

ՀՏԴ.547.1Քիմիա*Վալոդյա ՄԻՐԶՈՅԱՆ**ԱրՊՀ կենսաբանության և քիմիայի ամբիոնի պրոֆեսոր, ք. գ. թ.**E-mail: volodyamirzoyan@mail.ru**Լուսինե ԱՅԴԻՆՅԱՆ**Շուշիի տեխնոլոգիական համալսարանի ասպիրանտ**E-mail: luskasapetian@mail.ru*

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Աշխատանքում դիտարկված են օրգանական մի շարք
ռեակցիաներ և նրանց մեխանիզմի պարզաբանման
հարցեր:

Բանալի բառեր՝ բանաձև, կառուցվածք, իզոմեր, ալկեններ,
արոմատիկ միացություններ, մեխանիզմ:

В. МИРЗОЯН, Л. АЙДИНЯН **МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ** **СОЕДИНЕНИЙ**

*В работе рассмотрены некоторые органические
реакции и их механизмы.*

Ключевые слова: формула, структура, изомеры, алкены,
ароматические соединения, механизм.

V. Mirzoyan, L. Aydinyan **THE MECHANISM OF REACTIONS OF ORGANIC** **COMPOUNDS**

*The paper considers some organic reactions and their
mechanisms.*

Key words: formula, structure, isomers, alkenes, aromatic
compound, mechanism.

Շարունակելով աշխատանքներն օրգանական նյութերի անալիզի և կառուցվածքի հետ կապված խնդիրների պարզաբանման վերաբերյալ [1], ներկայացվող աշխատանքում կատարված են որոշ միացությունների մոլեկուլյար կառուցվածքի և ռեակցիայի ընթացքի մեխանիզմի պարզաբանման հարցեր:

Օրինակ 1. C_4H_5 պարզագույն բանաձև ունեցող A ածխաջրածինը ստացվել է ալկենի մոնոալկիլացումից:

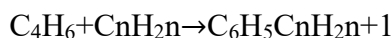
ա) Պարզել A ածխաջրածնի մոլեկուլյար և կառուցվածքային բանաձևը

բ) Ո՞ր ալկանն է օգտագործվել սինթեզի ժամանակ

գ) Բացատրել A ածխաջրածնի առաջացման մեխանիզմը

դ) Հաշվել՝ որքա՞ն բենզոլ (կմոլ և կգ) և որքան ալկեն ածխաջրածին (կմոլ և մետր խորանարդ) է անհրաժեշտ 5,3 տ A ածխաջրածնի ստացման համար:

Լուծում. ա) և բ) A ածխաջրածինը առաջանում է բենզոլի և C_nH_{2n} -ի փոխազդեցությունից:



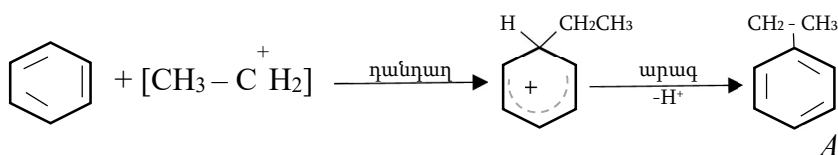
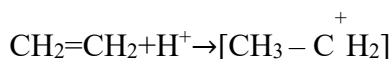
Քանի որ A – ի պարզագույն բանաձևն է C_4H_5 , ուրեմն նա պետք է բավարարի հետևյալ պայմանին.

$$\frac{vC}{vH} = \frac{6+n}{6+2n} = \frac{4}{5} \text{ որտեղից՝ } 4(6+2n) = 5(6+n)$$

$n=2$, հետևաբար՝ A նյութի բանաձևն է C_8H_{10} :

Այս բանաձևով արոմատիկ ածխաջրածինը ունի չորս իզոմեր՝ էթիլբենզոլ, օ- մ- և պ- դիմեթիլ բենզոլ: Սակայն դրանցից միայն առաջինը կարող է ստացվել բենզոլի և ալկենի փոխազդեցությունից, հետևաբար A նյութը էթիլբենզոլն է, իսկ անհայտ ալկենը՝ էթիլենը:

գ) Արենների ալկիլացումը ալկեններով կարող է կատարվել թթվի ներկայությամբ.



դ) $C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{\text{կատ.}} C_6H_5-C_2H_5$ ռեակցիայի համաձայն՝

1 մոլ բենզոլը և 1 մոլ էթիլենը առաջացնում են 1 մոլ էթիլբենզոլ, իսկ 5,3տ կամ 50 կ մոլ էթիլբենզոլի համար կպահանջվի 50 կ մոլ բենզոլ և էթիլեն.

$$\nu C_6H_5C_2H_5 = 5,3 \cdot 10^3 : 106 = 50 \text{ կմոլ}$$

$$mC_6H_6 = 78 \cdot 50 = 3900 \text{ կգ}$$

$$\nu C_2H_4 = 22.4 \cdot 50 = 1120 \text{ մ}^3 (\text{ն.ա.}):$$

Օրինակ 2. 94 հարաբերական մոլային զանգված ունեցող A նյութն ունի հետևյալ տոկոսային բաղադրությունը՝ C - 76.6%, H - 6.38%, O - 17.02% (ըստ զանգվածի): A-ն փոխազդում է Na - ի և Na₂O - ի հետ: Մեթիլ քլորիդի հետ A-ի փոխազդման ժամանակ (AlCl₃) ներկայությամբ առաջանում են B և C նյութերը և քլորաջրածին: D - նյութը որը ունի 92 հարաբերական մոլային զանգված և հետևյալ բաղադրությունը՝ C - 91.3%, H - 8.7% (ըստ զանգվածի), լույսի ազդեցությամբ փոխազդում քլորի հետ՝ առաջացնելով E նյութը, որը հիդրոլիզվելով հիմնային միջավայրում, վերածվում է F-ի, վերջինս հանդիսանում է B և C-ի իզոմերը:

ա) գրել A, B, C, D, E և F նյութերի կառուցվածքային բանաձևերը,

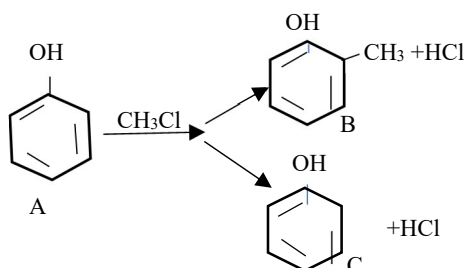
բ) նշել տեղի ունեցող ռեակցիաների մեխանիզմները:

Լուծում. A նյութի կառուցվածքի պարզաբանում: 1 մոլ A նյութը պարունակում է՝

$$\nu C = \frac{94 \cdot 76.6}{12 \cdot 100} = 6 \text{ մոլ ատոմը } C, \quad \nu H = \frac{94 \cdot 6.38}{1 \cdot 100} = 6 \text{ մոլ ատոմ } H,$$

$$\nu O = \frac{94 \cdot 17.07}{16 \cdot 100} = 1 \text{ մոլ ատոմ } O, \quad \text{հետևաբար A նյութի բանաձևն է } C_6H_6O:$$

Քանի որ նյութը փոխազդում է Na-ի և NaOH-ի հետ ուրեմն դա ֆենոլն է: Մեթիլքլորիդի հետ նրա ռեակցիան ընթանում է Լույսի թթվի AlCl₃-ի առկայությամբ՝ ըստ սխեմայի՝



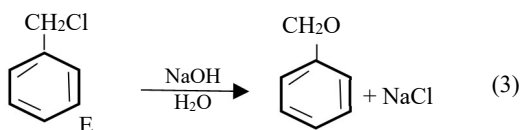
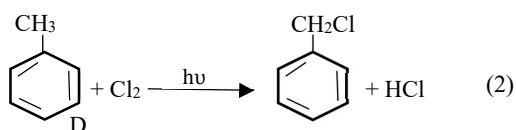
(1)

Որոշենք D- նյութի բանաձևը. 1 մոլ D-ն պարունակում է

$$\nu C = \frac{92 \cdot 91.3}{12 \cdot 100} = 7 \text{ մոլ ատոմ } C, \quad \nu H = \frac{92 \cdot 8.7}{1 \cdot 100} = 8 \text{ մոլ ատոմ } H:$$

Որեմն՝ D- նյութի բանաձևն է՝ C_7H_8 :

Ըստ տված պայմանի D- ն փոխարկվում է F-ի, որը B և C-ի իզոմերն է, ուրեմն՝ D-ն պարունակում է արոմատիկ օղակ: Ուրեմն դա տոլուոլն է, իսկ F-ն բենզիլ սպիրտն է, որն առաջանում է ըստ հետևյալ փոխարկումների.

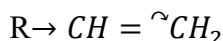


բ) Ֆենոլի փոխարկումը մեթիլֆենոլի (1) պատկանում է էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիային (S_E), որտեղ արտահայտվում է OH -խմբի օրթո-պարա-օրիենտացիոն ազդեցությունը: Տոլուոլի փոխազդեցությունը քլորի հետ (2) ընթանում է լույսի ազդեցությամբ, հանդիսանում է ազատ ռադիկալային տեղակալում (S_P). Բենզիլքլորիդի հիդրոլիզի ռեակցիան (3) հանդիսանում է (S_N)նուկլիֆիլ տեղակալման ռեակցիա և կարող է ընթանալ մոնո- կամ բիմոլեկուլյար մեխանիզմով:

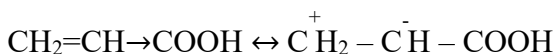
Օրինակ 3. Ինչու՞ պրոտոնային թթուները HX միանում են ակրիլաթթվին Մարկովնիկովի կանոնին հակառակ:

Լուծում. Պրոտոնային թթուները HX փոխազդում են չհագեցած միացությունների հետ սովորաբար էլեկտրոֆիլ միացման մեխանիզմով (A_E), ըստ որում՝ թթվի պրոտոնի և անիոնի ուղղությունը հաճախ որոշվում է π

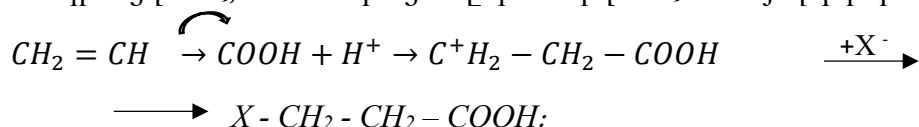
կապի էլեկտրոնի տեղաշարժով՝ տեղակայված ինդուկտիվ էֆեկտի ազդեցությամբ:



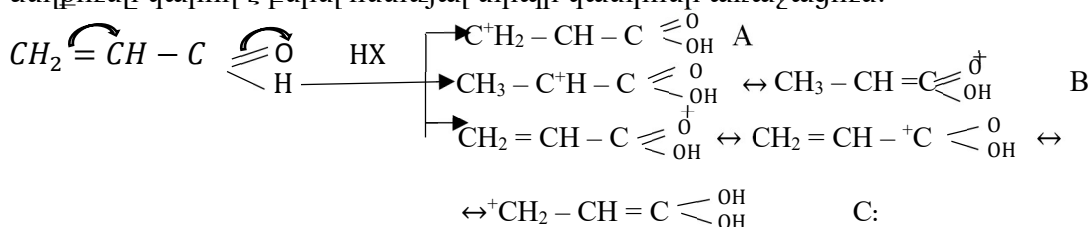
Ակրիլթթվի կարբօքսիլ խումբը դեպի իրեն է ձգում π – կապի էլեկտրոնային զույգը կամ ցուցաբերում է ստատիկ – J ինդուկցիոն էֆեկտ:



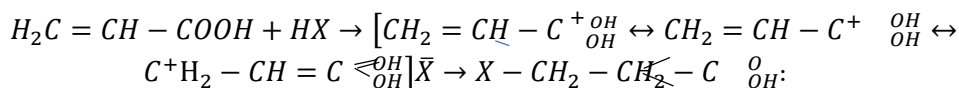
Քանի որ HX դիսոցվում է, H^+ և X^- միացումը կատարվում է հետևյալ կերպ.



Ակրիլթթթուն պարունակում է զուգորդված սիստեմ կրկնակի կապի ճեղքումը կարող է բերել հետևյալ տիպի կատիոնի առաջացում:

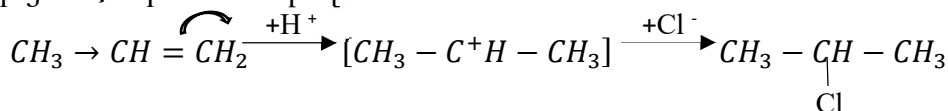


Սրանցից ամենակայունը C-ն է, որտեղ դրական լիցքը գտնվում է զուգորդված սիստեմի ամբողջ ատոմների վրա: Այսպիսով HX -ի միացումը ակրիլթթթվի հետ կատարվում է ըստ հետևյալ սխեմայի

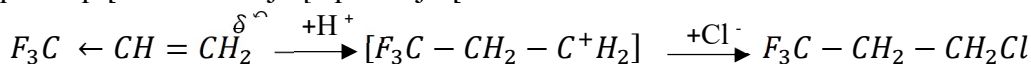


Օրինակ 4. Ինչու՞ $F_3C - CH + CH_2$ և HX միջև տեղի ունեցող ռեակցիան ընթանում է՝ հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի:

Լուծում. Մարկովնիկովի կանոնի կարելի է բացատրել ավելի խմբերի $+J$ դրական ինդուկտիվ էֆեկտով, որտեղ տեղի է ունենում էլեկտրոնային ամպի շեղում դեպի կրկնակի կապի ածխածնի ատոմի կողմը, որն ավելի հագեցած է H -ի ատոմներով:



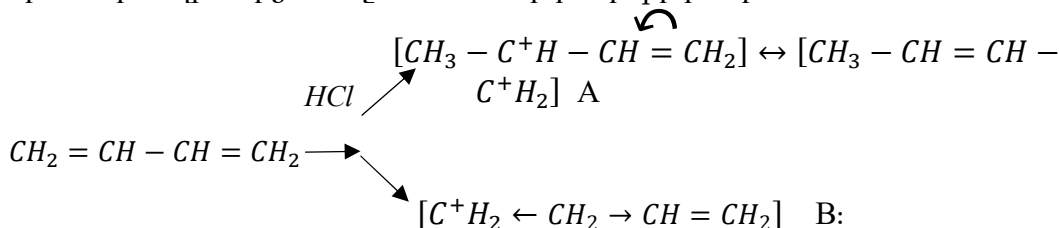
CF_3 խումբը հանդիսանում է ուժեղ էլեկտրոնակցեպտոր (ի հաշիվ F-ի էլեկտրոբացասականության), այդ պատճառով HCl -ի միացումը կատարվում է հետևյալ սխեմայով՝



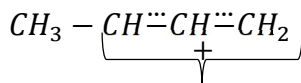
$F_3C \leftarrow CH - C^+H_2$ – կատիոնի համար CF_3 – ակցեպտոր խմբի ազդեցությունը կատիոնի վրա ավելի քիչ է, քան $F_3C - C^+H - CH_3$ – ի վրա, քանի որ վերջինս անմիջապես կապված է դրական կենտրոնի հետ:

Օրինակ 5. Բացատրել, թե ինչպե՞ս է ընթանում HCl - ի միացումը բութադիեն – 1,3 հետ:

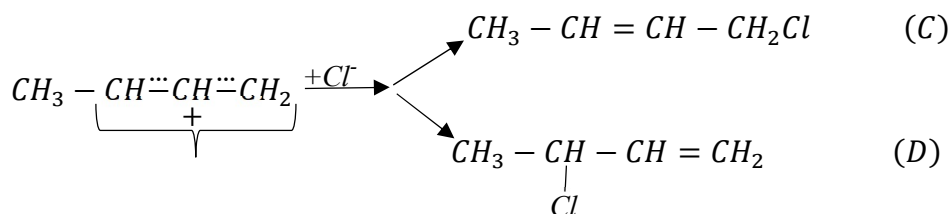
Լուծում. Բութադիենի միացումը HCl – ի հետ տեղի է ունենում էլեկտրոֆիլ միացման մեխանիզմով (A_E): Միասնական զուգորդված π -ի սիստեմի ճեղքումից առաջանում են երկու կարբկատիոն.



A մեզոմերային կատիոն է, քանի որ կրկնակի կապի π էլեկտրոնները, փոխազդում է առաջացած դրական կենտրոնի հետ, որի հետևանքով տեղի է ունենում էլեկտրոնային խտության վերաբախում:



Այս իոնը ավելի կայուն է, քան B-ն որտեղ π կապը անմիջապես չի մասնակցում կարբկատիոնի կենտրոնի հետ, և բացի դրանից, հարևան հագեցած C-ի ատոմի ինդուկտիվ էֆեկտը փոքրացված է ի հաշիվ հարևան չհագեցած վինիլ խմբի ազդեցության: Այդ պատճառով առավելապես առաջանում է A-ն, որը երկրորդ էտապում միանում է Cl –ի հետ:



C և D իզոմերների քանակական հարաբերությունները պայմանավորված են ռեակցիայի իրականացման պայմաններով: Սովորական պայմաններում գերակշռում է C-ն: Միացման ռեակցիայի ընդհանուր մեխանիզմի համաձայն $\text{Cl}^\cdot$ անիոնը պետք է հարձակվի կարբկատիոնի կենտրոնին հակառակ կողմից (C-H կապի առաջացման համեմատ), այդ պատճառով հարձակման համար ավելի հասանելի է այլի խմբի հեռացված ծայրային C-ի իոնը:

Գրականություն

1. Միրզոյան Վ., Օրգանական նյութերի անալիզի հետ կապված որոշ խնդիրներ, ԱրԳՀ գիտական տեղեկագիր, 2019թ., 2-րդ, էջ 170-175:
2. Кванезский З., Шаршаневич Т. и др., Польские химические олимпиады, пер. с польск., М., Мир, 1930.

Հոդվածը տպագրության է երաշխավորել խմբագրական խորհրդի անդամ, ք.գ.թ. Ա. Ն.Աբրահամյանը: