კონდენსაციის წარმართვას.

2.5. ბენზონური კონდენსაცია

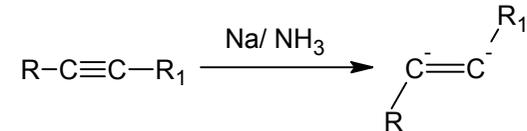
ბენზონური კონდენსაცია მიმდინარეობს ორ მოლეკულა არომატულ ალდეჰიდს შორის, რის შედეგადაც მიიღება α-ოქსიკეტონი:



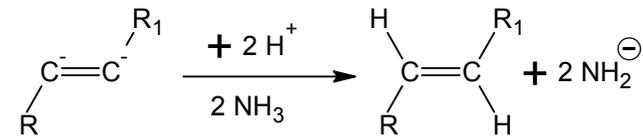
ნი, ხოლო ჰიდრაზინით ალდეგენისას და კატალიზური ჰიდრირებით მიიღება ცის-დინამაცვლებული ეთილენი. ჰიდრაზინით ალდეგენის შემთხვევაში დამჟანგველის თანაობით, წარმოქმნილი დიმიდი გადასცემს თავის ორ წყალბადს ალკინის ნახშირბადის ატომებს:



Na/NH₃-ით ალდეგენის შემთხვევაში ელექტრონები, რომლებიც წარმოიქმნებიან ნატრიუმის გახსნით თხევად ამიაკში, უერთდებიან სამმაგ ბმას, წარმოქმნილი სრული უარყოფითი მუხტები ერთმანეთს განზიდვენ და განლაგდებიან ტრანს-მდგომარეობაში.



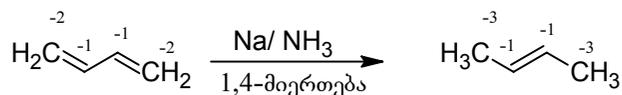
შემდეგ ხდება ამიაკიდან პროტონის მიერთება ისევ ტრანს-ფორმაში:



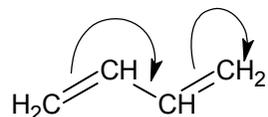
ალკენებისა და ალკინების ალდეგენის რეაქციის მექანიზმი რთულია და ბოლომდე არ არის შესწავლილი.

1.2.2. ალკალიენების ალდენა

ალდეგენის პროცესი მნიშვნელოვნად ადვილდება, თუ ნაერთში არის შეუღლებული ორმაგი ბმები. მაგ. შეუღლებული ალკალიენები ადვილად ალდეგებთან ნატრიუმის ამიაკალური ხსნარით. ალდეგენა მიდის 1,4 მდებარეობაში:

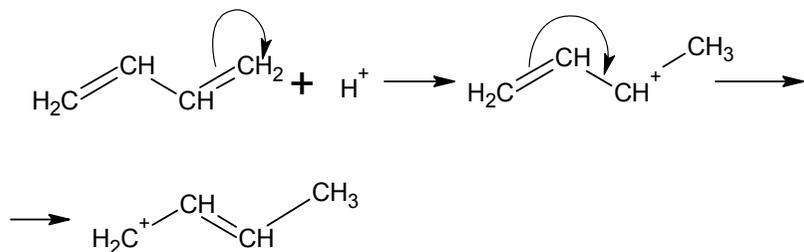


1,3-ბუტადიენის მოლეკულაში π-ბმა პოლარიზდება ელექტროფილური და ნუკლეოფილური ნაწილაკების მოქმედებით და ჯაჭვის ბოლოებზე წარმოიქმნება ორი რეაქციული ცენტრი.



ამით აიხსნება ბუტადიენში 1,4 მდგომარეობის მაღალი რეაქციისუნარიანობა.

რეაქციის მექანიზმი შეიძლება განხილულ იქნას როგორც იონური. პირველ სტადიაზე ერთ-ერთი ნახშირბადის ატომი, რომელიც შედის შეუღლებულ სისტემაში, იძენს პროტონს გამსხნელიდან და წარმოქმნის კარბოკატიონს:

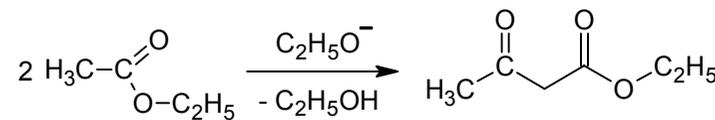


ამიაკის თხევად ხსნარში ტუტე მეტალები იძლევიან კატიონებს და ელექტრონებს:



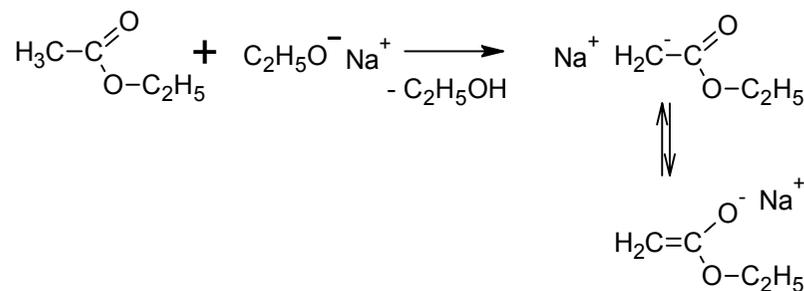
წარმოქმნილ კარბოკატიონს უერთდება მეტალიდან მიღებული ორი ელექტრონი და პროტონი გამსხნელიდან:

2.3. რთულეთეროვანი (კლაიზენის) კონდენსაცია

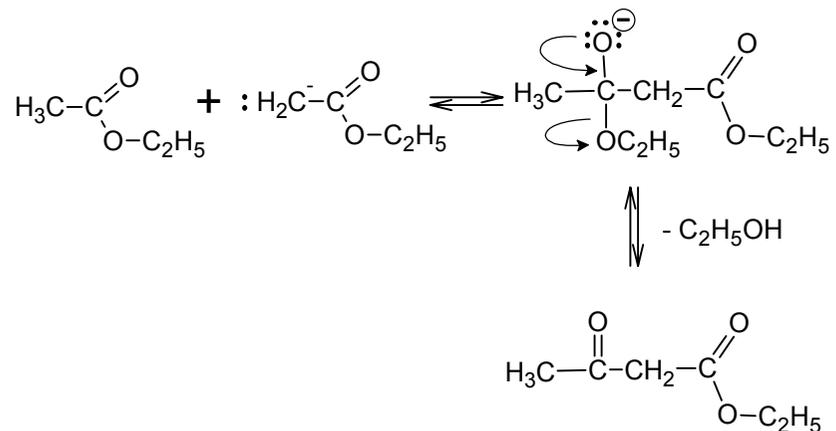


აცეტომმარმჟავა ეთილის ეთერი

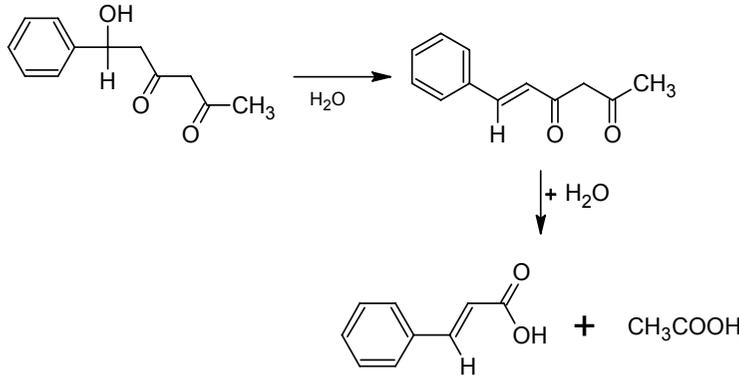
კონდენსაციის რეაქციის მექანიზმი შეიძლება ასე წარმოვიდგინოთ: ალკოჰოლატის გავლენით მმარმჟავა ეთილის ეთერი წარმოქმნის ლითონორგანულ კომპლექსს:



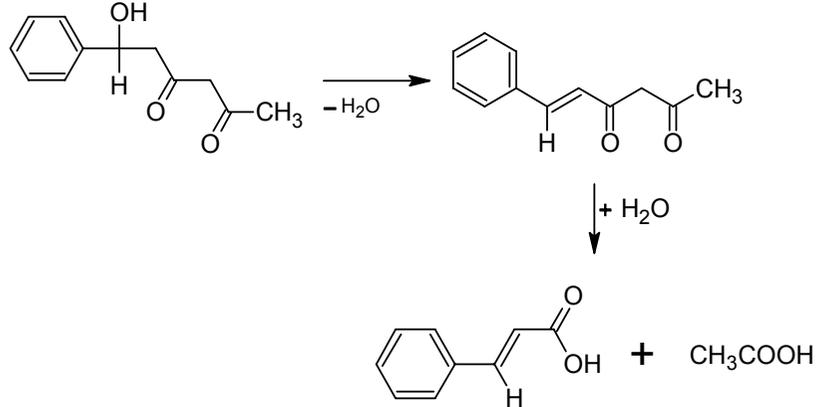
წარმოქმნილი კარბანიონი, როგორც ნუკლეოფილი, მიიერთებს კიდევ ერთ მოლეკულა ეთილაცეტატს:



აცეტომმარმჟავა ეთილ ეთერი



შემდგომ მიმდინარეობს წყლის მოხლეჩა და ანჰიდრიდული ჯგუფის ჰიდროლიზი:

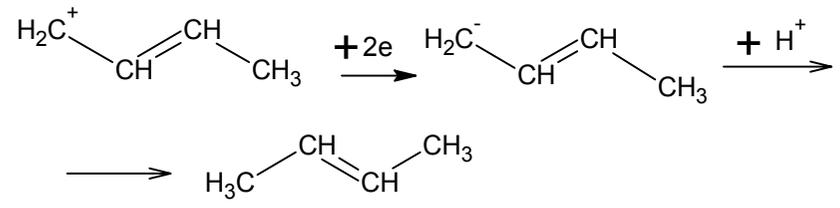


პერკინის რეაქციაში სხვადასხვა ალდეჰიდის აქტიურობა არ არის ერთნაირი: ტოლუოლალდეჰიდები ნაკლებად რეაქციისუნარიანები არიან, ვიდრე ბენზალდეჰიდი, ხოლო ო-იოდბენზალდეჰიდი კონდენსირდება ძმარანჰიდრიდთან უფრო ადვილად.

პერკინის რეაქციაში შედიან 1-ნაფთალდეჰიდი, ფურფუროლი, 2-თიოფენალდეჰიდი და სხვა ჰეტეროციკლური ალდეჰიდები.



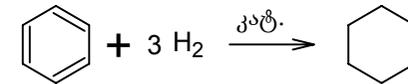
დაწერეთ ზემოთ ჩამოთვლილი ალდეჰიდების ძმარმჟავა ანჰიდრიდთან კონდენსაციის რეაქციები.



1.2.3. არენების (არომატული ნახშირწყალბადების) აღდგენა

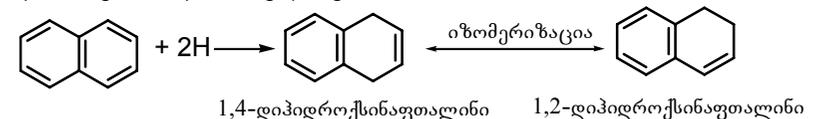
მკვეთრად გამოხატული არომატულობის გამო ბენზოლის აღდგენა მიმდინარეობს სპეციფიკურ პირობებში 1,4-ციკლოჰექსადიენის წარმოქმნით (დაბალი გამოსავლიანობით).

წარმოებაში აგრეთვე სპეციფიკურ პირობებში ტარდება ბენზოლის სრული ჰიდრირება.

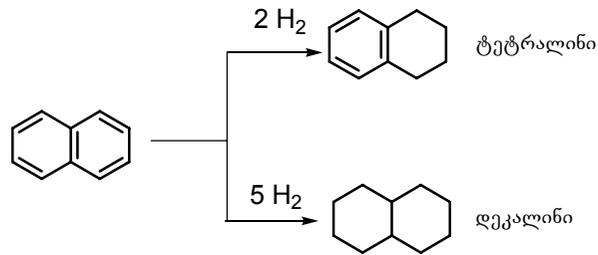


რეაქციის გამოსავალი დაბალია. ასეთი გზით მიღებულ ციკლოჰექსანს ახასიათებს მაღალი სისუფთავე, რაც განაპირობებს მის გამოყენებას სპექტროფოტომეტრიაში.

ბენზოლისაგან განსხვავებით ნაფთალინი ადვილად განიცდის ჰიდრირებას წყალბადით. ნაფთალინის ჰიდრირების რეაქცია მიმდინარეობს კატალიზატორის გარეშე და სითბოს გამოყოფით. მიერთება მიდის 1,4-მდებარეობაში. ამით დადასტურდა ნაფთალინის მეტი დიენურობა და ნაკლები არომატულობა ბენზოლთან შედარებით.

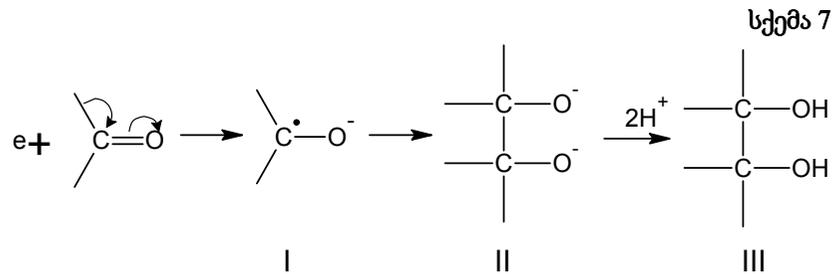


ნაფთალინის კატალიზური ჰიდრირებით მიიღება ტეტრალინი და დეკალინი, რომლებიც ტექნიკაში გამოიყენებიან, როგორც გამსხნელები.

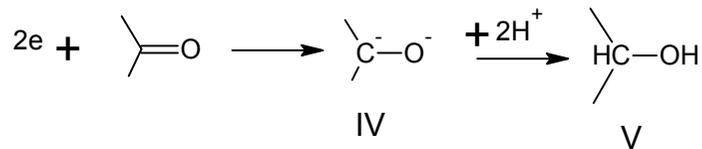


1.2.4. კარბონილური ნაერთების აღდგენა

კარბონილური ნაერთების აღდგენა მიმდინარეობს სხვადასხვა მიმართულებით. ძირითადად ეს დაკავშირებულია აღმდგენელის მიერ კარბონილის ჯგუფისათვის გაცემული ელექტრონების რაოდენობაზე.

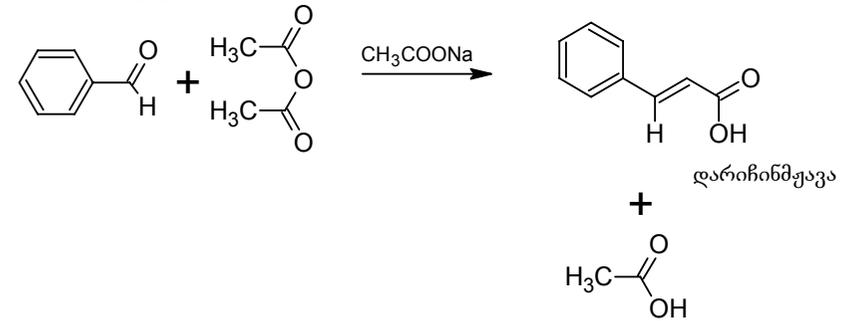


ერთი ელექტრონის მიერთების შემთხვევაში (სქემა 7) წარმოიქმნება ანიონ-რადიკალი I, რომელიც შემდეგ დიმერიზდება II და წარმოიქმნება გლიკოლი III.

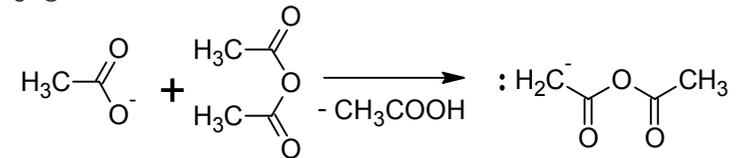


მეთილენური კომპონენტის როლს ამ რეაქციაში ასრულებს კარბონმჟავას ანჰიდრიდი. კონდენსაციის ძირითად აგენტებად იყენებენ კარბონმჟავათა ტუტე მარილებს, მესამეულ ამინებს, ან კალიუმის კარბონატს.

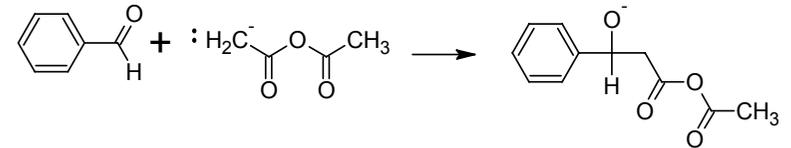
ბენზალდეჰიდის გახურებით ძმარმჟავა ანჰიდრიდთან ნატრიუმის აცეტატის, ან პოტაშის თანაობისას წარმოიქმნება დარიჩინმჟავა.



რეაქციის მექანიზმი შეიძლება წარმოდგენილი იქნას შემდეგნაირად: აცეტატანიონი (CH₃COO⁻) იერთებს ძმარმჟავას ანჰიდრიდის მეთილის ჯგუფის წყალბადს, რის შედეგადაც წარმოიქმნება მეზომერული კარბანიონი (მეთილენური კომპონენტი).

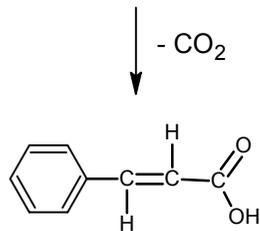
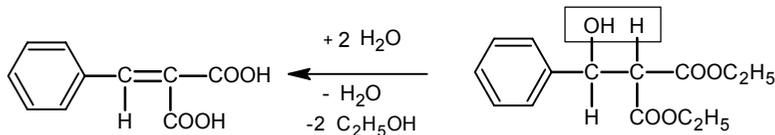
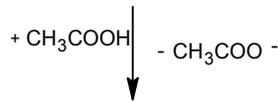
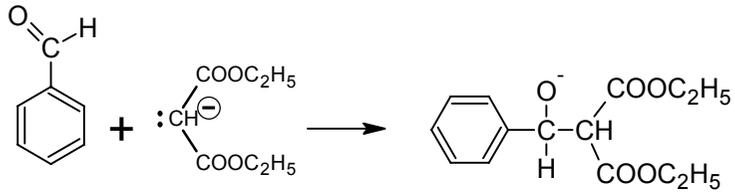
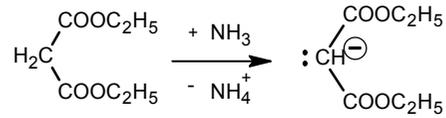


უკანასკნელი უერთდება ალდეჰიდის კარბონილის ჯგუფის ნახშირბად ატომს.



კონდენსაციის პროდუქტის ანიონი იერთებს ძმარმჟავას პროტონს, რის შედეგადაც ხდება კატალიზატორის რეგენერაცია (CH₃COO⁻).

რეაქციის შემდგომ საფეხურზე ალდეჰიდთან ურთიერთქმედებს ალდოლური კონდენსაციის მექანიზმით.



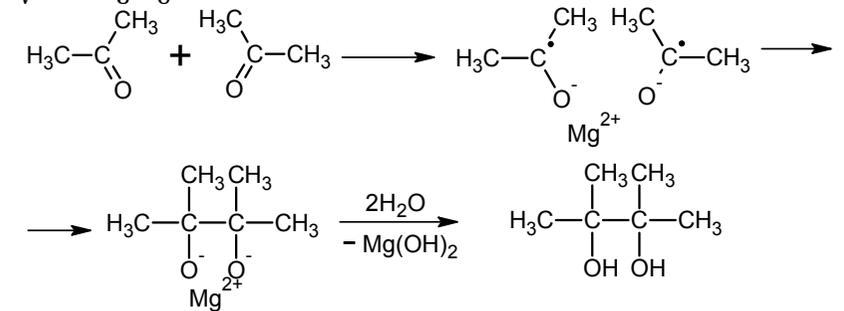
2.2.3. პერკინის კონდენსაციის რეაქცია

კონდენსაციის რეაქციებს შორის მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია არომატული ალდეჰიდების კონდენსაციას მჟავათა ანჰიდრიდებთან.

ორი ელექტრონის მიერთების შედეგად წარმოიქმნება დიანიონი IV, რომელიც გამხსნელს ართმევს წყალბადის იონებს და გარდაიქმნება სპირტად V. ალდეგენის მიმართულება დამოკიდებულია კარბონილური ნაერთის ბუნებაზე და რეაქციის პირობებზე (მეტალი, გამხსნელი, მეტალისა და კარბონილური ნაერთის ურთიერთშეფარდება).

პროტონით მდიდარ გამხსნელებში (წყალი, სპირტი, ტუტე, განზავებული მჟავა) ალდეჰიდებისა და კეტონების ალდეგენა ხდება სპირტებამდე. პინაკონების წარმოქმნა შესაძლებელია, როცა ალდეგენა მიმდინარეობს მეტალების ამაღგამებით, ან მეტალების ხსნარებით ეთერში, დიოქსანში და სხვა პროტონშემცველ გამხსნელებში.

ამ დროს მეორეული სპირტი, როგორც წესი, არ წარმოიქმნება.

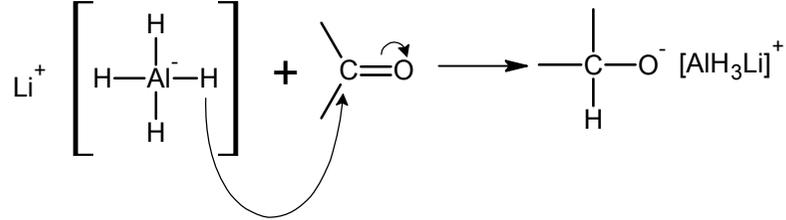


ასხენით აღნიშნული რეაქცია ჟანგვა-ალდეგენის თვალსაზრისით და უჩვენებს ალდეჰიდური და მილეჰიდური ნაერთების ატომთა ჟანგვითი რიცხვები.

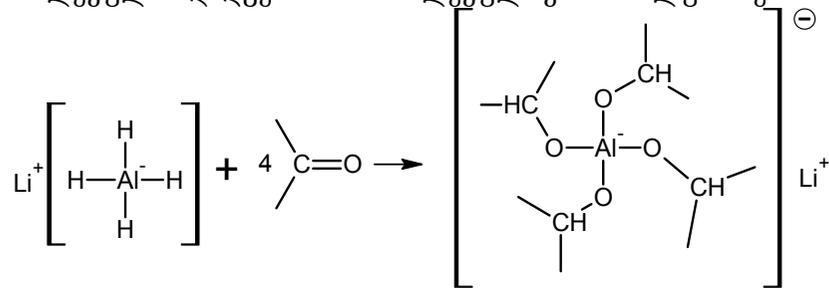
კარბონილური ნაერთები ადვილად ალდეგებთან სპირტებამდე მეტალთა ჰიდრიდების მოქმედებით კარგი გამოსავლიანობით.

სხვა მეთოდებთან შედარებით კომპლექსური ჰიდრიდებით ალდეგენას მთელი რიგი უპირატესობა აქვს. ეს რეაქცია მიდის ძალიან რბილ პირობებში და მაღალი გამოსავლიანობით ხასიათდება. გარდა ამისა მნიშვნელოვანია ისიც, რომ მეტალების ჰიდრიდებით ძალიან კარგად შეიძლება ჩატარდეს მჟავებისა და მისი ნაკლებად აქტიური ნაწარმების მაგალითად, კარბონმჟავებისა და მისი რთული ეთერების ალდეგენა. მეტალის ჰიდრიდი არის ჰიდრიდ-იონების დონორი. განსაკუთრებით ადვილად გადააქვს ჰიდრიდიონები კარბონილის

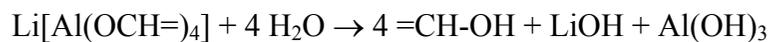
ჯგუფზე ლითიუმის ალუმოჰიდრიდსა და ლითიუმის ბორ-ჰიდრიდს; მაგალითად:



ასეთივე გზით შედის რეაქციაში ალუმინის ჰიდრიდის დანარჩენი წყალბადის ატომები ე.ი. ალუმოჰიდრიდის ერთი მოლეკულა ადადგენს ოთხ მოლეკულა კარბონილურ ნაერთს:



ლითიუმისა და ალუმინის წარმოქმნილი კომპლექსური ალკოჰოლატი შემდეგ განიცდის ჰიდროლიზურ გახლეჩვას.

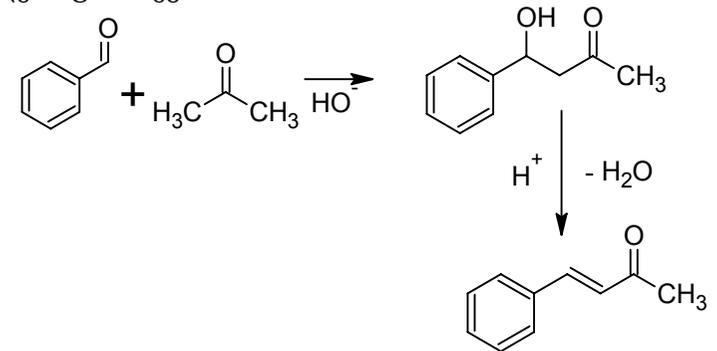


დიდი მნიშვნელობა ენიჭება კარბონილური ნაერთების, კერძოდ, ალდეჰიდებისა და კეტონების აღდგენას უშუალოდ ნახშირწყალბადებამდე. ამისათვის არსებობს ორი ძირითადი მეთოდი:

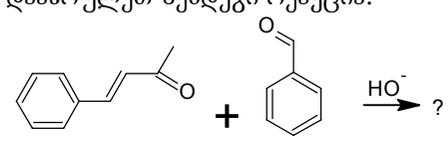
- 1) ამაღვამირებული თუთიითა და კონც. HCl-ით აღდგენა (კლემენსენის მეთოდი).
 - 2) ჰიდრაზინითა და ძლიერი ფუძით (KOH ან მესამეული ბუტილის სპირტის კალიუმის მარილი) აღდგენა (კიჟნერ-ვოლფის მეთოდი).
- პირველი მეთოდით ხდება უშუალოდ კარბონილის ჯგუფის ნახშირწყალბადებამდე აღდგენა, ხოლო მეორე მეთოდი კი ეკუთვნის გვერდითი აღდგენის მეთოდს, რადგანაც

2.2.1. კლავინ-შიდტის კონდენსაციის რეაქცია

რეაქცია მიმდინარეობს არომატულ ალდეჰიდსა და კეტონს შორის. კეტონი წარმოადგენს მეთილენურ კომპონენტს. რეაქცია მიმდინარეობს ალდოლური კონდენსაციის მექანიზმით.



წარმოქმნილ ბენზალაცეტონის მოლეკულას აქვს აქტიური CH₃ ჯგუფი. ამიტომ რეაქცია შესაძლებელია კვლავ გაგრძელდეს. დაასრულეთ შემდეგი რეაქცია:



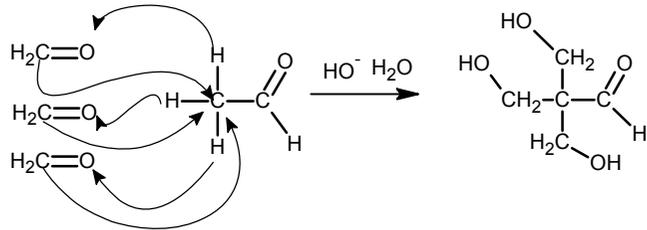
2.2.2. კნევენაგელის კონდენსაციის რეაქცია

კნევენაგელის კონდენსაციის რეაქციაში ურთიერ-ქმედებენ C-H მჟავა თვისების მქონე დიკარბონმჟავები და არომატული ალდეჰიდები. დიკარბონმჟავა რეაქციის პირველ საფეხურზე რეაქციაში შედის ძლიერ ნუკლეოფილთან და წარმოქმნის მეთილენურ კომპონენტს. ეს უკანასკნელი კი



გაიხსენეთ OH ჯგუფის გავლენა არომატულ ბირთვზე.

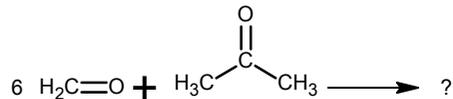
მხოლოდ ჭიანჭველმჭავა ალდეჰიდს შეუძლია კონდენსაციის რეაქციაში ისარგებლოს მეთილენური კომპონენტის ყველა α -წყალბადატომით (ყველა ზემოთ მოყვანილ მაგალითში მონაწილეობდა მხოლოდ ერთი α წყალბადატომი).



ამ სტადიაზე რეაქცია არ ჩერდება.

ეს არის მხოლოდ პირველი საფეხური. სრული რეაქცია განიხილება კანიცაროს რეაქციის განხილვისას.

დაასრულეთ რეაქცია:

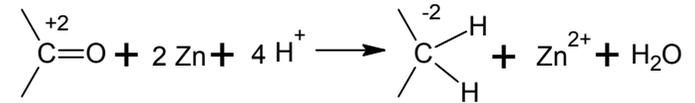


ამ რეაქციაში მონაწილეობს აცეტონის ყველა, ექვსივე α წყალბადატომი.

შერეულ კონდენსაციას მიეკუთვნება: კლავინ-შმიდტის (არომატული ალდეჰიდებისა და კეტონების ურთიერთქმედება), კნევენაგელის (არომატული ალდეჰიდებისა და დიკარბონმჭავების ურთიერთქმედება) და პერკინის (არომატული ალდეჰიდებისა და მჭავათა ანჰიდრიდების ურთიერთქმედება) რეაქციები.

ამ შემთხვევაში პრაქტიკულად აღდგება შესაბამისი ჰიდრაზონი, რომელიც თავის მხრივ წარმოიქმნება ჰიდრაზინისა და კარბონილური ნაერთების მოქმედებით.

კლემენსენის მეთოდით ხდება ალიფატური, ალიციკლური და არომატული ალდეჰიდებისა და კეტონების აღდგენა ნახშირწყალბადატომდე. აღდგენის მეთოდი მდგომარეობს კარბონილური ნაერთის გახურებაში თუთიის მტვერთან, ან ამაღამირებულ თუთიასთან კონც. მარილმჭავაში.

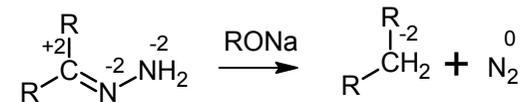


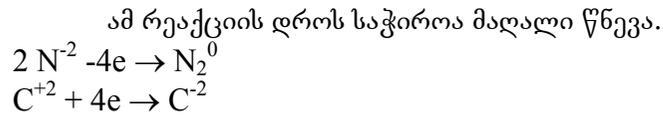
აღნიშნული მეთოდით მიიღება აცეტოფენონი ეთილბენზოლიდან.

ტუტე ან ნეიტრალურ გარემოში აღნიშნული მეთოდით მიიღება სპირტები, ხოლო ძლიერ მჭავა გარემოში კი - ნახშირწყალბადები. ეს აიხსნება იმით, რომ კარბონილურ ნაერთებს სარეაქციო არესთან დამოკიდებულებით, შეუძლიათ თუთიასთან წარმოქმნან კომპლექსნაერთები, რომლებიც შემდეგ განიცდიან სხვადასხვა გარდაქმნებს. ამ მიზეზით აიხსნება ის ფაქტიც, რომ რეაქციის მიმდინარეობის დროს მნიშვნელოვანი რაოდენობით წარმოიქმნება გვერდითი პროდუქტები (პინაკონები, სპირტები, ოლეფინები).

კლემენსენის მეთოდის უარყოფითი მხარეა აგრეთვე ისიც, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ხარგრძლივი დროის განმავლობაში და კარბონილური ნაერთის სრული აღდგენა მაინც არ ხდება. აღნიშნული მეთოდით ცხიმის რიგის ალდეჰიდები და კეტონები ადვილად აღდგება, ხოლო დიარილკეტონები კი ცუდად.

კიუნერ-ვოლფის მეთოდით ალდეჰიდები და კეტონები ჯერ გადადიან შესაბამის ჰიდრაზონებში, რომელთა გახურებით 200°C -ზე (ავტოკლავეებში) ნატრიუმის, ან ნატრიუმის ალკოჰოლატის თანაობისას პროცესი მიმდინარეობს შემდეგნაირად:

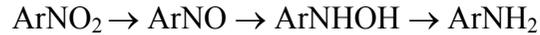




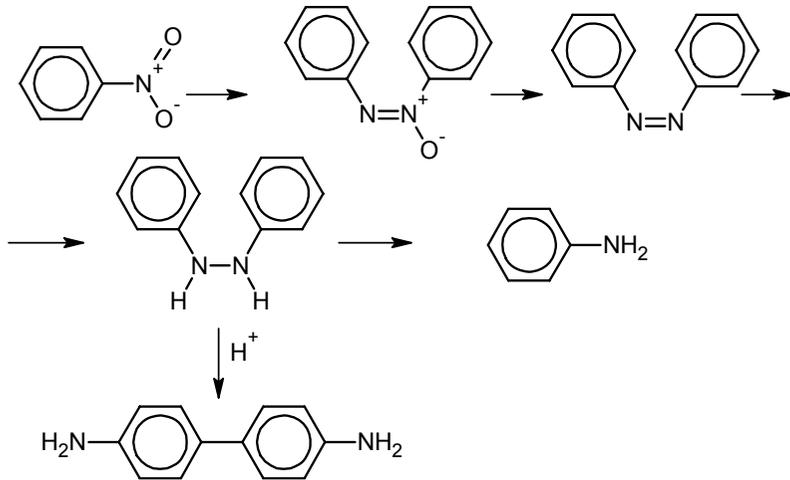
1.2.5. ნიტრონაერთების აღგენა

დიდი მნიშვნელობა აქვს ნიტრონაერთების აღგენას. იმის მიხედვით, თუ როგორი პირობებია შექმნილი აღდგენისათვის, შესაძლებელია სხვადასხვა შუალედური ნაწარმების მიღება. ნიტრონაერთების აღგენას აწარმოებენ მეტალებით სხვადასხვა გარემოში. მჟავა, ტუტე და ნეიტრალურ გარემოში რეაქციას შემდეგი სახე აქვს.

მარტივი სქემა:



ტუტე გარემოში რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად:



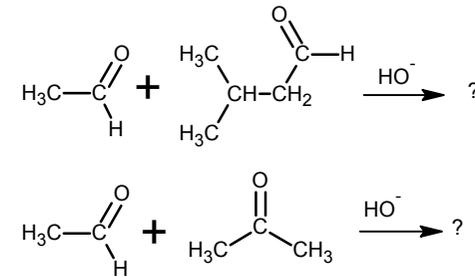
რეაქციის პირველ სტადიაზე იწყება იერიში აღმდგენელის ელექტრონებით ნიტროჯგუფის დადებითად დატვირთული აზოტის ატომზე.

აქედან გამომდინარეობს, რომ კეტონების და ალდეჰიდების კონდენსაციის დროს ალდეჰიდი ყოველთვის კარბონილური კომპონენტია.

სხვადასხვა ალდეჰიდების კონდენსაციის დროს ერთმანეთთან ნაკლებად ჩანაცვლებული ალდეჰიდი ყოველთვის კარბონილური კომპონენტია.

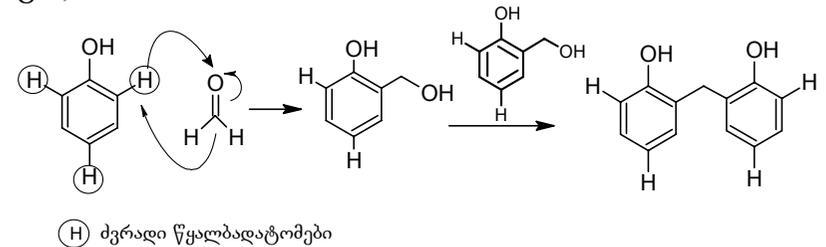


ალდეჰიდებისა და კეტონების კონდენსაციის დროს ალდეჰიდზე კეტონს რატომ უმატებენ წვეთ-წვეთობით?

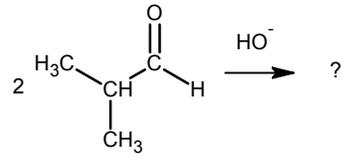
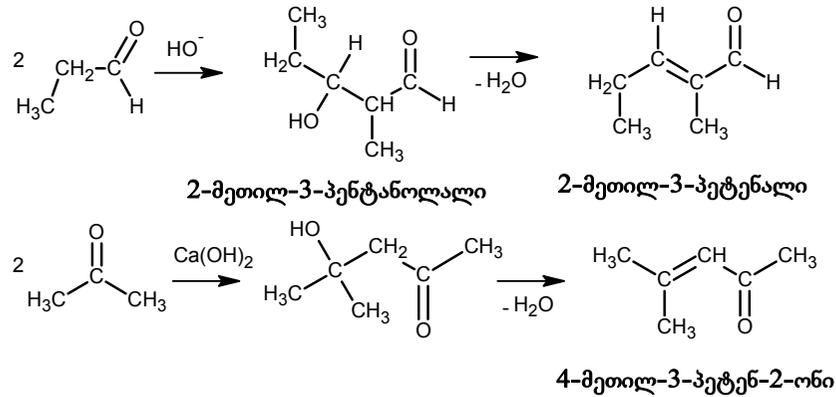


ჭიანჭველმჟავა ალდეჰიდს არ გააჩნია α - წყალბად-ატომი, ამიტომ კონდენსაციის რეაქციაში იგი მონაწილეობს როგორც კარბონილური კომპონენტი.

აღსანიშნავია, რომ ჭიანჭველმჟავა ალდეჰიდი იმდენად ძლიერი კარბონილური კომპონენტია (იხ. მწკრივი) რომ შედის რეაქციაში ნაკლებად ძვრადი წყალბადის ატომების მქონე ნაერთებთან. ამის კლასიკურ მაგალითს წარმოადგენს ფენოლ-ფორმალდეჰიდური ფისის სინთეზი (პოლიკონდენსაციის რეაქცია).

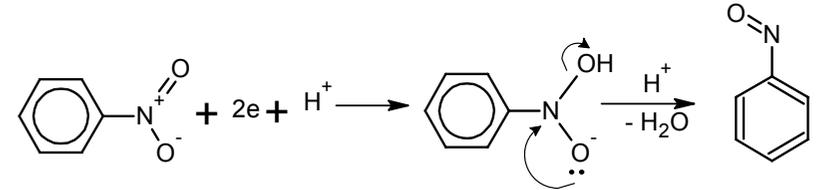
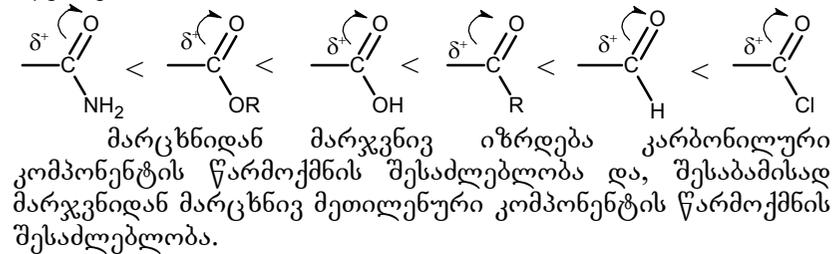


(H) ძვრადი წყალბადატომები

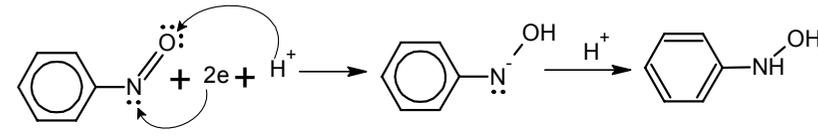


2.2. შერეული კონდენსაცია

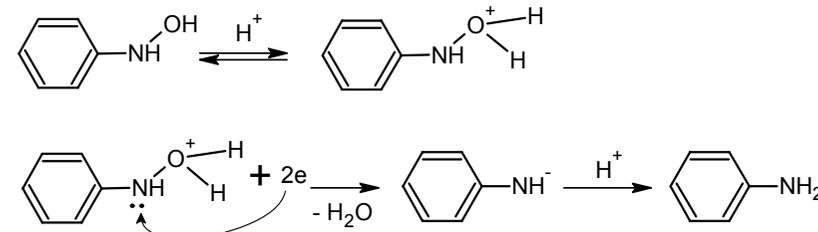
სხვადასხვა ალდეჰიდებს ან ალდეჰიდებსა და კეტონებს შორის კონდენსაცია ალდოლური კონდენსაციის მექანიზმით მიმდინარეობს. რეაქციის წარმართვისათვის აუცილებელია, რომ ერთ-ერთი კომპონენტი შეიცავდეს მინიმუმ ერთ აქტიურ α -წყალბადს. კომპონენტების შერჩევისას შესაძლებელია ვიხელმძღვანელოთ კარბონილური ჯგუფის შემცველი ნაერთების რეაქციისუნარიანობის ზრდის ქვემოთ მოყვანილი მწკრივით:



მიღებული ნიტროზონაერთი მსგავსი მექანიზმით გადადის ჩანაცვლებულ ჰიდროქსილამინში:



ნიტროზონაერთები აღდგებიან გაცილებით ადვილად, ვიდრე ნიტრონაერთები, ამიტომ მათი ცალკე გამოყოფა არ სერხდება. მუჟავა გარემოში ჰიდროქსილამინის აღდგენა გრძელდება და მიიღება აღდგენის საბოლოო პროდუქტი - ამინი.



ნეიტრალურ გარემოში ჰიდროქსილამინის აღდგენა მიდის ძალიან ნელა, ამიტომ მისი გამოყოფა შეიძლება სარეაქციო ნარევიდან.

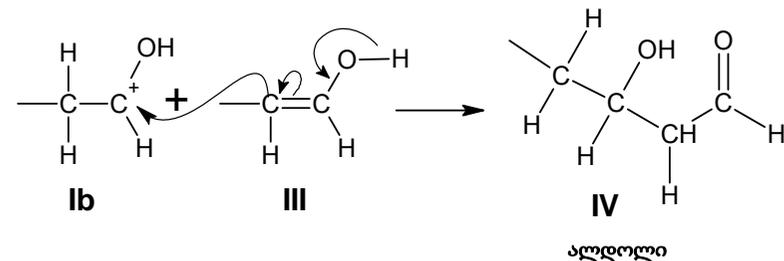
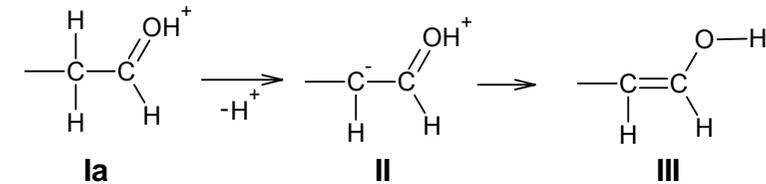
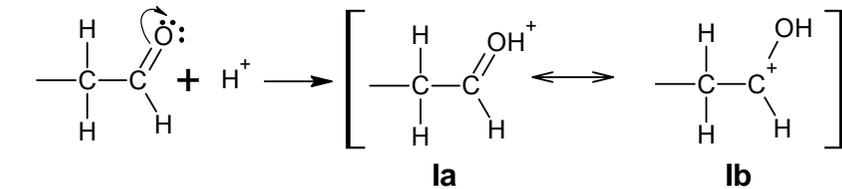
ტუტე გარემოში ნიტროზონაერთის და ჰიდროქსილამინის აღდგენა იმდენად ნელდება, რომ წარმოიქმნება აზოჯგუფის შემცველი ნაერთები ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$).

ყველა შუალედური პროდუქტი ძლიერი მუჟავების მოქმედებით გადაჯგუფდება და მიიღება შესაბამისი ამინები.

არომატული ნიტრონაერთების აღდგენა ზოგადი სახით შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:

მჟავური კატალიზატორის თანაობისას მექანიზმი იცვლება (სქემა 8). პირველ საფეხურზე მიიღება პროტონირებული ალდეჰიდის ორი მეზომერული ფორმა (Ia, Ib), რომელიც წარმოადგენს ძლიერ ელექტროფილს (კარბონილური კომპონენტი). Ia მეზომერული ფორმა კარგავს წყალბადის პროტონს და წარმოიქმნება შუალედური ბიპოლარული იონი (II). ეს იონი კი ადვილად გარდაიქმნება არამდგრადი უჯერი სპირტის მოლეკულად (III), რომელიც ელექტრონული ღრუბლის აღნაგობის მიხედვით შეიძლება ჩაითვალოს ფსევდომეთილენურ კომპონენტად. აღნიშნული სპირტი (III) და

სქემა 8



ალდოლი

პროტონირებული ალდეჰიდის მეორე მეზომერული ფორმა (Ib) ურთიერთქმედებს ახალი C-C ბმის წარმოქმნით, რის

2. კონდენსაციის რეაქციები

მრავალი რეაქცია ორგანულ სინთეზში მიმდინარეობს კონდენსაციის მექანიზმით. კონდენსაციის რეაქციის დროს ხდება ორი მოლეკულის გაერთიანება უფრო დიდ მოლეკულად, ხშირად თანაური დაბალმოლეკულური პროდუქტების გამოყოფით (H₂O, NH₃ და სხვ.). მრავალი მოლეკულის გაერთიანებას მსგავსი გზით პოლიკონდენსაციის რეაქცია ეწოდება.

კონდენსაციის რეაქციის აუცილებელი პირობაა აქტიური ფუნქციური ჯგუფების (C=O კარბონილური; -NH₂ ამინო; -COOH კარბოქსილის; -COO- რთული ეთერის და სხვ.) არსებობა.

ამასთან დაკავშირებით კონდენსაციის რეაქცია არის დამახასიათებელი ალდეჰიდებისათვის, კეტონებისათვის, ეთერებისათვის, ძვრადი წყალბადის მქონე ნაერთებისათვის (CH-მჟავებისათვის).

კონდენსაციის პროცესის შედეგად წარმოიქმნება ბმები:

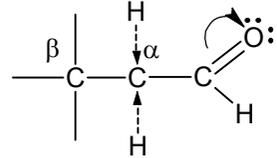


კონდენსაციის რეაქციის შედეგად აგრეთვე შესაძლოა ციკლური ნაერთების წარმოქმნა.

2.1. ალდეჰიდებისა და კეტონების კონდენსაციის რეაქციები (C-C ბმის წარმოქმნა)

კარბონილურ ჯგუფში $\begin{matrix} \delta+ & \delta- \\ \parallel & \curvearrowright \\ C & O \end{matrix}$ π-ბმა საგრძნობლად გადახრილია ელექტროუარყოფითი ჟანგბადის ატომისაკენ. ამასთან დაკავშირებით C ატომი სტაციონალურ მდგომარეობაში იმყოფება ნაწილობრივ დადებითად, ე.ი. ნახშირბადის ატომი ელექტროფილურია და მზადაა

ნუკლეოფილური რეაგენტის „შეტევის“ მისაღებად. ამავე დროს კარბონილური ჯგუფი ძლიერი ელექტრონო-აქცეპტორია, და -I (ინდუქციური) ეფექტის გავლენის გამო α -ნახშირბადატომებთან დაკავშირებული წყალბადატომების ძვრადობა (აქტიურობა, მჟავიანობა) საგმნობლად იზრდება.

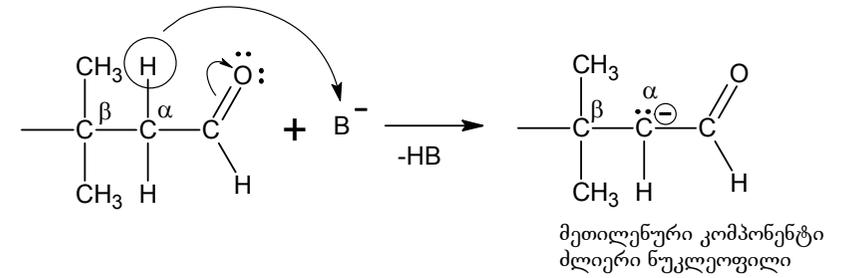


ამრიგად, ალდეჰიდების (ნაკლებად კეტონების) მოლეკულა მზადაა ნუკლეოფილური რეაგენტის მიერთებისათვის (კარბონილური C ატომის δ^+ ნაწილობრივი დადებითობის გამო) და ამავე დროს ნუკლეოფილური რეაგენტის წარმოქმნისათვის (მჟავური α -წყალბადატომების დაკარგვის ხარჯზე). ამით აიხსნება, რომ კონდენსაციის რეაქციებში ხშირად შედიან მსგავსი შედგენილობის ნაერთები (ზღვრულ შემთხვევაში კი -ერთნაირი მოლეკულები).

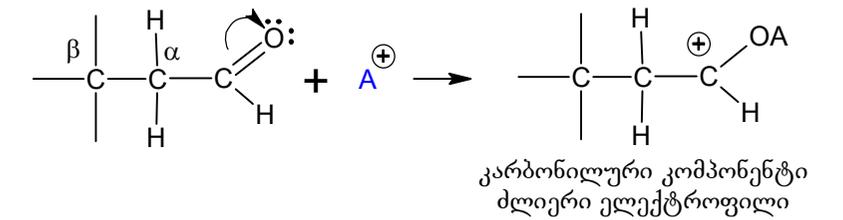
2.1.1. ალდოლური (ბოროდინის) და პროტონული კონდენსაცია

იმისათვის, რომ ერთი და იგივე, ან სხვადასხვა ალდეჰიდებს შორის წარიმართოს კონდენსაციის პროცესი აუცილებელია მათი ელექტროფილურობის ან ნუკლეოფილურობის ხელოვნური გაზრდა. ამისათვის სარგებლობენ კატალიზატორებით.

ა) ფუძე კატალიზატორები: B^- , ($-OH$, NH_3 , CH_3COO^-) აძლიერებენ კარბონილური ნაერთების ნუკლეოფილურობას



ბ) მჟავური კატალიზატორები: A^+ , (H^+ , $AlCl_3$ და სხვა) აძლიერებენ კარბონილური ნახშირბადატომის ელექტროფილურობას



ფუძე კატალიზატორები გამოიყენებიან სხვადასხვა კონდენსაციის რეაქციაში: ალდოლური-კეტოლური, როულ-ეთეროვანი, კანიცაროს და სხვა.

კონდენსაციის რეაქციის პირველად საფეხურს წარმოადგენს ძლიერი ნუკლეოფილური ნაწილაკის (მეთილენური კომპონენტის) წარმოქმნა და მისი შემდგომი მიერთება კარბონილური კომპონენტის ელექტროფილურ C ატომთან.

