

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ, Լ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

Դասախոսությունների շարք

ԵՐԵՎԱՆ
ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
2015

ՀՏԴ 54-3(042.4)

ՊՄԴ 24.2 ց7

Թ 844

*Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ դեղագիտության և քիմիայի ֆակուլտետի
գիտական խորհուրդը*

Խմբագիր՝ քիմ. գիտ. դոկտոր Մ. Ս. Սարգսյան

ԹՈՔՍԱԶՅԱՆ Գ. Գ., ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ. Վ.

Թ 844 Չհագեցած միացությունների քիմիա: Ղասախոսությունների շարք բուիերի «Օրգանական քիմիա» մասնագիտության մագիստրատուրայի ուսանողների համար/Գ. Գ. Թոքմաջյան, Լ. Վ. Կարապետյան: Եր., ԵՊՀ հրատ., 2015 թ., 228 էջ:

Ղասախոսությունների շարքում ներկայացված են օրգանական քիմիայում բացառիկ տեղ գրավող, չհագեցվածության տարբեր աստիճան ունեցող ածխաջրածինները և դրանց ֆունկցիոնալ ածանցյալները, ստացման եղանակները, քիմիական հատկությունները և կիրառման ոլորտները:

Նախատեսված է բուիերի «Օրգանական քիմիա» մասնագիտության մագիստրատուրայի «Չհագեցած միացությունների քիմիա» դասընթացի ուսանողների, ինչպես նաև ասպիրանտների և գիտաշխատողների համար:

ՀՏԴ 54-3(042.4)

ՊՄԴ 24.2 ց7

ISBN 978-5-8084-2001-4

© ԵՊՀ հրատարակչություն, 2015 թ.

© Թոքմաջյան Գ. Գ.,

Կարապետյան Լ. Վ., 2015 թ.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Նախաբան	7
Պատասխանություն 1	9
C–C, C=C և C≡C կապերի էլեկտրոնային բնույթը	9
Էլեկտրոնային տեղաշարժերը զուգորդված դիենային և պոլիենային համակարգերում	13
Մեզոներ և էլեկտրոներ էֆեկտներ (p, π- և π, π-զուգորդումներ) ...	16
Գերզուգորդում (հիպերկոնյուգացիա)	20
Պատասխանություն 2	28
<i>Ցիս-տրանս</i> և <i>E-Z</i> իզոմերիա	28
Իզոմեր ալկենների համեմատական կայունությունը	32
Պոկման (էլիմինացման) ռեակցիաների դասակարգումը	35
Պատասխանություն 3	38
E2 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ	38
E1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ	48
E1cB (conjugated Base-զուգորդված հիմք) մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ	51
E1, E2, E1cB մեխանիզմներով ընթացող պոկման ռեակցիաների սպեկտրը	53
<i>ցիս</i> -Պոկում, <i>Ei</i> (ցիս)	54
Պատասխանություն 4	56
>C=C< կրկնակի կապի էլեկտրոֆիլ միացման ռեակցիաները (Ad _E)	56
C=C կրկնակի կապին ազատ-ռադիկալային միացման ռեակցիաներ (Ad _R)	72
Պատասխանություն 5	77
C=C կրկնակի կապի օքսիդացման ռեակցիաները	77
Էպօքսիդացում	77
Էպօքսիդների առաջացումը հալոգենհիդրինների դեհիդրոհալոգենացմամբ	79
Վիցինալ դիոլների առաջացումը	81

Գերօքսիդացում (կետոնների և թթուների առաջացումը).....	83
Օզոնոլիզ.....	85
Օքսիդացումն այլ համակարգերով	88
Դասախոսություն 6	90
Ֆորմալդեհիդի միացումը օլեֆիններին (<i>Պրինսի ռեակցիա</i>).....	91
Օքսոսինթեզ (հիդրոֆորմիլում)	94
Ալկանների ալկիլումն ալկեններով	97
Արոմատիկ ածխաջրածինների ալկիլումն ալկեններով (բենզոլի հոմոլոգների սինթեզ).....	99
Դասախոսություն 7	100
Չհագեցած ալիցիկլեր.....	100
Ցիկլոպենտեն և ցիկլոպենտադիեն.....	103
Չհագեցած վեցանդամանի ցիկլեր.....	105
Ցիկլոհեպտատրիեն	105
Ֆուլվեններ.....	108
Դասախոսություն 8.....	110
Ալկինների ստացումը, քիմիական հատկությունները	110
Դիացետիլեն.....	127
Դասախոսություն 9	129
Երկու C=C կրկնակի կապեր պարունակող միացություններ՝ դիեններ.....	129
Դասակարգումը՝ կոմուլացված, զուգորդված և իզոլացված դիեններ.....	130
Դիենների ստացման եղանակները.....	131
Դասախոսություն 10	143
Դիենային սինթեզ, մեխանիզմը, կառուցվածքային և տարածական օրինաչափությունները	143
Դասախոսություն 11	153
Վինիլացետիլենի և դրա հոմոլոգների ստացման եղանակները ..	153
1. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը ամինների ձեռք- ման և հալոգենաջրածինների պոկման եղանակով	153

2. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը ացետիլենային սպիրտների դեհիդրատացման եղանակով	155
3. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը մետաղօրգանական միացությունների օգնությամբ	156
4. Ացետիլենի դիմերումը և դիմերման ռեակցիայի մեխանիզմը.	157
Դասախոսություն 12	161
Վինիլացետիլենի և դրա ածանցյալների քիմիական փոխարկումները	
1. Հիդրում	161
2. Օքսիդացում	162
3. Հալոգենների միացում	164
4. Հալոգենա-, ռոդանա- և ցիանաջրածինների միացումը	167
5. Սպիրտների, թիոլների, ֆենոլի և օրգանական թթուների միացումը	170
6. Հիդրատացում և եռակի կապի հիդրատացման ռեակցիայի մեխանիզմը	172
Դասախոսություն 13	177
Չհագեցած ածխաջրածինների հալոգենածանցյալները	177
Չհագեցած սպիրտներ, եթերներ և էսթերներ	186
Ացետիլենային սպիրտներ և եթերներ	191
Դասախոսություն 14	193
Չհագեցած օքսոմիացություններ: Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաներ	193
Ձուգորդված կրկնակի կապերով օքսոմիացությունների հատկությունները	197
Կետեն, դիկետեն	202
Դասախոսություն 15	205
Ձուգորդված կապերով էթիլենային շարքի միահիմն կարբոնաթթուներ	205
Պոլիմերային նյութեր ակրիլոնիտրիլի, մեթակրիլատի և α-մեթիլմեթակրիլատի հիմքի վրա	211
Ցիանէթիլման ռեակցիա	212

Իզոլացված կրկնակի կապերով կարբոնաթթուներ	213
Ղասախոսություն 16	214
Բարձրագույն չհագեցած ճարպաթթուներ	214
Էթիլենային շարքի երկհիմն կարբոնաթթուներ (մալեինա- և ֆումարաթթուներ)	217
Ացետիլենային շարքի կարբոնաթթուներ	218
Վինիլոգիա և $C \equiv C$ կրկնակի կապի T (տաուտոմեր) էֆեկտը	220
Հավելված	
1. Արդյունաբերական սինթեզներ էթիլենի հիմքի վրա	225
2. Արդյունաբերական սինթեզներ ացետիլենի հիմքի վրա	226
Օգտագործված գրականության ցանկ	227

ՆԱԽԱԲԱՆ

Դժվար է գերազնահատել չհագեցած միացությունների դերը թե՛ ֆունդամենտալ գիտության մեջ և թե՛ արդյունաբերական օրգանական սինթեզում: Հետերոցիկլիկ միացությունները նուրբ օրգանական սինթեզի հիմքն են, իսկ չհագեցած օրգանական միացությունները՝ տնտեսության համար բացառիկ նշանակություն ունեցող բազմատոննաժ օրգանական սինթեզի հիմքը: Այսպես՝ արդյունաբերական տեսակետից առավել կարևոր օլեֆիններն են էթիլենը, պրոպիլենը և բութիլենները, որոնք ստացվում են նավթի գոլորշաֆազ կրեկինգով: Էթիլենը օգտագործում են պոլիէթիլենի, հալոգենէթիլենների, էթիլենօքսիդի, էթանոլի, էթիլբենզոլի, ացետալդեհիդի, քացախաթթվի և այլնի արտադրության մեջ: Պրոպիլենը կարևոր հումք է պոլիպրոպիլենի, իզոպրոպիլ սպիրտի, ֆենոլի և ացետոնի (իզոպրոպիլբենզոլի միջոցով), պրոպիլենօքսիդի, ալիլքլորիդի, ալկրիլոնիտրիլի և այլնի ստացման համար: Զ-Բութենները օգտագործվում են բութադիենի, իսկ իզոբութենը՝ բութիլկաուչուկների ստացման համար: Բութադիենը, ինչպես և իզոպրենը, օգտագործվում են հիմնականում ինչպես բութադիենային կաուչուկի (հոմոպոլիմերում), այնպես էլ ստիրոլի և ալկրիլոնիտրիլի հետ համապոլիմերներ ստանալու համար: Ացետիլենի վրա է հիմնված այնպիսի կարևոր մոնոմերների ստացումը, ինչպիսիք են վինիլացետիլենը, քլորոպրենը, վինիլացետատը, դիվինիլը և այլն:

Ելնելով ասպարեզի կարևորությունից՝ «Չհագեցած միացությունների քիմիա» դասընթացը վաղուց ի վեր (որոշ ընդհատումներով) կարդացվում է ԵՊՀ դեղագիտության քիմիայի ֆակուլտետի բակալավրիատի և «Օրգանական քիմիա» ծրագրով մագիստրատուրայի ուսանողների համար: Այս առարկայից ուսանողներին առաջարկվող գրականությունը (որը, ի դեպ, ամբողջությամբ ներկայացված չէ որևէ դասագրքի կամ մենագրության մեջ) բնօրինակ կամ թարգմանված ռուսալեզու գրական աղբյուրներն են՝ «Օրգանական քիմիա» առարկայի տարբեր դասագրքերի չհագեցած միա-

ցություններին վերաբերող համապատասխան գլուխները և որոշ մենագրություններ: Ըստ «Չհագեցած միացությունների քիմիա» առարկային հատկացված ժամաքանակի՝ հեղինակները կազմել են սույն դասախոսությունների շարքը, որն ամփոփ ընդգրկում է նշված բնագավառի կարևոր բաժինները և միտում ունի էլ ավելի դյուրին և արդյունավետ դարձնելու առարկայի յուրացումը ուսանողների կողմից:

Հեղինակներն իրենց խորին շնորհակալությունն են հայտնում օրգանական քիմիայի բնագավառի այն ճանաչված մասնագետներին, որոնք, ծանոթանալով սույն դասախոսությունների շարքին, կատարել են իրենց արժեքավոր դիտողությունները և առաջարկությունները՝ ԵՊՀ դեղագիտության և քիմիայի ֆակուլտետի դեկան, ք. գ. դ., պրոֆեսոր Տ. Վ. Ղոչիկյանին, օրգանական քիմիայի ամբիոնի վարիչ, ք. գ. դ., պրոֆեսոր Վ. Ս. Հարությունյանին, ամբիոնի դոցենտ, ք. գ. թ. Զ. Թ. Կարապետյանին, մասնագիտական խմբագիր ք. գ. դ. Մ. Ս. Սարգսյանին, ինչպես նաև ֆակուլտետի աշխատակցուհի Լիլիա Կարապետյանին ձեռնարկի համակարգչային շարվածքը կատարելու համար:

*Գայանե Թոքմաջյան
Լուսինե Կարապետյան*

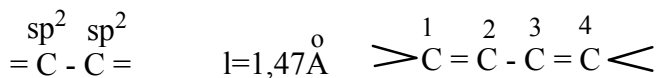
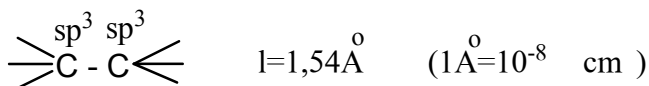
Դասախոսություն 1

Թեմաներ՝ C—C, C=C և C≡C կապերի էլեկտրոնային բնույթը
 էլեկտրոնային տեղաշարժերը զուգորդված դիե-
 նային և պոլիենային համակարգերում
 Մեզոմեր և էլեկտրոմեր էֆեկտներ (p, π- և π, π-զուգոր-
 դումներ)
 Գերզուգորդում (հիպերկոնյուգացիա)

C—C, C=C և C≡C կապերի էլեկտրոնային բնույթը

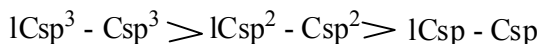
C-C պարզ կապերի տեսակները

Ըստ C—C պարզ կապով միացած ատոմների հիբ-
 րիդացման վիճակի՝ C—C պարզ կապերի երկարությունները, ինչ-
 պես նաև տեսակները տարբեր են:



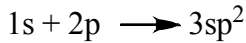
s-Օրբիտալների էլեկտրոններն ավելի մոտ են գտնվում ատոմի միջուկին, քան p-օրբիտալների էլեկտրոնները: Նույնը վե-
 րաբերում է նաև հիբրիդային օրբիտալներին՝ **s-բաղադրիչի մասնա-
 բաժնի մեծացմանը զուգընթաց հիբրիդային օրբիտալը սեղմվում է,**

և էլեկտրոնները մոտենում են միջուկին: Այդ պատճառով C—C պարզ կապի երկարությունը նվազում է ըստ հետևյալ շարքի.

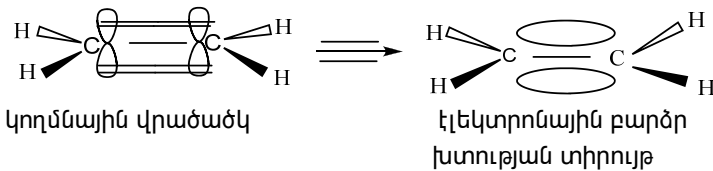
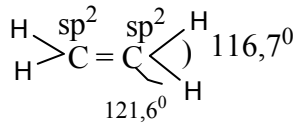


C=C կրկնակի կապը

Էթիլենում ածխածնի ատոմներից յուրաքանչյուրը կապված է ոչ թե չորս (ինչպես հագեցած ածխաջրածիններում), այլ երեք ատոմների՝ ջրածնի երկու և ածխածնի մեկ ատոմների հետ: Այդ երեք ատոմների հետ առաջանում են ամուր σ-կապեր շնորհիվ երեք հիբրիդային օրբիտալների, որոնք առաջանում են մեկ 2s-օրբիտալի և երեք 2p-օրբիտալներից միայն երկուսի հիբրիդացման արդյունքում: Առաջացած երեք sp^2 -հիբրիդային օրբիտալները էթիլենում գտնվում են մեկ հարթության մեջ և միմյանց հետ կազմում են մոտավորապես 120° -ին հավասար անկյուններ: Էթիլենի մոլեկուլի առաջացման ժամանակ ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմի երկու sp^2 -օրբիտալները վրածածկվում են ջրածնի ատոմների 1s-օրբիտալների հետ, այն ժամանակ, երբ յուրաքանչյուր ածխածնի ատոմի երրորդ sp^2 -օրբիտալները վրածածկվում են միմյանց հետ առանցքի երկայնքով, և նրանց միջև առաջանում է ամուր C—C σ-կապ: Փորձնական ճանապարհով ցույց է տրվել, որ H—C—H և H—C—C կապերի միջև անկյունները համապատասխանաբար կազմում են $116,7^\circ$ և $121,6^\circ$: Քանի որ խոսքը գնում է ատոմների տարբեր եռյակների մասին, ապա կարելի էր սպասել 120° -ից ավելի մեծ շեղումներ: Այսպիսով՝ յուրաքանչյուր ածխածնի ատոմի մոտ մնում է մեկական ատոմային 2p-օրբիտալ, որը չի մասնակցում հիբրիդացմանը և տեղավորված է ուղիղ անկյան տակ այն հարթության նկատմամբ, որում գտնվում են σ-կապերով միմյանց հետ կապված ածխածնի և ջրածնի ատոմները: Այդ երկու ատոմական 2p-օրբիտալները զուգահեռ են միմյանց և վրածածկվելով առաջացնում են π-կապ:



հիբրիդ օրբիտալ

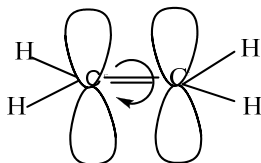


σ -կապերի հարթությունից վերև և ներքև գոյություն ունի բացասական լիցքի տիրույթ, որը պատրաստ է փոխազդել ցանկացած էլեկտրոն վերցնող (էլեկտրոնոակցեպտոր) միացության հետ: Այսպիսի ռեակցիաները բնութագրական են $\text{C}=\text{C}$ կրկնակի կապի համար: Այսպիսով $\text{C}=\text{C}$ -ում σ և π երկու կապերը ոչ միայն նույնական չեն, այլ տարբեր են իրենց բնույթով, ամրությամբ և երկրաչափությամբ: Առաջացած π -կապը մոտեցնում է ածխածնի ատոմները ($l_{\text{C}=\text{C}} = 1,34 \text{ \AA}$): Ատոմային p -օրբիտալների կողմնային վրածածկը, որով պայմանավորված է π -կապի առաջացումը, պակաս արդյունավետ է, քան sp^2 -օրբիտալների գծային վրածածկն ածխածնի ատոմների միջուկները միմյանց հետ կապող առանցքի երկայնքով, որը հանգեցնում է σ -կապի առաջացմանը: Պրանով է բացատրվում այն հանգամանքը, որ $\text{C}=\text{C}$ կապի էներգիան, որը հավասար է 143 կկալ/մոլ, չնայած գերազանցում է $\text{C}-\text{C}$ պարզ կապի էներգիային, 23 կկալ/մոլ-ով պակաս է, քան $\text{C}-\text{C}$ պարզ կապի էներգիայի կրկնապատիկը:

$$E_{\text{C}=\text{C}} = 83 \text{ կկալ/մոլ (x2=166 կկալ/մոլ)}$$

$$E_{C=C} = 143 \text{ կկալ/մոլ} \quad \Delta E = 166 - 143 = 23 \text{ կկալ/մոլ}$$

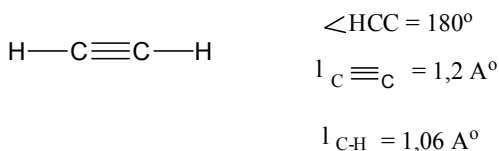
«Մաքուր» p-օրբիտալների կողմնային վրածածկի պատճառով ազատ պտույտը $C=C$ կապի շուրջը **հնարավոր չէ**:



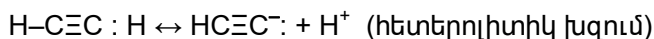
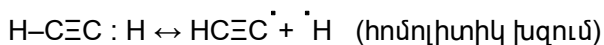
$C\equiv C$ եռակի կապը

$C\equiv C$ եռակի կապ պարունակող ածխաջրածինների՝ **ալկինների** պարզագույն ներկայացուցիչը **ացետիլենն է՝ C_2H_2** : Ածխածնի ատոմներն ունեն երեք ընդհանուր էլեկտրոնային զույգեր, այսինքն՝ կապված են եռակի կապով՝ $HC\equiv CH$: $C\equiv C$ եռակի կապի մասին քվանտամեխանիկական մոտեցումը տալիս է հետևյալ պատկերացումը: Երկու այլ ատոմների հետ կապեր առաջացնելու համար ածխածինն օգտագործում է **երկու հավասարազոր sp-հիբրիդային օրբիտալները**, որոնք առաջացել են մեկ s- և մեկ p-օրբիտալների խաչասերումից: Այս sp-հիբրիդային օրբիտալները տեղաբաշխված են ուղիղ գծի վրա, որն անցնում է ածխածնի ատոմների միջուկներով, և այդ երկու օրբիտալների միջև անկյունը կազմում է 180° : Այդպիսի գծային տեղաբաշխվածության դեպքում հիբրիդային օրբիտալներն առավելագույնս հեռացած են միմյանցից: Սակայն մոլեկուլի կառուցումը դեռ ավարտված չէ՝ sp-օրբիտալների առաջացման ժամանակ ածխածնի յուրաքանչյուր ատոմ օգտագործում է իր երեք p-օրբիտալներից միայն մեկը, **մնում են ևս երկու՝ հիբրիդացմանը չմասնակցած p-օրբիտալներ**: Նրանցից յուրաքանչյուրը հանտեղածն է և բաղկացած է երկու հավասար մասերից, որոնց առանցքները փոխուղղահայաց են մյուս երկու p-օրբիտալների առանցքներին և sp-օրբիտալների վրածածկի գծին: Յուրաքանչյուր p-օրբիտալ զբաղված է մեկ էլեկտրոնով և կարող է վրածածկվել մյուս ածխածնի ատոմի p-օրբիտալի հետ այնպես, որ

տեղի է ունենում էլեկտրոնների զույգավորում և այդպես առաջանում են երկու π -կապերը:

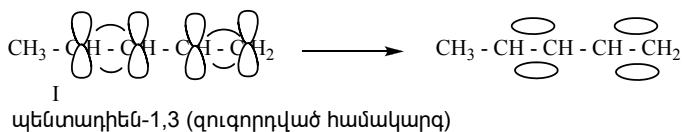


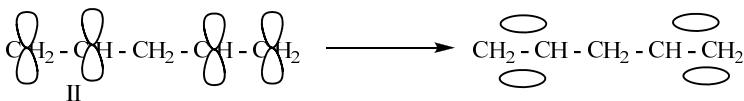
C-H կապի երկարությունն ացտիլենում կազմում է 1,06 $\text{\AA}$, այսինքն՝ ավելի փոքր է, քան էթիլենում ($l_{\text{C-H}}=1,086 \text{ \AA}$): sp -հիբրիդային օրբիտալում s -օրբիտալի ավելի մեծ չափաբաժնի (համեմատած sp^2 և sp^3 -օրբիտալների հետ) հետևանքով sp -հիբրիդացած ածխածինն առաջացնում է ավելի կարճ կապեր, քան sp^2 -հիբրիդացվածը ($l_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1,2 \text{ \AA}$): Ացտիլենում C-H կապի դիսոցման էներգիան անհայտ է, բայց, հավանաբար, այն ավելի մեծ է, քան էթիլենում: Տվյալ դեպքում sp -հիբրիդացումը, որը դժվարացնում է C-H կապի **հոմոլիտիկ** խզումը՝ ռադիկալների առաջացումով, միևնույն ժամանակ հեշտացնում է այդ կապի **հետերոլիտիկ** խզումը՝ իոնների առաջացմամբ:



Էլեկտրոնային տեղաշարժերը զուգորդված դիենային և պոլիենային համակարգերում

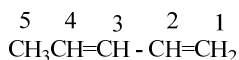
Երկու և ավելի զուգորդված կրկնակի կապեր պարունակող համակարգերում կատարվում են էլեկտրոնային տեղաշարժեր: Օրինակ՝



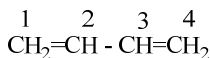
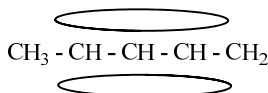


պենտադիեն-1,4 (իզոլացված համակարգ)

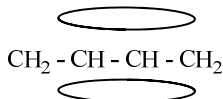
Պենտադիեն-1,3-ն **ավելի կայուն է**, քան պենտադիեն-1,4-ը: Դա արտահայտվում է առաջին միացության **այրման** և **հիդրման** ավելի փոքր ջերմություններով՝ համեմատած երկրորդ միացության հետ: Եթե երկրորդում (II) առկա են երկու լոկալացված π -կապեր, ապա առաջինում (I) չկապող մոլեկուլային օրբիտալն ընդգրկում է չորս ածխածնի ատոմները, ինչպես բութադիեն-1,3-ի դեպքում:



պենտադիեն-1,3



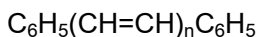
բութադիեն-1,3



Ձուգորդված համակարգերում այդ տեսակի դելոկալացման (ապատեղայնացման) արդյունք է **C^2-C^3 կապի շուրջն ազատ պտույտի արգելակումը**, քանի որ բոլոր չորս ատոմական p -օրբիտալները առավելագույն վրածածկ ապահովելու համար պետք է միմյանց նկատմամբ լինեն զուգահեռ: Իրականում գոյություն ունի այդպիսի արգելակում, ինչի մասին վկայում է որոշակի կոնֆորմացիաների գոյությունն այդ միացություններում: Ցույց է տրվել, որ C^2-C^3 կապը բութադիենում համեմատաբար ավելի կարճ է ($1,47 \text{ \AA}$), քան սովորական պարզ $\text{C}-\text{C}$ կապը ($1,54 \text{ \AA}$), սակայն ոչ այնքան կարճ, ինչը կարելի էր սպասել, եթե դելոկալացումն իրականում մեծ ներդրում ունենար: Հավանաբար C^2-C^3 ատոմների p -օրբիտալների վրածածկը պակաս արդյունավետ է, քան նրանց վրածածկը համապատասխանաբար C^1 և C^4 ատոմների p -օրբի-

տալների հետ: C^2-C^3 կապի դիտարկվող կարճացումը կարող է պայմանավորված լինել պարզապես այդ երկու ատոմների հիբրիդացման վիճակով (sp^2): Այսպիսով՝ զուգորդված դիենների կայունացումը (համեմատած նրանց իզոմեր իզոլացված կրկնակի $C=C$ կապերով դիենների հետ) չի կարելի վերագրել պարզապես դելոկալացմանը. կարևոր դեր են խաղում նաև ածխածնի ատոմների հիբրիդային վիճակը և նրանց միջև կապերի կայունությունը:

Առավել էական ազդեցություն ունի դելոկալացումը դիենների և ընդհանրապես պոլիենների **գրգռված** վիճակների դեպքում: Դա բերում է այդ վիճակների էներգետիկ մակարդակի նվազեցմանը, ինչի արդյունքում զուգորդված մոլեկուլների հիմնական և գրգռված վիճակների էներգետիկ մակարդակների միջև տարբերությունը նվազում է: Ընդ որում՝ զուգորդվածության մեծացմանը զուգընթաց էներգիաների միջև այդ տարբերությունները խիստ աճում են: Դա նշանակում է, որ **զուգորդման մեծացմանը զուգընթաց էներգիայի քանակը, որը անհրաժեշտ է տվյալ մոլեկուլը հիմնական վիճակից գրգռված վիճակի անցնելու համար, փոքրանում է**, այսինքն՝ ճառագայթման լույսի ալիքի երկարությունն աճում է: Այսպես՝ սովորական պարզ դիենները կլանում են ՌԻՄ-մարզում, սակայն զուգորդվածության մեծացմանը զուգընթաց կլանման տիրույթը քիչ-քիչ շեղվում է դեպի երկարալիք մարզ, և այդ միացությունները **դառնում են գունավոր**, օրինակ՝ α,ω -դիֆենիլպոլիենների մոտ.



$n=1$

$n=2-4$

$n=5$

$n=8$

գույնը

չկա

դեղին

նարնջագույն

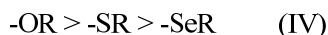
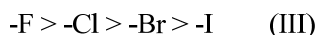
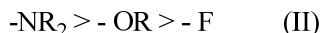
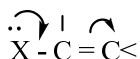
կարմիր

Մեզոներ և էլեկտրոներ էֆեկտներ (π, π - և ρ, π -զուգորդումներ)

Մեզոներ էֆեկտը էլեկտրոնների վերաբաշխման արդյունք է, որը տեղի է ունենում չհագեցած և հատկապես զուգորդված համակարգերում π -օրբիտալների մասնակցությամբ: Այն ուղեկցվում է մեկ կամ մի քանի էլեկտրոնային զույգերի լրիվ անցումով մի ատոմի օկտետից մյուս ատոմի օկտետը՝ առանց մոլեկուլի տրոհման, որը հանգեցնում է ազատ լիցքերի առաջացման ատոմների վրա և պատկերվում է կոր սլաքով:



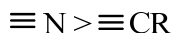
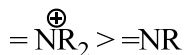
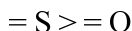
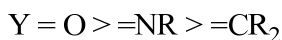
Ի տարբերություն ինդուկցիոն էֆեկտի (I)՝ մեզոներ էֆեկտը (M) կարող է առանց մարման փոխանցվել զուգորդման շղթայով: Էլեկտրոնների աղբյուր կարող են հանդիսանալ ինչպես բազմակի կապերը (π, π -զուգորդում), այնպես էլ չբաժանված էլեկտրոնային զույգերով ատոմները (ρ, π -զուգորդում): Բերված շարքերում այդ զուգորդումը ձախից աջ թուլանում է:



(X- էլեկտրոնոդոնոր խումբ)

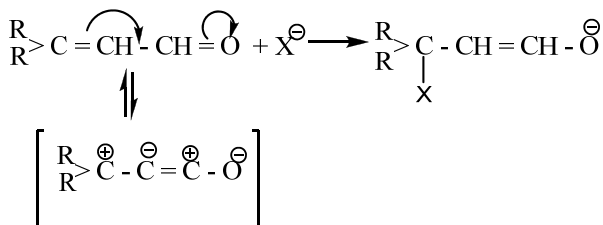
Որքան մեծ է X ատոմի էլեկտրաբացասականությունը, այնքան դժվար է այն տրամադրում էլեկտրոններ (I և II շարքերը): Իսկ III և IV շարքերի տվյալները բացատրվում են այսպես. փոքր պարբերությունների ատոմների p-օրբիտալներն ավելի հարմար են ածխածնի p-օրբիտալի հետ վրածածկվելու համար, քանի որ ինչքան մոտ է X ատոմի p-օրբիտալի չափը ածխածնի հիբրիդացված օրբիտալին, այնքան վրածածկի մակերեսը մեծ կլինի:

Համակարգում Y էլեկտրոնոակցեպտոր ատոմի առկայության դեպքում շարքերը հետևյալն են.



(Y- էլեկտրոնոակցեպտոր խումբ)

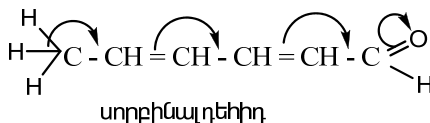
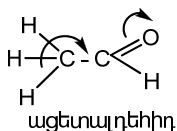
Էլեկտրոններ էֆեկտը (E) կարող է ի հայտ գալ միայն այն ժամանակ, երբ այն նպաստում է ռեակցիայի ընթանալուն: Այսպես՝ էլեկտրոններ շեղումը նպաստում է α, β -չհագեցած ալդեհիդներին անիոն ($\text{X}^\ominus$) միանալիս:



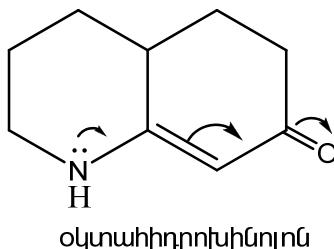
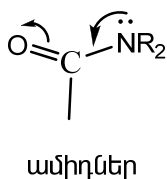
Իսկ եթե կատիոն հարձակվի, ապա E-էֆեկտը չի արտահայտվի:

էլեկտրոմեր էֆեկտը, որը բնորոշ է մոլեկուլին իր հանգստի (ստատիկ) վիճակում, կոչվում է մեզոմեր էֆեկտ (M):

E-էֆեկտը բացատրում է ատոմական խմբերի ազդեցության փոխանցման մեխանիզմը մեծ հեռավորությունների վրա զուգորդված կապերի շղթայով: Ացետալդեհիդի մոլեկուլում CH_3 խմբի ջրածինները $>\text{C}=\text{O}$ կարբոնիլի ազդեցությամբ դառնում են շարժունակ: Նույն այդ հատկությունը պահպանվում է նաև սորբինալդեհիդի մոտ, քանի որ այստեղ առկա է էլեկտրոմեր տեղաշարժը (տես՝ վինիլոգիա):



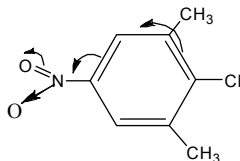
Հիմնայնության նվազումը կարբոնաթթուների ամիդների մոտ պայմանավորված է մեզոմեր շեղմամբ, քանի որ ամիդային ազոտի ազատ էլեկտրոնային զույգը շեղված է դեպի թթվածնի կողմը՝ ի հաշիվ թթվածնի ատոմի -E-էֆեկտի: Այդ էֆեկտը կարող է փոխանցվել նաև զուգորդված համակարգով: Օրինակ՝ օկտաիդրոխինոլոնը էլեկտրոնային շեղման հետևանքով զրկված է և՛ կետոնային, և՛ ամինային հատկություններից և իր վարքով հիշեցնում է թթվի ամիդ:



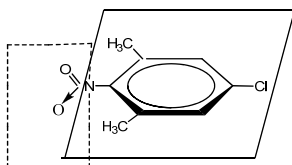
Տարածական գործոնի դերը: Ջուգորդման համար կարևոր դեր է խաղում տարածական գործոնը: Այն դեպքում, երբ π - և

ρ-էլեկտրոնների օրբիտալների առանցքները զուգահեռ են, առաջանում է էլեկտրոնային ամպերի առավելագույն վրաժառկման հնարավորություն: Զուգորդումը պահանջում է **կոպլանարություն**, այսինքն՝ մոլեկուլի զուգորդվող մասերի՝ մեկ հարթության մեջ գտնվելը:

Հայտնի է, որ հալոգենի ատոմը **քլորբենզոլում** բավականաչափ իներտ է և դժվարությամբ է տեղակալվում այլ էլեկտրոնոդոնոր խմբերով: Նույնը վերաբերում է և **քսիլոլին**: Սակայն հալոգենի նկատմամբ *պարա*-դիրքում նիտրոխմբի ներմուծումը դարձնում է հալոգենը շարժունակ, քանի որ այս դեպքում հնարավոր է E-էֆեկտի փոխանցումը նիտրոխմբից դեպի *պարա*-դիրքում գտնվող ածխածնի ատոմը, որի արդյունքում այդ ատոմի վրա դրական լիցքը մեծանում է, ինչն այդ ածխածնի ատոմը մատչելի է դարձնում նուկլեոֆիլ հարձակման համար:

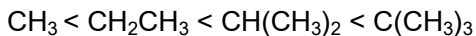


Եթե մոլեկուլում փոխվում է մեթիլ խմբերի դասավորությունը, ապա **մոլեկուլի կոպլանարության խախտման հետևանքով զուգորդման էֆեկտը վերանում է, և հալոգենի ատոմը վերստին դառնում է իներտ**: Առաջին դեպքում նիտրո-խումբը գտնվում է միևնույն հարթության մեջ բենզոլային օղակի հետ, իսկ երկրորդ դեպքում նիտրո-խմբի նկատմամբ *օրթո*-դիրքերում գտնվող մեթիլ տեղակալիչների ազդեցությամբ այն պտտվում է օղակի հարթությանն ուղղահայաց հարթության մեջ (օրթո-էֆեկտ), ինչը խախտում է նիտրո-խմբի և բենզոլային օղակի π-էլեկտրոնային ամպերի առանցքների զուգահեռությունը:



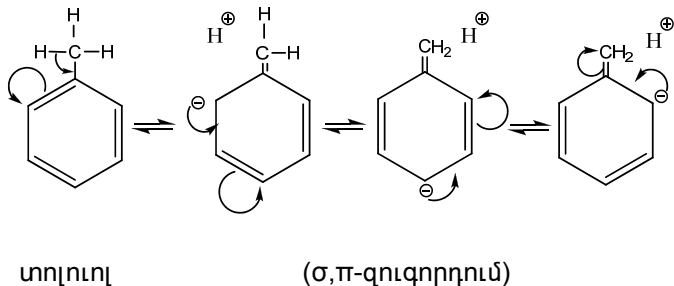
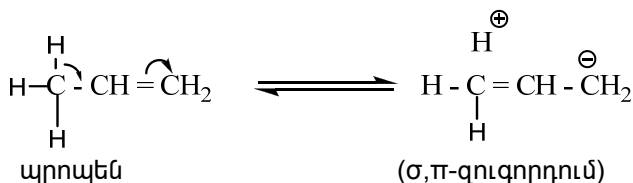
Գերզուգորդում (հիպերկոնյուգացիա)

Հագեցած համակարգերում ալկիլ խմբերի ինդուկցիոն էֆեկտը (+I էֆեկտ) աճում է ըստ հետևյալ շարքի՝



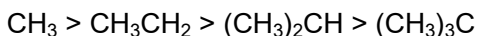
մեթիլ էթիլ իզոպրոպիլ երր-բուրիլ

Սակայն եթե ալկիլ խմբերը կապված են չհագեցած համակարգի հետ (օրինակ՝ կրկնակի կապի կամ բենզոլային օղակի), ապա այդ շարքը խախտվում է և որոշ զուգորդված համակարգերի դեպքում կարող է նույնիսկ փոխվել հակառակ շարքի: Հետևաբար այդ դեպքում գործում է ինդուկցիոն մեխանիզմից տարբեր մի մեխանիզմ: Այդ երևույթը հաջողվել է բացատրել՝ ընդլայնելով զուգորդման կամ մեզոմեր էֆեկտի հասկացությունները և ենթադրելով, որ էլեկտրոնների դեղնակալացումը կարող է տեղի ունենալ հետևյալ կերպ.

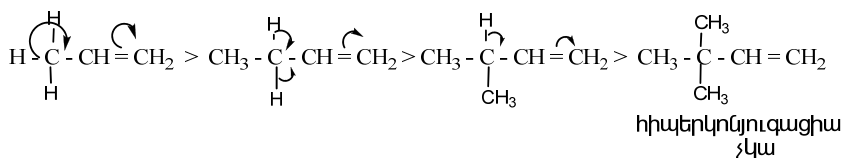


Այս էֆեկտը ստացել է **գերզուգորդում** (հիպերկոնյուգացիա, σ, π -զուգորդում) անվանումը, որի օգնությամբ հաջողվել է բացատրել նախկինում մի շարք անհասկանալի երևույթներ:

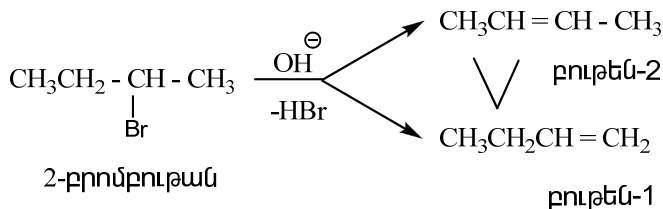
Ալկիլ տեղակալիչների՝ ըստ իրենց սպասված էլեկտրոնոդոնոր հատկություններին հակառակ շարքով դասավորվելու պատճառը կայանում է նրանում, որ հիպերկոնյուգացիայի էֆեկտը կախված է չհագեցած համակարգում **α -ածխածնի ատոմի մոտ ջրածնի ատոմների առկայությունից**: Այստեղից երևում է, որ հիպերկոնյուգացիայի առավելագույն էֆեկտը դիտվում է CH_3 -խմբի դեպքում և բացակայում է երրորդային բութիլում:



(էլեկտրոնոդոնորության նվազման շարք, գործում է այն համակարգերում, որոնցում ալկիլ խումբը զուգորդված է $\text{C}=\text{C}$ կապի հետ)

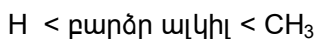


Հիպերկոնյուգացիայով է բացատրվում նաև այն երևույթը, երբ պոկման ռեակցիաների արդյունքում գերակշռում են **ոչ թե ծայրային կրկնակի կապով, այլ առավել շատ տեղակալված ալկենները**:

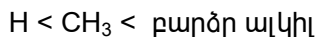


Օլեֆինների, ինչպես և արոմատիկ միացությունների հարաբերական կայունությունը հետազոտվել է նրանց **հիդրման ջերմությունների** որոշմամբ: Մի շարք մոնօլեֆինների հիդրման ջերմու-

թյունների համար բնութագրական է հետևյալ յուրահատկությունը. հիդրելիս անջատված ջերմության քանակը ցույց է տալիս, որ **ալկիլ տեղակալված էթիլեններն ունեն էներգիայի ավելի քիչ պաշար, քան էթիլենը**, չնայած թվում է, թե CH_3 -խմբի $+\text{I}$ էֆեկտի ազդեցությամբ պետք է լինի հակառակ արդյունքը՝ կրկնակի կապն այնքան ավելի հեշտ պետք է ընդունի էլեկտրոնները, որքան փոքր է նրա էլեկտրոնային խտությունը: Նորից առաջ է գալիս հակասություն: Հիդրման վերաբերյալ փորձնական տվյալները համապատասխանում են ալկիլ տեղակալիչների էլեկտրոնոդոնորության հետևյալ շարքին՝

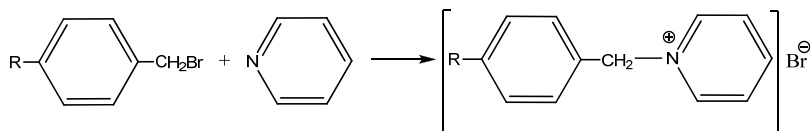


այն ժամանակ, երբ տեղակալիչների $+\text{I}$ էֆեկտն աճում է ըստ ներքոնշյալ շարքի՝



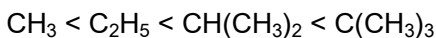
Ինդուկցիոն էֆեկտների շարքը խախտվում է նաև այլ քիմիական ռեակցիաների տվյալները համադրելիս: Օրինակ՝ դա ակնհայտ երևում է բացարձակ ացետոնում պիրիդինի հետ **ս-ալկիլբենզիլբրոմիդների փոխազդեցությունը, ինչպես նաև ս-ալկիլբենզիլբրիլբրիդների հիդրոլիզն** ուսումնասիրելիս:

Տեղակալված բենզիլբրոմիդներով պիրիդինի կվատերնիզացիայի (չորրորդայնացման) ռեակցիան ուսումնասիրել են *Բեյկերը* և *Նատանը*:



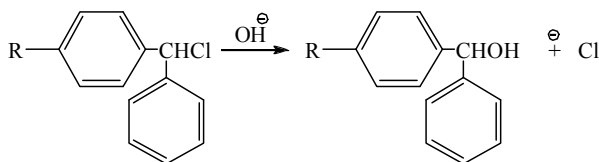
Ռեակցիայի արագությունը կախված է C-Br կապի բևեռացման աստիճանից՝ որքան հեշտ է պոկվում բրոմի ատոմը, այնքան

արագ է ընթանում ռեակցիան: Արդեն ասվել է, որ ալկիլ խմբերի ցուցաբերած +I էֆեկտն աճում է ըստ հետևյալ շարքի.



Քանի որ ալկիլ խմբերի ցուցաբերած +I էֆեկտը նպաստում է բրոմի անիոնի պոկմանը, ապա ռեակցիայի արագությունը պետք է աճի բերված շարքում +I էֆեկտի փոփոխմանը զուգընթաց: Սակայն ըստ փորձնական տվյալների՝ ստացվում է **հակառակ** կախվածությունը:

Այդ փաստը միակը չէ: Ուսումնասիրվել է նաև հետևյալ ռեակցիան.



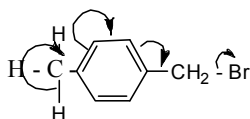
Քանի որ քլորը պոկվում է անիոնի ձևով, ապա R-ալկիլ տեղակալիչների վերը նշված շարքի համար պետք է դիտվեր պոկման արագության աճ: Սակայն ռեակցիայի արագությունը փոխվում է հետևյալ կերպ.

R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	իզո- C ₃ H ₇	երր- C ₄ H ₉
հարաբեր. արագություն	1	29,6	22,2	16,3	12,7

Այս էֆեկտը ստացել է **Նատան-Քեյկերի էֆեկտ** անվանումը, իսկ նրա տեսական բացատրությունը տվել են *Կոուլսոնը* և *Մալիկենը*:

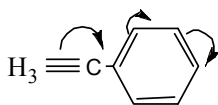
Ամենացածր էներգետիկ մակարդակում CH₃-խմբի էլեկտրոններն առաջացնում են σ-կապեր: Սակայն համակարգում կան ավել-

լի բարձր էներգիայով չգբաղեցված օրբիտալներ, որոնցում էլեկտրոնների բաշխումը նման է ρ -օրբիտալային վիճակին: Եթե CH_3 -խմբում հայտնվում է այդպիսի գրգռված ρ -էլեկտրոն, ապա այն կարող է զուգորդման մեջ մտնել բենզոլի օղակի կամ $\text{C}=\text{C}$ կապի π -էլեկտրոնների հետ, ինչը նվազեցնում է մոլեկուլի ընդհանուր էներգիան: Եթե այդ էներգիայի նվազումը գերազանցում է էլեկտրոնների գրգռման համար ծախսված էներգիան, ապա ստացվում է էներգիայի որոշ շահում:



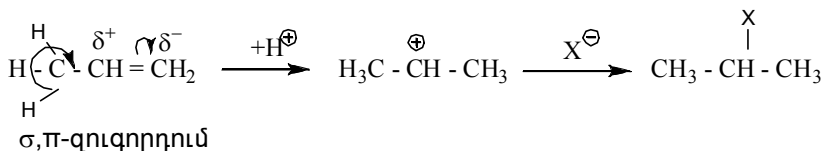
σ, π -զուգորդում

Քանի որ $\text{C}-\text{H}$ կապերի էլեկտրոնները գրգռվելով անցնում են ρ -օրբիտալ, ձևականորեն CH_3 -խումբը կարելի է դիտարկել որպես ացետիլենային կապ $\text{H}_3\text{C}-$ և նշված զուգորդումը դիտել որպես կվազի π, π -զուգորդում:

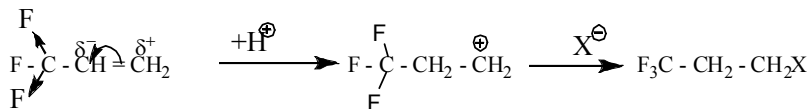


Հիպերկոնյուգացիան բացատրում է նաև մի շարք ռեակցիաների ընթացքը.

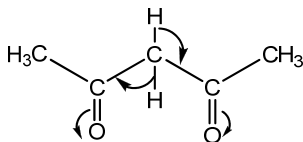
ա) Միացումն ըստ Մարկովնիկովի կանոնի՝



Սակայն այլ է պատկերը տրիֆտորմեթիլենի մոտ՝

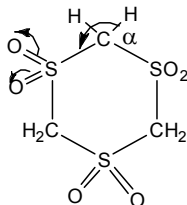


բ) Ացետիլացետոնում α -ջրածինների շարժունակությունը՝



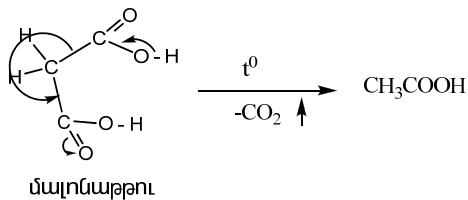
σ, π -գուգորդում

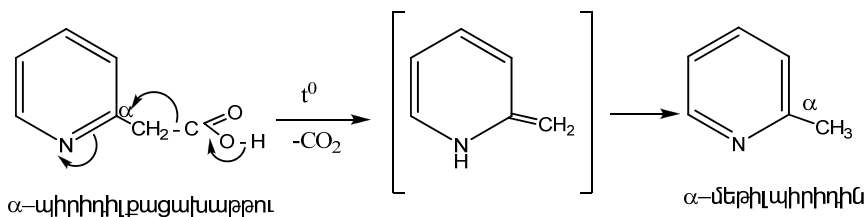
գ) Տրիմեթիլենտրիսուլֆոնում CH_2 -խմբերում α -ջրածինների շարժունակությունը՝



տրիմեթիլենտրիսուլֆոն

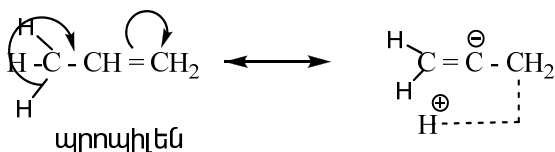
դ) Դեկարբոքսիլումը հեշտ է ընթանում մալոնաթթվում և մի շարք այլ միացություններում՝





Այսպիսով՝ միշտ է, որ մոլեկուլում ատոմների σ -կապերը խիստ լուրջալացված են, որոշ համակարգերում դրանք զուգորդված են π -կապերի հետ:

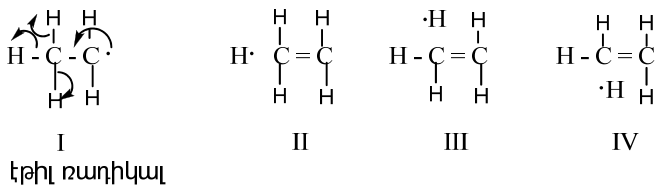
Գերզուգորդման քննարկված դեպքերը հանդիսանում են **գերզուգորդում կապի «զոհաբերությամբ»**, քանի որ մեզոմեր կառուցվածքային բանաձևերում մեկ կապ պակաս է, օրինակ՝ պրոպիլենում.



Գոյություն ունի գերզուգորդման մեկ այլ տեսակ ևս, որը հանդիպում է **ազատ ռադիկալների** կամ **կարբկատիոնների** համեմատական կայունությունը քննարկելիս: Գերզուգորդումն այս դեպքում չի ուղեկցվում **կապի «զոհաբերությամբ»** և կոչվում է **իզովալենտային գերզուգորդում**:

Երրորդային, երկրորդային և առաջնային ալկիլ ռադիկալների համեմատական կայունությունը բացատրվում է կենտ (չզույգված) էլեկտրոնների դելոկալացմամբ՝ կենտ էլեկտրոնների կողմից զբաղեցված p -օրբիտալների և ալկիլ խմբի σ -օրբիտալների վրածածկման արդյունքում: Այդ վրածածկման արդյունքում երեք էլեկտրոններ՝ չզույգված էլեկտրոնը և $\text{C}-\text{H}$ կապի էլեկտրոնային զույգը, օգնում են ինչ-որ չափով միասին պահել երեք միջուկ՝ երկու ատոմ

ածխածին և մեկ ատոմ ջրածին: Սա նշանակում է, որ, օրինակ, էթիլ ռադիկալը սովորական (I) և երեք լրացուցիչ (II, III, IV) կառուցվածքների հիբրիդ է: II, III և IV կառուցվածքներում կապը միացնում է ածխածնի երկու ատոմները, իսկ չզույգված էլեկտրոնը պահում է ջրածնի ատոմը:



II, III և IV կառուցվածքային բանաձևերն առաջին հայացքից տարօրինակ են թվում, սակայն միասին նրանք նշանակում են, որ C—H կապը մի փոքր ավելի կարճ է պարզ կապից, և որ չզույգված էլեկտրոնն ինչ-որ չափով բաշխված է ջրածնի ատոմների միջև:

Եթե այս մոտեցումը կիրառենք **հգո-պրոպիլ** ռադիկալի համար, ապա երեք կառուցվածքների փոխարեն այստեղ հնարավոր են **վեցը**: Մասնակցող կառուցվածքների մեծ քանակը ցույց է տալիս չզույգված էլեկտրոնի ավելի ուժեղ դելոկալացումը: Դրան համապատասխան գտնվել է, որ **հգո-պրոպիլ-ջրածին** կապի դիսոցման էներգիան կազմում է ընդամենը 94 կկալ:

Երր-բութիլ ռադիկալի համար հնարավոր են այդպիսի **ինը** կառուցվածքներ, և դիսոցման էներգիան հավասար է 91 կկալ:

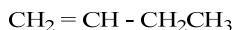
Այսպիսով՝ **ալկիլ ռադիկալների (երրորդային, երկրորդային, առաջնային) համեմատական կայունությունը որոշվում է գերզուգորդմամբ, որի արդյունքում չզուգորդված էլեկտրոնը բաշխվում է ջրածնի ատոմների միջև**: Յուրաքանչյուր դեպքում դելոկալացումը տեղի է ունենում չզույգված էլեկտրոն պարունակող ρ -օրբիտալի վրածածկմամբ C—H σ -կապի օրբիտալի հետ:

Դասախոսություն 2

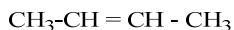
Թեմաներ՝ Երկրաչափական իզոմերիա՝ *ցիս-տրանս* և *E-Z*
Իզոմեր ակեննների համեմատական կայունությունը
Պոկման (էլիմինացման) ռեակցիաների դասակարգումը՝
 α -, β -, γ - և E2, E1, E1cB, Ei (ցիս)-ռեակցիաներ

Ցիս-տրանս կամ E-Z իզոմերիա

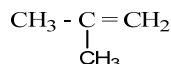
Ցիս-տրանս կամ E-Z իզոմերիաները դիաստերեոմերիայի մասնավոր դեպքերն են։ Դիտարկենք C_4H_8 ընդհանուր բանաձևն ունեցող հետևյալ միացությունները՝ բութեն-1-ը, բութեն-2-ը և իզոբութիլենը.



բութեն-1

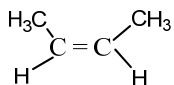


բութեն-2

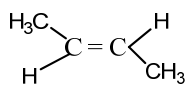


իզոբութիլեն

Սրանցից միայն բութեն-2-ը կարող է հանդես գալ *ցիս*- և *տրանս*-իզոմերների ձևով.



ցիս-բութեն-2

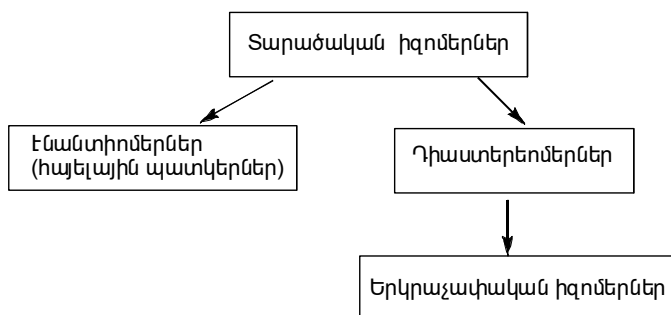


տրանս-բութեն-2

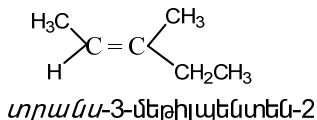
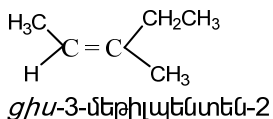
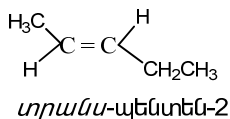
Քանի որ իզոմեր *ցիս*- և *տրանս*-բութեն-2-ները միմյանցից տարբերվում են միայն ատոմների դասավորվածությամբ տարածության մեջ, բայց երկու իզոմերներում էլ ատոմները նույն կարգով են միացած միմյանց հետ, ապա նրանք պատկանում են միացությունների մի ընդհանուր դասի և կոչվում են **տ ա ր ա ծ ա կ ա ն ի զ ո մ ե ր ն (ս տ ե ր ե ո ի զ ո մ ե ր ն ե ր)**։ Սակայն սրանք չեն

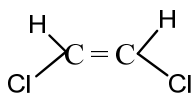
հանդիսանում հայելային պատկերներ, հետևաբար էնանտիոմերներ չեն:

- Տարածական իզոմերները, որոնք չեն հանդիսանում հայելային պատկերներ, կոչվում են դիաստերոմերներ:
- Այն դիաստերոմերները, որոնք առաջանում են $C=C$ կրկնակի կապի շուրջը դժվարացված պտույտի արդյունքում, կոչվում են երկրաչափական իզոմերներ:

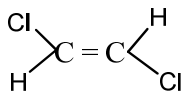


Օրինակներ՝

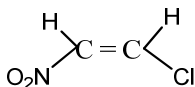




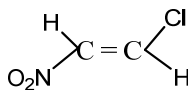
ցիս-1,2-դիքլորէթէն



տրանս-1,2-դիքլորէթէն



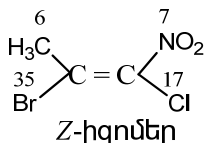
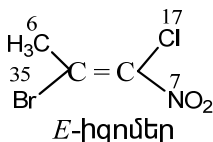
ցիս-1-քլոր-2-նիտրոէթէն



տրանս-1-քլոր-2-նիտրոէթէն

Եթէ $C=C$ կրկնակի կապի մոտ կան **չորս տարբեր տեղակալիչներ**, ապա օգտագործում են երկրաչափական իզոմերների նշան **E, Z-համակարգը**:

Օրինակ՝

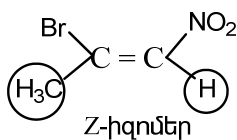
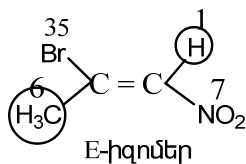


E-Z-համակարգի կանոնները.

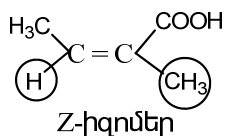
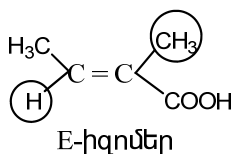
1. Օգտագործելով *Կան-Ինգոլդ-Պրելոգի* կանոնը՝ սկզբում որոշում են $C=C$ կրկնակի կապի հետ կապված չորս տեղակալիչների համեմատական ավագությունը և համարակալում են ըստ ավագության:
2. Եթէ երկու առավել ավագ խմբերը գտնվում են π -կապի հարթության միևնույն կողմում, ապա տեղակալիչների կոնֆիգուրացիան (տարածական դասավորվածությունը) նշանակում են **Z** (*zusammen* - միասին (գերմ.)): Իսկ եթէ այդ խմբերը գտնվում են π -կապի հարթության տարբեր կողմերում, ապա կոնֆիգուրացիան նշանակում են **E** նշանով (*entgegen* - դեմ դիմաց (գերմ.)):

Օրինակներ՝

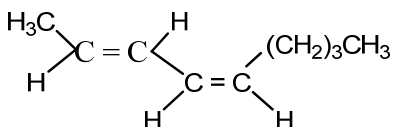
ա) 2-բրոմ-1-նիտրոպրոպեն



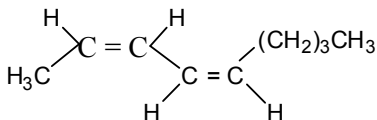
բ) 2-մեթիլ-2-քուլենաթթու



գ)



(E, Z)-2,4-նոնադիեն (կամ տրանս-ցիս-2,4-նոնադիեն)



(Z, Z)-2,4-նոնադիեն (կամ ցիս-ցիս-2,4-նոնադիեն)

Մեկ զույգ դիաստերեոմերները միմյանցից տարբերվում են իրենց ֆիզիկական հատկություններով. տարբեր են հալման և

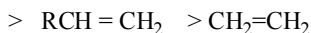
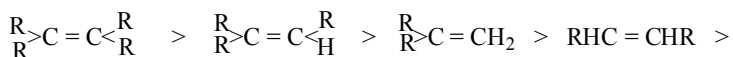
եռման ջերմաստիճանները, բեկման ցուցիչները, լուծելիությունները, խտությունները և այլն: Եռման ջերմաստիճանների և լուծելիությունների տարբերության հետևանքով դրանց կարելի է բաժանել ֆրակցիոն (կոտորակային) թորմամբ կամ ֆրակցիոն բյուրեղացմամբ: Դիաստերեոմերների մոլեկուլները տարբեր են իրենց ձևով և բևեռայնությամբ (պոլյարությամբ), ուստի դրանք տարբեր ձևերով են ադսորբվում, և դրանց կարելի է բաժանել նաև քրոմատագրության եղանակով:

Մեկ զույգ դիաստերեոմերներն ունեն **նման քիմիական հատկություններ**, քանի որ պատկանում են միևնույն դասին: Սակայն դրանց քիմիական հատկությունները լիովին նման (իդենտիկ) չեն, քանի որ իդենտիկ չեն դիաստերեոմերների կառուցվածքները. տվյալ ռեագենտի հետ դրանք փոխազդում են տարբեր արագություններով:

Իզոմեր ալկենների համեմատական կայունությունը

Ալկենների կայունությունն աճում է ըստ կրկնակի կապի ալկիլման աստիճանի աճման:

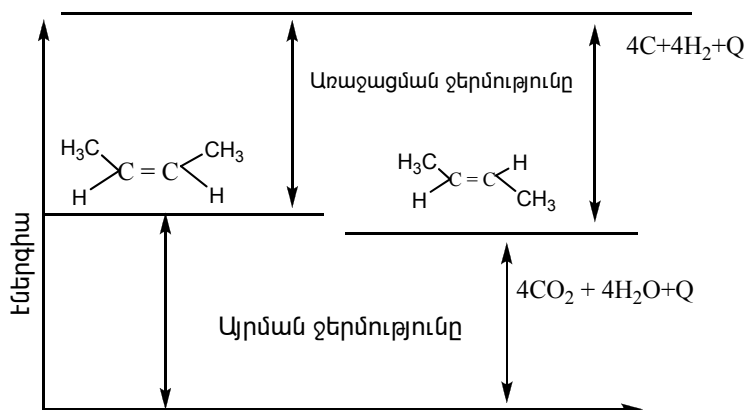
Ալկենների կայունության նվազման սանդղակ:



Իսկ ի՞նչ կարելի է ասել երկրաչափական իզոմերների, օրինակ՝ *ցիս*- և *տրանս*-2-բութենների (կրկնակի կապի տեղակալման աստիճանը նույնն է) համեմատական կայունության մասին: Այդպիսի իզոմերների կայունության քանակական գնահատականը կա-

րող է ստացվել ալկենների այրման և հիդրման ջերմությունների հիման վրա:

Այրման ջերմությունները: Ցիս- և տրանս-2-բութենները դիս-ստերեոմերներ են, տարբերվում են իրենց քիմիական և ֆիզիկական հատկություններով, ինչպես նաև հիմնական վիճակի էներգիայով: Դրանց համեմատական կայունության որոշման եղանակներից մեկը դրանց խորը օքսիդացումն է՝ այրումը մինչև CO_2 և H_2O , ընդ որում՝ ավելի կայուն ալկենը պետք է ունենա ավելի փոքր այրման ջերմություն:



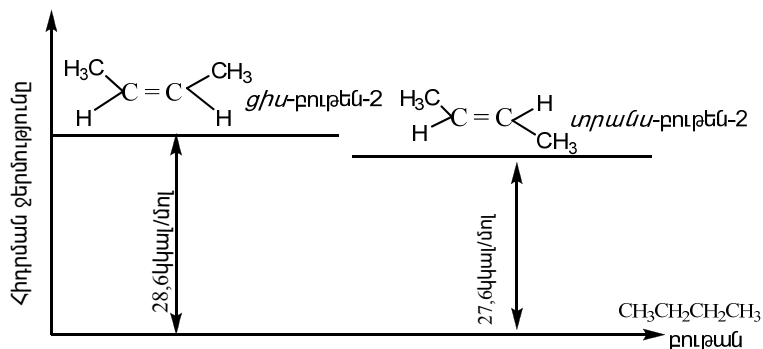
Ցիս-2-բութենի այրման ջերմությունը կազմում է 647,81 կկալ/մոլ, իսկ տրանս-իզոմերի համար այն հավասար է 646,81 կկալ/մոլ-ի: Չնայած այս արժեքները շատ մոտ են, սակայն տրանս-իզոմերն ավելի կայուն է ~ 1 կկալ/մոլ-ով:

Հիդրման ջերմությունները: Ալկենների համեմատական կայունության որոշման ավելի հարմար եղանակ է դրանց հիդրման ջերմությունների չափումը, այսինքն՝ այն ջերմության, որն անջատվում է 1 մոլ ալկենը մինչև համապատասխան ալկան հիդրելիս: Այս եղանակը որոշակի առավելություններ ունի այրման ջերմությունների որոշման հետ համեմատած, քանի որ վերջին դեպքում

անհրաժեշտ է չափել այրման ջերմությունների մեծ արժեքների չափազանց փոքր տարբերությունները:

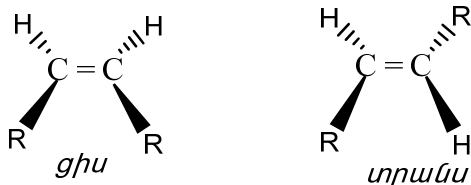


Ալկենների համեմատական կայունությունն ըստ իրենց հիդրման ջերմությունների որոշելիս հարկ չկա իմանալու այդ հիդրման մեխանիզմը: Միակ անհրաժեշտ պայմանն այն է, որպեսզի երկու ալկեններն էլ հիդրվելիս առաջացնեն միևնույն ալկանը: Հավասար պայմաններում երկու ալկենների հիդրման ջերմությունների տարբերությունը հանդիսանում է այդ ալկենների էներգետիկ վիճակների տարբերությունը:

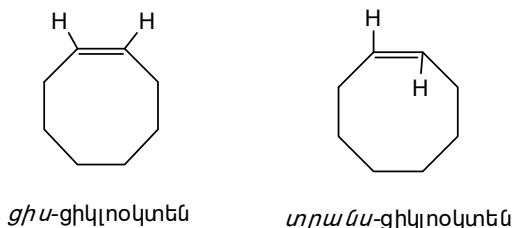


Հիդրման ջերմությունների տվյալները հաստատում են *տրանս*-2-բութենի ալելի մեծ կայունությունը՝ համեմատած *ցիս*-2-բութենի հետ, և ալելին՝ ցույց են տալիս, որ այստեղ մենք գործ ունենք արժեքների փոքր տարբերության հետ հիդրման ջերմությունների համեմատաբար փոքր մեծությունների դեպքում, ինչն ապահովում է ստացված արդյունքների էլ ալելի մեծ հավաստիությունը: Բացառությամբ մի քանի դեպքերի՝ հիմնականում *տրանս*-ալկեններն ալելի կայուն են, քան համապատասխան *ցիս*-իզոմերները: Այս

փաստը բացատրվում է *ցիս*-ալկեններում անբարենպաստ տարածական փոխազդեցություններով, մասնավորապես միջուկների էլեկտրաստատիկ վանողությամբ:



Այս ընդհանուր վիճակից բացառություն է կազմում ցիկլոալկենների մի փոքր խումբ, որոնց համար հայտնի են միայն *ցիս*-իզոմերները: **Ցիկլոսկտենն** ամենափոքր ցիկլոալկենն է, որը կարող է գոյություն ունենալ *ցիս*- և *տրանս*-ձևերով, ընդ որում՝ **դրա տրանս-իզոմերը զգալիորեն ավելի քիչ կայուն է, քան ցիս-իզոմերը** (դրանց հիդրման ջերմությունների տարբերությունը կազմում է մոտավորապես 10 կկալ/մոլ):



Պոկման (էլիմինացման) ռեակցիաների դասակարգումը

Չհազեցած միացությունների ստացման հիմնական եղանակներից են պոկման ռեակցիաները: Պոկման (էլիմինացման, E - elimination) ռեակցիաների առավել բնութագրական յուրահատկությունը կայանում է նրանում, որ սուբստրատից պոկվում է երկու մասնիկ, և արդյունքում առաջանում են ձևափոխված (մոդիֆիկացված)

սուբստրատ (ածխածնային նույն կմախքով) և երկու ավելի փոքր մասնիկներ՝ պոկվող խմբեր կամ ատոմներ: Այդ մասնիկներից մեկը հանդիսանում է **«հեռացող խումբը»**: Պոկման ռեակցիայի արդյունքում ձևափոխված սուբստրատում սովորաբար առաջանում է σ -կամ π -կապ:

Սուբստրատ $\rightarrow$ ձևափոխված սուբստրատ + I մասնիկ + II մասնիկ

Գոյություն ունի պոկման ռեակցիաների դասակարգման երկու մոտեցում:

- Առաջին մոտեցումը հիմնված է ելային միացության մեջ հեռացող խմբերի **փոխադարձ դասավորվածության** վրա (α -, β -, γ - և այլ պոկումներ):
- Երկրորդ մոտեցումը հիմնված է այդ խմբերի **պոկման մեխանիզմի** վրա և կախված է դրանց փոխադարձ դասավորվածությունից: Դրանք են E1, E2, E1cB, և E_i (ցիս) մեխանիզմներով ընթացող ռեակցիաները:

Դասակարգման առաջին եղանակի դեպքում տիպիկ հեռացող խումբ (օրինակ՝ Cl) կրող ածխածնի ատոմը նշանակվում է α -ով (C_α), իսկ ածխածնի այն ատոմը, որը կրում է ոչ տիպիկ հեռացող խումբ (օրինակ՝ H), նշանակվում է հաջորդաբար ($\beta, \gamma, \delta, \dots$)՝ սկսած C_α -ից:

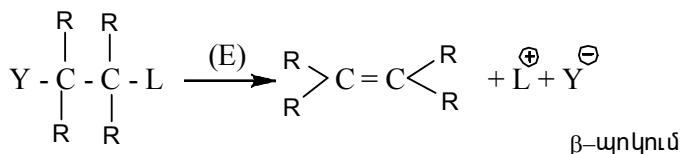
Եթե կան երկու տիպիկ հեռացող խմբեր (օրինակ՝ երկու Cl), ապա C_α նշանակումը կամայական է: Կարելի է համարել, որ պոկման ռեակցիաներն իրականանում են C_α և C_α , C_α և C_β , C_α և C_γ և այլն ատոմներից: Պարզության համար ռեակցիաները դասակարգում են ըստ ավագ տառի և այդ կանոնի համաձայն՝ նշված ռեակցիաներն անվանում են համապատասխանաբար α -, β - և γ -պոկման ռեակցիաներ:

Եթե երկու պոկվող մասնիկները կապված են ածխածնի միևնույն ատոմի հետ, ապա այդպիսի պրոցեսը կոչվում է **α -պոկում (էլիմինացում)**, և արդյունքում առաջանում է էլեկտրոնադեֆիցի-

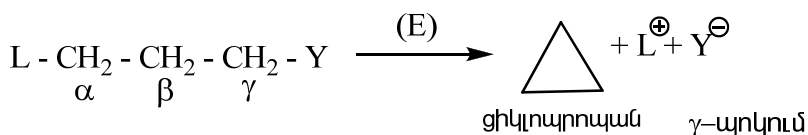
տային մասնիկ, որը հայտնի է **կ ա ր բ ե ն** անունով: α -Պոկման ռեակցիաները համեմատաբար քիչ են հանդիպում:



Եթե հեռացող խմբերը կապված են հարևան ատոմների հետ, ապա պրոցեսը կոչվում է **β -պոկում**, և արդյունքում առաջանում է π -կապ:



Միմյանցից բավականաչափ հեռացած խմբերի պոկման ռեակցիան բերում է ցիկլիկ միացությունների առաջացման:



Գրականության մեջ կարելի է հանդիպել α -E1, α -E2, α -EcB, β -E1 և այլ նշանակումների:

Մի շարք պատճառներով պոկման ռեակցիաների առավել հաճախ հանդիպող տեսակը **β -պոկումն** է: Այդ պատճառով պոկման ռեակցիաների քննարկումը կսկսենք β -E2 պրոցեսից:

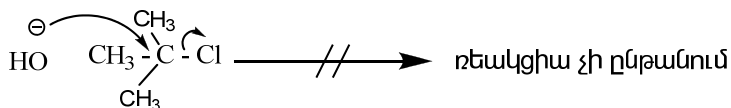
Դասախոսություն 3

Թեմաներ՝ E2 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ
E1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ
E1cB մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ
E_i(ցիս) մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ

E2 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ

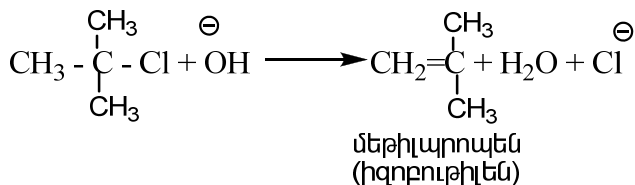
Էլեկտրոնային զույգի դոնորն իր էլեկտրոնային զույգը կարող է տալ հեռացող խմբի հետ կապված **ածխածնի ատոմին**, և այդ դեպքում այն կոչվում է **ն ու կ լ ե ո ֆ ի լ**: Էլեկտրոնային զույգ ունեցող այդ նույն մասնիկը իր էլեկտրոնային զույգը կարող է տալ նաև **ջրածնի ատոմին**, և այդ դեպքում այն անվանում են **հ ի մ ք**:

Շատ օրգանական մոլեկուլներ պարունակում են այնպիսի տեղակալիչ, որը կարող է հանդիսանալ **հեռացող խումբ**: Այդ հանգամանքը, ինչպես նաև էլեկտրոնային զույգի դոնորի հարծակունը հեռացող խմբի հետ կապված **ածխածնի ատոմի վրա անհրաժեշտ նախադրյալներ են S_N2՝ քիմիական նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիայի** իրականացման համար: Սակայն ի՞նչ տեղի կունենա, եթե գոյություն ունենա էլեկտրոնային զույգի դոնորի կողմից հեռացող խմբի **S_N2 տեղակալման արգելք**, ինչպես, օրինակ, երրորդային բութիլ քլորիդի վրա հիդրօքսիդ-իոնի հարծակման դեպքում: Հիդրօքսիդ իոնը չի կարող տեղակալել քլորի իոնը՝ տարածական դժվարություններն անհնարին են դարձնում հարծակունը Cl-ի հետ կապված **ածխածնի ատոմի վրա**:

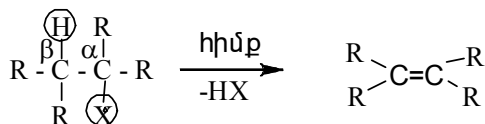


Եթե ռեակցիայի պայմաններն անբարենպաստ են S_N2 մեխանիզմով ընթացող տեղակալման ռեակցիայի համար, ապա ռեակ-

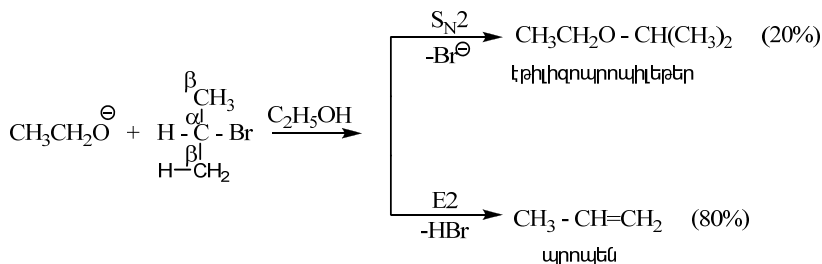
ցիայի ուղղությունը որոշում է **էլեկտրոնային զույգի դոնորի հիմնայնությունը**, ինչը տեղի է ունենում հիդրօքսիդ իոնի *երր*-բութիլ քլորիդի հետ ռեակցելիս, այսինքն՝ հիդրօքսիդ իոնը գործում է որպես **հիմք**, այլ ոչ թե **նուկլեոֆիլ**: Այդ հարձակման վերջնական արդյունքը հանդիսանում է ջրածնի ատոմի β -պոկումը, իսկ արգասիքը՝ **ալկենը**:



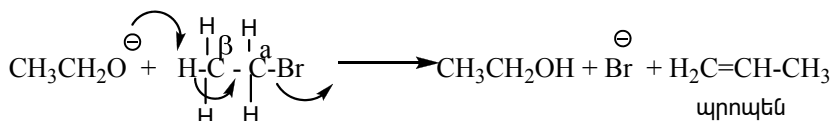
Ռեակցիան անվանում են **դ ե հ ի դ ռ ո հ ա լ ո գ ե ն ա ց ու մ**, իսկ ընդհանուր հավասարումը կլինի՝



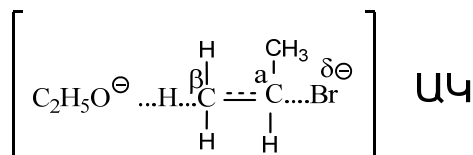
Տվյալ ռեակցիան հանդիսանում է բի(երկ)մոլեկուլային, և այս մեխանիզմը կրճատ նշանակում են **E2**: Օրինակ՝ *իզո*-պրոպիլբրոմիդի ռեակցիան էթօքսիդ-իոնի հետ էթանոլում ընթանում է E2 մեխանիզմով:



իզո-Պրոպիլբրոմիդի և էթօքսիդ-իոնի միջև ընթացող E2 ռեակցիայում հիմքը ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$) թթվածնի ատոմի վրա գտնվող էլեկտրոնային զույգով հարձակվում է հեռացող խմբի՝ բրոմիդ-անիոնի ($\text{Br}^\ominus$) նկատմամբ **β -դիրքում գտնվող ջրածնի ատոմի վրա**: Այդ ընթացքում $\text{C}_\beta\text{-H}$ կապ առաջացնող էլեկտրոնային զույգը «տատանվում է» (տեղաշարժվում է) հարևան C_α -ի կողմը: Ակնհայտ է, որ 10 էլեկտրոն հնարավոր չէ միաժամանակ տեղավորել C_α -ատոմի արտաքին շերտում, և այդ պատճառով բրոմը դուրս է մղվում C-Br կապի էլեկտրոնային զույգի հետ միասին: Արդյունքում C_α և C_β ատոմների միջև առաջանում է π --կապ:



Այս ռեակցիայի ակտիվ կոմպլեքսն է.

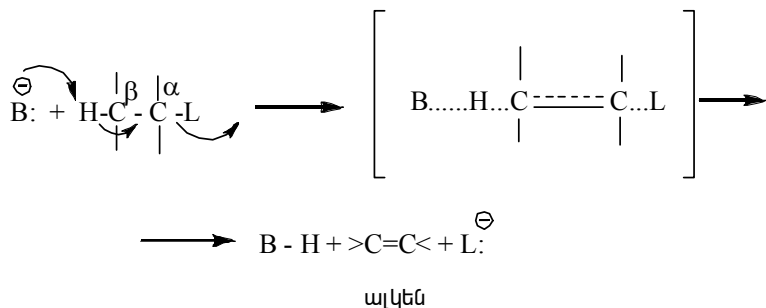


Այս պրոցեսը համարվում է համաձայնեցված պոկում:

E2 ռեակցիայի արագության հավասարումն է.
 $V = k [\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$

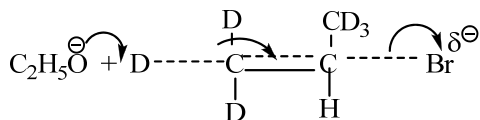
$\text{S}_{\text{N}}2$ ռեակցիայի արագության հավասարումն է.
 $V = k' [\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3] [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$

Ընդհանուր տեսքով՝



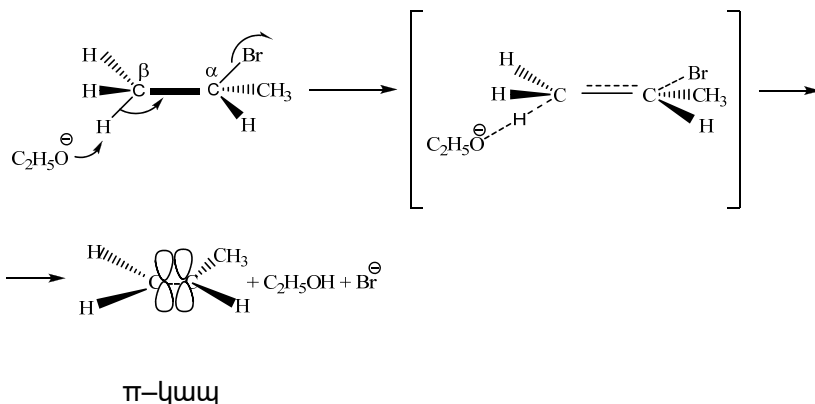
E2՝ իզոտոպային ազդեցություն (իզոտոպային էֆեկտ): Տվյալ տարրի քիմիական հատկությունները կախված են դրա **էլեկտրոնային կառուցվածքից (կոնֆիգուրացիայից)**: Քանի որ տվյալ տարրի իզոտոպներն ունեն միևնույն էլեկտրոնային կառուցվածքը, ապա կարելի է ենթադրել, որ իզոտոպները կունենան նման (իդենտիկ) քիմիական հատկություններ: Չնայած իզոտոպներին բնորոշ են միևնույն քիմիական ռեակցիաները, սակայն դրանց արագությունները սովորաբար տարբեր են: Օրինակ՝ C—D կապն ավելի կայուն է, քան C—H կապը, այսինքն՝ պրոտիումի հետ կապը կքանդվի ավելի արագ, քան համապատասխան կապը դեյտերիումի հետ: Այս երևույթն անվանում են **առաջնային կինետիկական իզոտոպային էֆեկտ**, որն օգտագործվում է պարզելու համար, թե տվյալ կապի խզումը կատարվում է դանդաղ փուլում, թե ոչ: Օրինակ՝ ցույց է տրվել, որ *իզո*-պրոպիլբրոմիդի պոկման ռեակցիան ընթանում է 0,15 անգամ ավելի արագ, քան դրա հեքսադեյտերացված նմանակի դեպքում, ինչը նշանակում է, որ ռեակցիան ընթանում է E2 մեխանիզմով:

E2՝ տարածաէլեկտրոնային սահմանափակումներ:



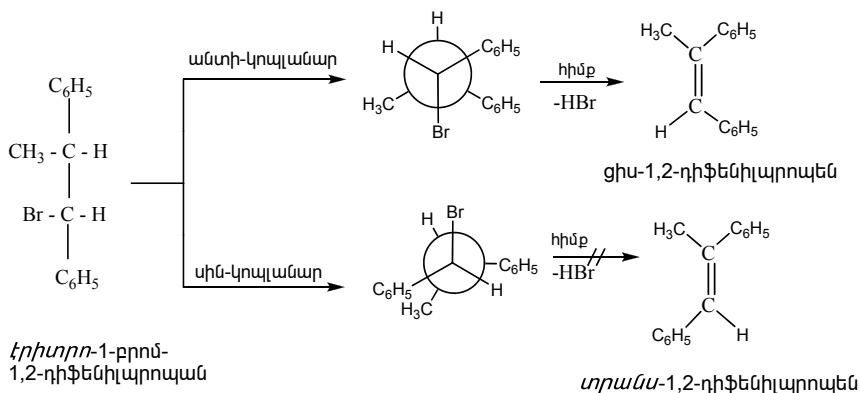
E2 ռեակցիաների ակտիվ կոմպլեքսում քանդվող կապերը պետք է միմյանց նկատմամբ ունենան *տրանս*-դասավորվածություն: Այս սահմանափակումը գոյություն ունի այն պատճառով, որ *տրանս*-դասավորվածությունը թույլ է տալիս C_β ատոմի վրա առաջացող էլեկտրոնային զույգին հակառակ կողմից հարձակվել C_α ատոմը հեռացող խմբի հետ կապող մոլեկուլային օրբիտալի վրա:

Ակտիվ կոմպլեքսում սուբստրատի քանդվող երկու կապերի կոպլանարությունը ապահովում է առաջացող ρ -օրբիտալների առավելագույն π -վրածածկը, այսինքն՝ π -կապի ձևավորումը:



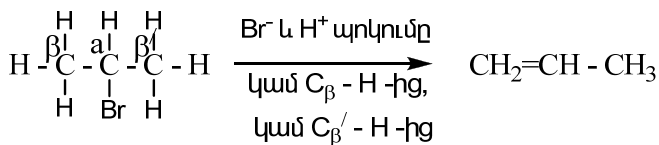
E2 ռեակցիաներում ստերեոէլեկտրոնային սահմանափակումների ապացույց է դրա ստերեոսպեցիֆիկությունը:

• **Ստերեոսպեցիֆիկ** է կոչվում այն ռեակցիան, որի արդյունքում տվյալ ստերեոիզոմեր միացությունից որպես արգասիք առաջանում է միայն մեկ տարածական իզոմեր (ստերեոիզոմեր): Օրինակ՝ (1R,2R)-1-բրոմ-1,2-դիֆենիլպրոպանը E2 ռեակցիայի պայմաններում պոկում է բրոմաջրածին միայն մեկ ալկենի՝ *ցիս*-1,2-դիֆենիլպրոպենի առաջացմամբ, *տրանս*-իզոմեր չի առաջանում:



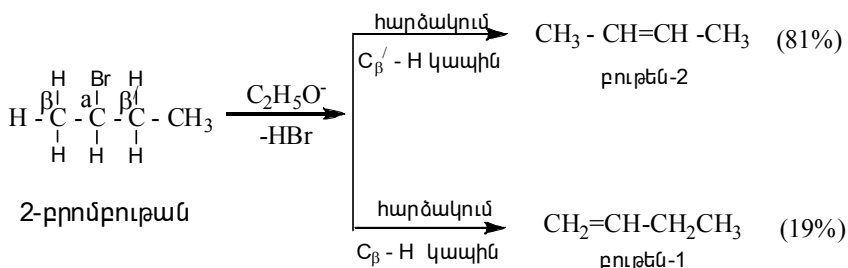
Երբեմն E2 ռեակցիաներն անվանում են *տրանս*-պոկման ռեակցիաներ, սակայն այդ անվանումը վերաբերում է պոկվող խմբերի փոխադարձ դիրքերին, բայց ոչ առաջացող ալկենի երկրաչափական կառուցվածքին:

Պոկման ուղղությունը՝ Ձայցկի և Հոֆմանի կանոնները: Երբ սուբստրատում գոյություն ունի β -ջրածնական ատոմների միայն մեկ տեսակ (քիմիապես համարժեք), ինչպես, օրինակ, *իզո*-պրոպիլբրոմիդում, ապա պոկման ուղղությունը ակնհայտ է՝ առաջանում է **պրոպեն**:

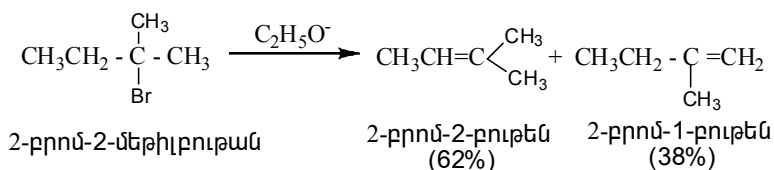


Իսկ եթե մոլեկուլում առկա β -ջրածնական ատոմները քիմիապես համարժեք չեն, ինչպես, օրինակ, 2-բրոմբութանում, ապա սովորաբար առաջանում է **առավել տեղակալված ալկենը**: Սա էլ հենց *Ձայցկի* կանոնն է, որը մասնավորապես դրսևորվում է պոկման այն ռեակցիաներում, երբ պոկվող խմբերից մեկը հեռանում է անիո-

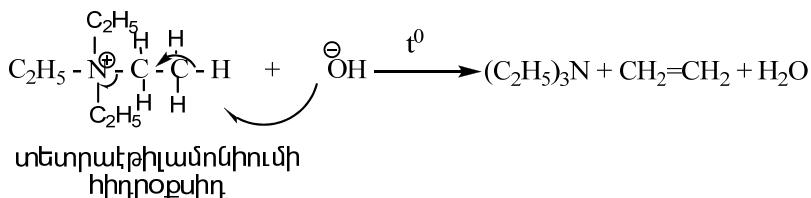
նի տեսքով: Այդ պատճառով դեհիդրոհալոգենացման ռեակցիաների մեծամասնությունը ենթարկվում է *Ջայցկի* կանոնին:



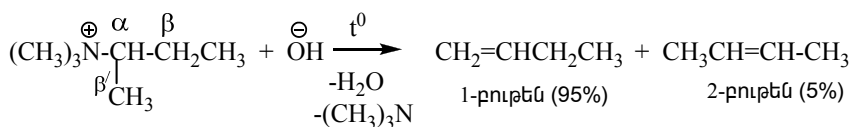
Հայտնի է, որ առավել տեղակալված ալկենի առաջացումը հետևանք է թերմոդինամիկ գործոնի ազդեցության, և *Ջայցկի* կանոնը արձանագրում է դա: Այդ պատճառով այն դեպքերում, երբ գործում է այդ կանոնը, պետք է սպասել առավել տեղակալված ալկենի առաջացմանը, օրինակ՝ 2-բրոմ-2-մեթիլբութանի դեհիդրոբրոմացումը՝



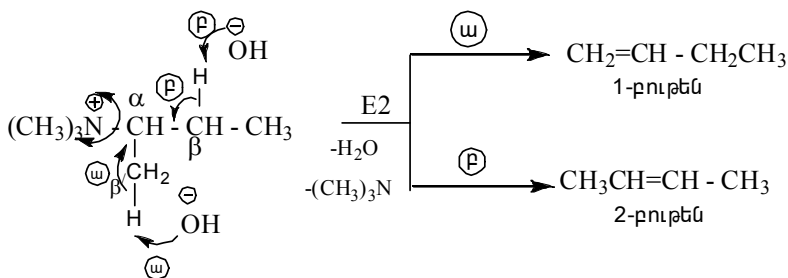
Տետրաալկիլամոնիումի հիդրօքսիդը $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$, տաքացնելիս առաջանում են երրորդային ամին, ալկեն և ջուր: Այս պոկման ռեակցիան հայտնագործել է *Ավգուստ Վ. ֆոն Հոֆմանը* 1851 թ.-ին, այն կոչվում է **հոֆմանյան ձեղքում**, համարվում է β -պոկման ռեակցիա և համաձայն կինետիկական տվյալների՝ ընթանում է E2 մեխանիզմով ըստ հետևյալ սխեմայի.



Եթե այս նույն ռեակցիան կատարվի՝ օգտագործելով **երկր-բուրիտրիմէթիլամոնիումի հիդրօքսիդը**, ապա տեսականորեն կարելի է սպասել 1- և 2-բութենների խառնուրդի առաջացմանը: Փորձը ցույց է տալիս, որ հիմնական արգասիքը 1-բութենն է, այսինքն՝ **քիչ տեղակալված ալկենը**: Ռեակցիան ընթանում է հակա-ռակ *Ջայցկի* կանոնի:

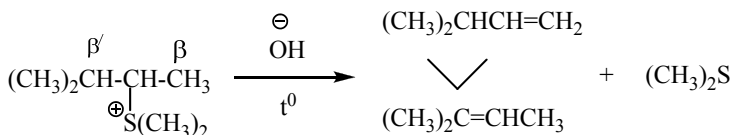


Մեխանիզմը՝



Եթե պոկման ռեակցիայի արդյունքում որպես հիմնական արգասիք առաջանում է **քիչ տեղակալված ալկենը**, նշանակում է՝ ռեակցիան ընթանում է ըստ *Հոֆմանի* կանոնի:

Ռեակցիան ընթանում է ըստ *Հոֆմանի* կանոնի, եթե սուբստրատում պոկվող խմբերից մեկն ունի դրական լիցք (օր.՝ ⁺NR₃, ⁺SR₂) և անջատվում է որպես չեզոք մոլեկուլ: Օրինակ՝

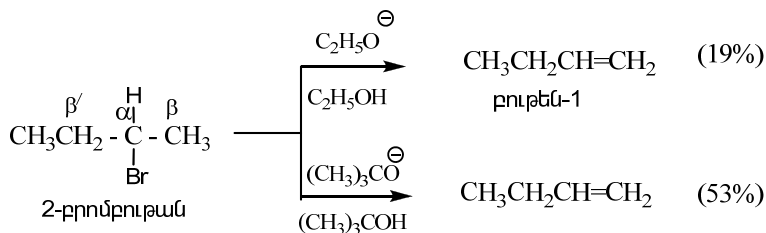


Հոֆմանյան արգասիքի առաջացման պատճառներից մեկն այն է, որ դրական լիցքավորված հեռացող խմբերը զգալիորեն ավելի մեծ են իրենց չափերով, քան հալոգենիդ-իոնները:

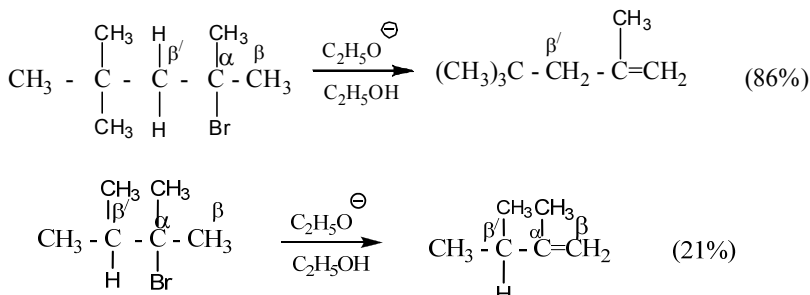
Հոֆմանի կանոնի մեկ այլ բացատրություն կապված է ռեակցիայի անցումային վիճակի կարբանիոնային բնույթի հետ, ինչի հետևանքով ալկիլ խմբերի ինդուկտիվ ազդեցությունը բերում է այդ վիճակի ապակայունացմանը:

Հիմքի ծավալի կամ C_α և C_β ատոմների մոտ տեղակալիչների չափերի մեծացումն ավելացնում է հոֆմանյան արգասիքի քանակը, եթե նույնիսկ հեռացող խմբերն անիոններ են:

ա) Հիմքի չափերի փոփոխման ազդեցությունը.

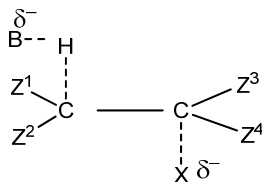


բ) C_β -ի ատոմի մոտ տեղակալիչների փոփոխման ազդեցությունը.

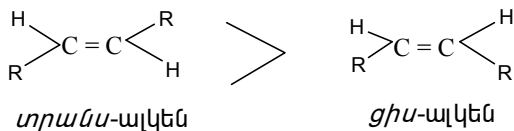


Այսպիսով՝ Հոֆմանի կանոնը գործում է այն պոկման ռեակցիաների դեպքում, երբ սուբստրատից պոկվող խումբն ունի դրական լիցք, ուստի առավելապես առաջանում է հնարավորինս քիչ տեղակալված ալկենը:

Ո՞ր երկրաչափական իզոմերի առաջացումն է գերադասելի E2 ռեակցիաների ժամանակ. ամենայն հավանականությամբ այն իզոմերի առաջացումը, որի համար անհրաժեշտ է համեմատաբար փոքր ակտիվացման էներգիա, քանի որ փոքր ակտիվացման էներգիայով ռեակցիան կընթանա ավելի արագ և կառաջացնի համեմատաբար մեծ քանակությամբ արգասիք:



Դիտարկելով իզոմեր ալկենների առաջացման անցումային վիճակների կառուցվածքը՝ կարելի է եզրակացնել, որ *ցիս*-անցումային վիճակն օժտված է ավելի մեծ էներգիայով, քան *տրանս*-անցումային վիճակը, ուստի *ցիս*-իզոմերի առաջացման ռեակցիան կունենա ավելի մեծ ակտիվացման էներգիա ($E_{ակտ}$): Այդ պատճառով ռեակցիայի հիմնական արգասիքը հանդիսանում է *տրանս*-իզոմերը:



(կայունության կարգը)

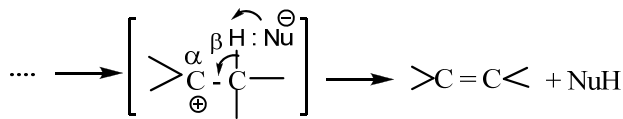
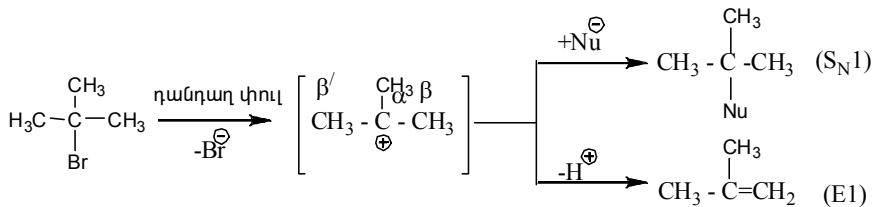
E2 մեխանիզմի ապացույցները.

- ա) չեն ուղեկցվում վերախմբավորումներով,
- բ) առկա է իզոտոպային էֆեկտը,
- գ) չի նկատվում ջրածին (պրոտիում)-դեյտերիում փոխանակում,
- դ) հիմնականում ընթանում է *տրանս*-պոկում,
- ե) ռեակցիան երկրորդ կարգի է:

E1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ

E1 ռեակցիաները, ինչպես և S_N1 ռեակցիաները, ունեն միևնույն կարևոր փուլը՝ **կարբկատիոնի առաջացումը:**

Մեխանիզմը՝

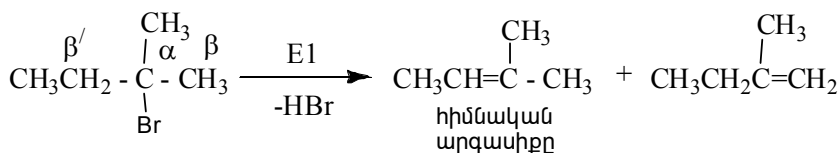


Պրոտոնը ոչ թե պարզապես «պոկվում է» կարբկատիոնային մասնիկից, այլ միանում է հիմքին ($:\text{Nu}$), որի դերում հաճախ հանդես է գալիս լուծիչը:

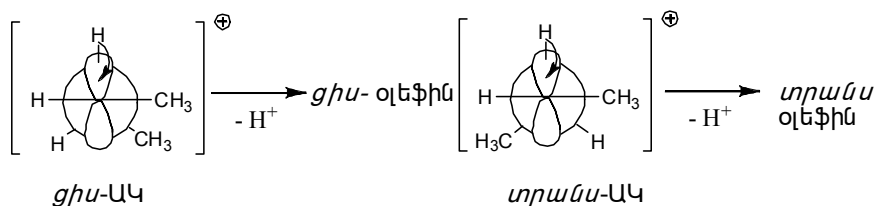
Ածխածնի դրական լիցքավորված ատոմի ազատ p-օրբիտալը և խզվող C-H կապը պետք է գտնվեն միևնույն հարթության մեջ: Այդպիսի դասավորվածության դեպքում իրականանում է առավելա-

գույն փոխազդեցությունը թափուր օրբիտալի և C–H կապի էլեկտրոնային գույգի միջև:

Եթե առկա են պոկման ենթակա մի քանի β-ջրածնի ատոմներ, ապա պոկվում է այն ատոմը, որի պոկման արդյունքում առաջանում է համեմատաբար ավելի կայուն ալկենը, այսինքն՝ E1 ռեակցիան սովորաբար ընթանում է ըստ *Ջայցկի* կանոնի:

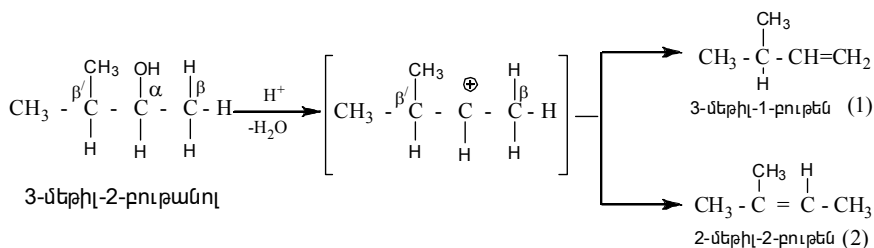


Սովորաբար *տրանս*-տեղակալված կրկնակի կապերն ավելի հեշտ են առաջանում, քան *ցիս*-տեղակալված կրկնակի կապերը: Դա բացատրվում է լրացուցիչ լարվածությամբ, որն առաջանում է *ցիս*-օլեֆինի առաջացմանը հանգեցնող ակտիվ կոմպլեքսում:

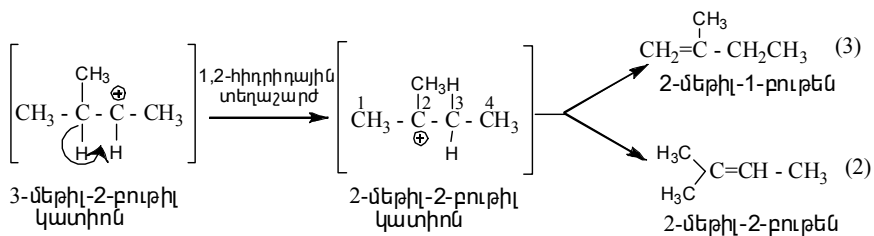


Սակայն կան նաև բացառություններ:

Վերախմբավորումներ: E1 մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաները, ինչպես նաև նրանց հետ մրցակցող S_N1 -ռեակցիաները, ուղեկցվում են վերախմբավորումներով: Օրինակ՝ պետք է սպասել, որ թթուներով կատալիզվող 3-մեթիլ-2-բութանոլի դեհիդրատացումը պետք է հանգեցնի երկու ալկենների՝ 3-մեթիլ-1-բութենի (1) և 2-մեթիլ-2-բութենի (2) առաջացման:



Սակայն այս ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են երեք ալկեններ: Երրորդ ալկենի՝ 2-մեթիլ-1-բութենի (3) առաջացումը կարելի է բացատրել միջանկյալ առաջացող կարբկատիոնի վերախմբավորմամբ՝ 1,2-հիդրիդային տեղաշարժով:



Հիդրիդային տեղաշարժի հետևանքով առաջացած նոր կարբկատիոնը ենթարկվում է հետագա դեպրոտոնացման՝ առաջացնելով 2-մեթիլ-2-բութեն (2) և 2-մեթիլ-1-բութեն (3):

Է1 մեխանիզմի ապացույցները.

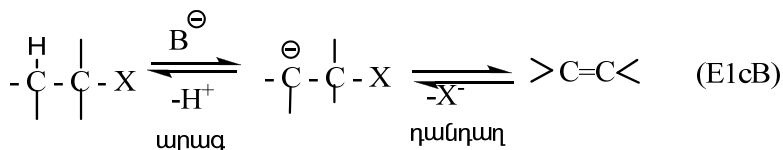
ա) ցուցաբերում են նույնախի կախվածություն ալկիլհալոգենիդի կառուցվածքից, ինչպես և S_N1 -ռեակցիաները, այսինքն՝ ալկիլհալոգենիդի ռեակցունակությունը փոքրանում է հետևյալ շարքով՝ ալիլ, բենզիլ, երրորդային, երկրորդային, առաջնային, CH_3X ,

բ) ուղեկցվում են վերախմբավորմամբ,

գ) ռեակցիան առաջին կարգի է:

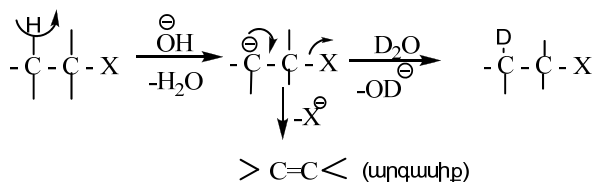
E1cB (conjugated Base-զուգորդված հիմք) մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներ

Գոյություն ունի պոկման ևս մեկ հնարավոր մեխանիզմ՝ **կարբանիոնային**, որի դեպքում ռեակցիայի առաջին փուլում սուբստրատից պոկվում է պրոտոն, և առաջանում է բացասական լիցքավորված մասնիկ՝ **կարբանիոն**: β -Պոկման այս մեխանիզմը բաղկացած է երկու փուլերից: Առաջին՝ արագ փուլը պրոտոնի պոկումն է հիմքի ազդեցությամբ, ինչը հանգեցնում է կայունացված կարբանիոնի առաջացմանը: Երկրորդ՝ դանդաղ փուլը կարբանիոնի վերափոխումն է ալկենի: E1cB ռեակցիաները կարող են զուգահեռ ընթանալ E2 ռեակցիաների հետ, եթե գոյացող կարբանիոնն ունի բավարար կայունություն, ինչը քիչ է հանդիպում: Այդ պատճառով E1cB մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներն անհամեմատ քիչ են, քան E2 մեխանիզմով ընթացողները:

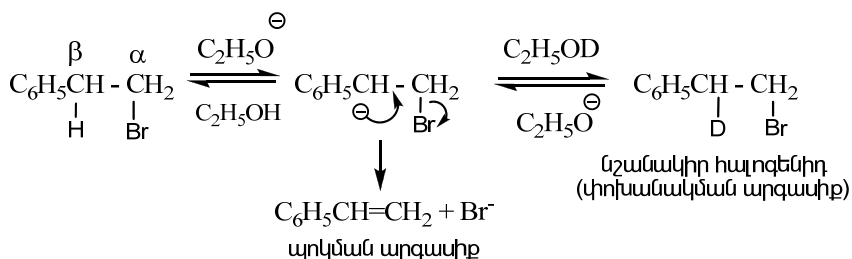


Այս երկու մեխանիզմներով ընթացող ռեակցիաները կարելի է տարբերել՝ դրանք դեյտերացված լուծիչում իրականացնելով: Քանի որ E1cB ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ **կարբանիոնի** առաջացմամբ, ապա դեյտերիումը կարող է ներմուծվել ելային միացության մեջ:

Այդ նպատակով իրականացվել է β -ֆենետիլբրոմիդի $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ դեհիդրոբրոմացումը նշանակիր (դեյտերացված)



էթիլ սպիրտում (C_2H_5OD)՝ որպէս հիմք օգտագործելով ալկոհոլատ անիոնը: Միջանկյալ կարբանիոնային մասնիկների առաջացման դեպքում հարկ է սպասել, որ այդ կարբանիոնների մի մասը վերըստին կմիացնեն պրոտոն՝ վերածվելով ելային միացության: Այն դեպքում, երբ միջավայրը դեյտերացված էթիլ սպիրտն է, առաջացող կարբանիոնը միացնում է ոչ թե պրոտոն, այլ դեյտերիումի իոն՝ դէյտրոն (D^+):

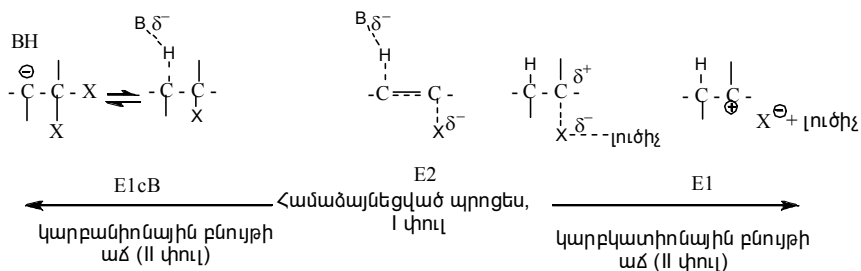


Ռեակցիոն խառնուրդից անջատված β -ֆենետիլբրոմիդի մաս սպեկտրալ անալիզը ցույց է տվել, որ այն չի պարունակում դեյտերիում: Այլ միացությունների հետ իրականացված նման փորձերը տվել են նույն արդյունքները, այսինքն՝ տիպիկ երկրորդ կարգի պոկման ռեակցիաներում ($E2$) տեղի չի ունենում ջրածին-դեյտերիում փոխանակում: Այսպիսով՝ կամ այդ ռեակցիաներն ընթանում են առանց կարբանիոնների մասնակցության, կամ էլ առաջացող կարբանիոնն ավելի արագ է կորցնում հալոգենիդ-իոնը, քան տեղի կունենար պրոտոնի (կամ դէյտրոնի) միացումը: Վերջինս հնարավոր է, բայց քիչ հավանական: Սակայն որոշ դեպքերում, երբ տարածական դժվարությունների պատճառով ռեակցիան չի գնացել $E2$ մեխանիզմով կամ էլ կարբանիոնը «շատ կայուն» է եղել, նկատվել է ջրածին-դեյտերիում փոխանակումը:

E1, E2, E1cB մեխանիզմներով ընթացող պոկման ռեակցիաների սպեկտրը

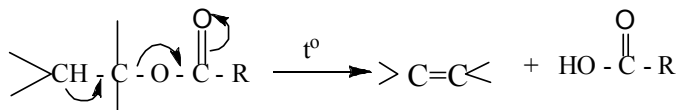
Հալոգենաջրածնի պոկումն ըստ E2-մեխանիզմի հանդիսանում է համաձայնեցված պրոցես, այսինքն՝ երկու նոր կապերի առաջացումը և երկու հին կապերի խզումը տեղի են ունենում միաժամանակ: Կարելի է պատկերացնել, որ «համաձայնեցվածության աստիճանը» կարող է փոխվել մի ծայրային վիճակից, երբ C–H կապը խզված է, իսկ C–X կապը՝ դեռ ոչ, մինչև մյուս ծայրային վիճակը, երբ C–X կապն է խզված, իսկ C–H կապը՝ ոչ: Այդ երկու ծայրային վիճակներն էլ հենց հանդիսանում են համապատասխանաբար E1cB և E1 մեխանիզմները, իսկ նրանց միջև ընկած է E2-մեխանիզմը: Այսպիսով՝ չնայած օգտակար է E2, E1, E1cB մեխանիզմներով ռեակցիաները դիտարկել առանձին, պարզ է, որ նրանք միմյանց հետ կապված են, իսկ հիմնական տարբերությունը նրանց միջև որոշվում է այն ժամանակահատվածով, որը բաժանում է կապերի առաջացման և խզման պրոցեսները:

Պոկման պրոցեսների սպեկտրը

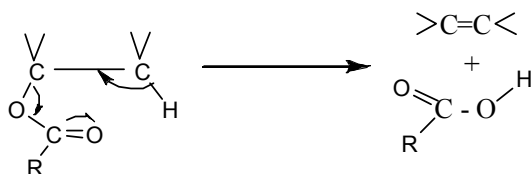


ցիս-Պոկում, Ei (ցիս)

Ալկեններ կարելի է ստանալ նաև ներմոլեկուլային պոկման ռեակցիաներով: Որպես սուբստրատ կարելի է վերցնել **էսթերներ**, մասնավորապես **ացետատներ**, որոնք ենթարկվում են պոկման տաքացնելիս, լուծիչի բացակայությամբ:

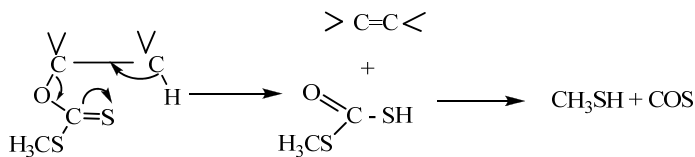


Այդ ռեակցիաների կինետիկական հավասարումն ունի հետևյալ տեսքը՝ $V \sim [\text{էսթեր}]$, այսինքն՝ այն մոնոմոլեկուլային է, որից հետևում է, որ հավանաբար ռեակցիան ընթանում է ցիկլիկ կառուցվածք ունեցող անցումային վիճակով (օր.՝ **ացետատների ձեղքումը**): Այս ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան համեմատաբար բարձր է, և այդ է պատճառը, որ այս տիպի ռեակցիաներն ընթանում են բարձր ջերմաստիճաններում:



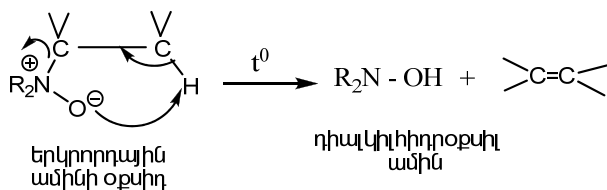
Պոկման այս տիպի ռեակցիաները համարվում են ներմոլեկուլային (**Ei intramolecular**) այն իմաստով, որ ի տարբերություն վերը նշվածների՝ այս դեպքում «հիմքի» դերը կատարում է պոկվող խմբերից մեկը: Հասկանալի է, որ նշված կառուցվածքի անցումային վիճակ ստեղծվելու համար անհրաժեշտ է, որ պոկվող խմբերը միմյանց նկատմամբ ունենան *ցիս*-դասավորություն (*ցիս*-պոկում): C—H և C—O կապերի խզումը տեղի է ունենում միաժամանակ: *Ցիս*-պոկման այլ օրինակներ են.

Չ ու գ ա ն ի ռ ե ա կ ց ի ա ն

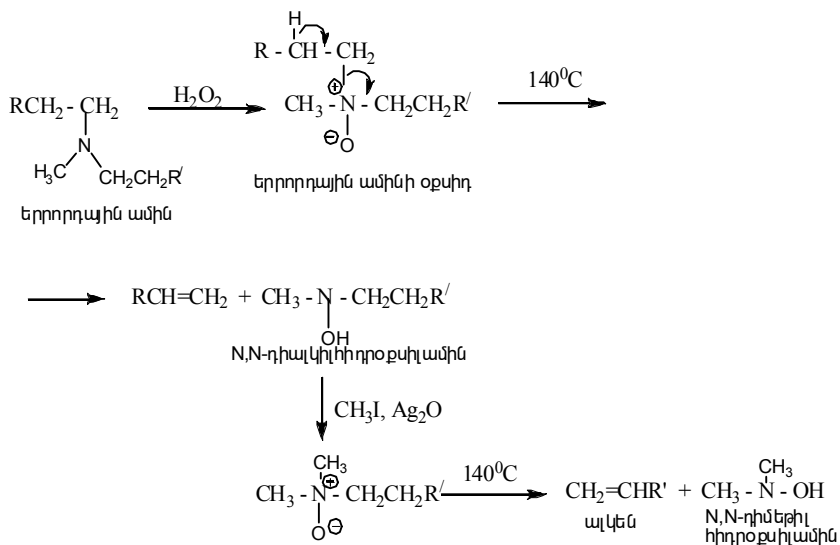


քանստոգենաթթվի
մեթիլ էսթեր

Կ ո ու ա ի ռ ե ա կ ց ի ա ն



Պոկոմն ըստ *Կոուպի* կարելի է պատկերել նաև հետևյալ կերպ.



Դասախոսություն 4

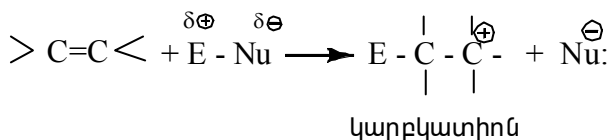
Թեմաներ՝ $>C=C<$ կրկնակի կապի էլեկտրոֆիլ միացման ռեակցիաները (Ad_E)

$>C=C<$ կրկնակի կապի ազատ-ռադիկալային միացման ռեակցիաները (Ad_R)

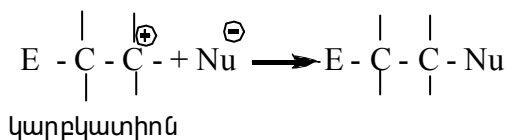
$>C=C<$ կրկնակի կապի էլեկտրոֆիլ միացման ռեակցիաները (Ad_E)

Ալկենների շատ միացման ռեակցիաներ սկսվում են π -կապի էլեկտրոնների վրա կատիոնի կամ բևեռացված կապի դրական լիցքավորված մասի հարձակումով, ինչին հետևում է նուկլեոֆիլ մասի միացումն առաջացած կարբկատիոնին:

ա) էլեկտրոֆիլի (E^+) հարձակումը՝



բ) Նուկլեոֆիլի ($Nu^{\ominus}$) և կարբկատիոնի միացումը՝



Դիտարկենք մի շարք ռեակցիաներ, որոնց հիմքում ընկած է էլեկտրոֆիլի միացումը:

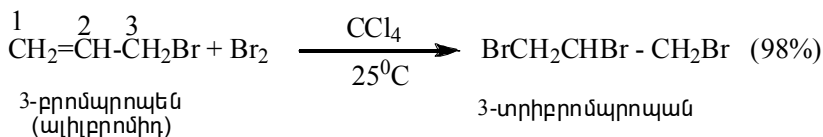
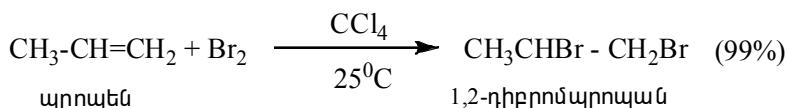
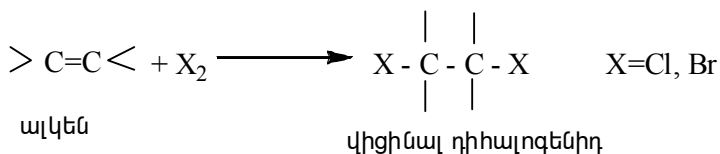
Հալոգենների միացումը կրկնակի կապին (մեխանիզմը)

Հալոգենների միացումը օլեֆիններին առավել բնութագրական ռեակցիան է, որի մեխանիզմը և պրեպարատիվ հնարավորությունները մանրամասն ուսումնասիրված են:

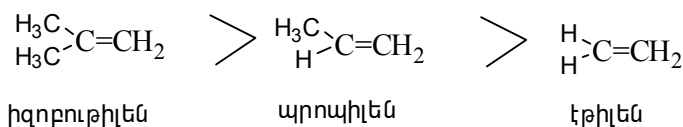
Կան տվյալներ, որ -78°C ջերմաստիճանում տեղի է ունենում մոլեկուլային **ֆտորի** էլեկտրոֆիլ միացումը պարզ օլեֆիններին: Ռեակցիան ընթանում է *սիս*-միացմամբ, սակայն կամրջակային իոնների մասնակցությունը ռեակցիային ակնհայտ չէ, և ռեակցիայի ընթացքում այդ կամրջակային իոնների առաջացման փորձնական տվյալները նույնպես բացակայում են:

Ալկենները փոխազդում են Br_2 -ի և Cl_2 -ի (I_2 -ը զգալիորեն պակաս ակտիվ է) հետ իներտ լուծիչում (օր.՝ CCl_4)՝ առաջացնելով **վիցինալ դիհալոգենիդներ**:

Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է.
օրինակներ՝

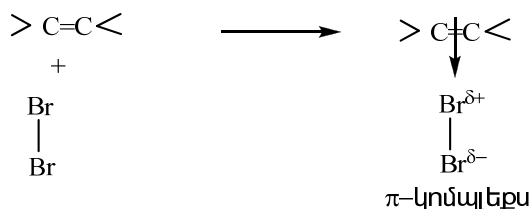


Հալոգենացման արագությունը մեծանում է կրկնակի կապի ալկիլվածության մեծացմանը զուգընթաց:

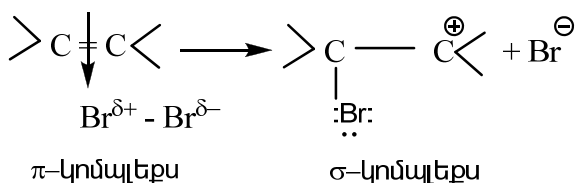


Հալոգենների և ալկենների փոխազդեցությունն ընթանում է իոնական մեխանիզմով:

1. Հալոգենի մոլեկուլը բևեռանում է էլեկտրոններով հարուստ $>\text{C}=\text{C}<$ կապի ազդեցությամբ: Այդ ժամանակ մասնակի դրական լիցք ստացած հալոգենի ատոմը փոխազդում է π -համակարգի հետ՝ առաջացնելով անկայուն π -կոմպլեքս:

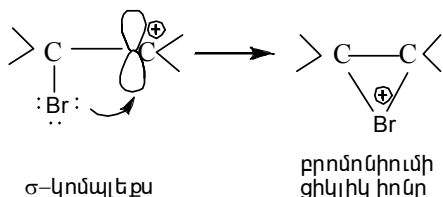


2. π -կոմպլեքսը վերածվում է σ -կոմպլեքսի՝

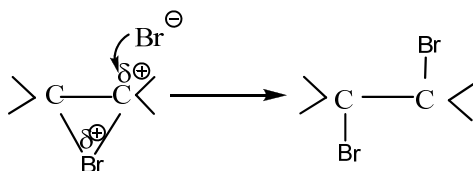


3. sp^2 -Հիբրիդացված ածխածնի ատոմի ազատ p-օրբիտալը վրածածկվում է բրոմի ատոմի չբաժանված էլեկտրոնային զույգի օրբիտալի հետ՝ առաջացնելով ցիկլիկ բրոմոնիուმი

իոնը (կատիոն, որում հիմնական դրական լիցքը կենտրոնացված է բրոմի ատոմի վրա):

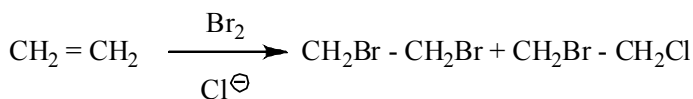


4. Նուկլեոֆիլը ($\text{Br}^\ominus$ անիոնը) հարձակվում է առաջացած բրոմոնիումի ցիկլիկ իոնի այն ածխածնի ատոմի վրա, որի մասնակի դրական լիցքը մեծ է: Այդ փուլը կարելի է համարել $\text{S}_{\text{N}}2$ ռեակցիա, որում հեռացող խումբը հանդիսանում է Br^+ -ը:



Որո՞նք են տվյալ մեխանիզմի ապացույցները:

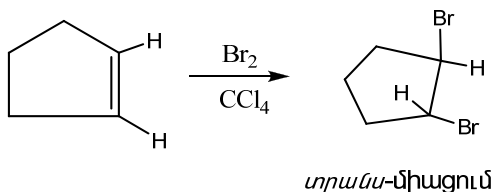
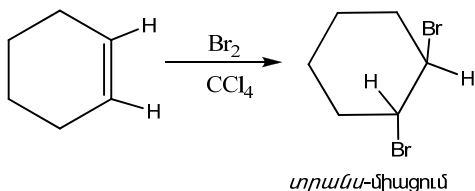
Ա. Եթե բրոմացումն իրականացվում է լուծույթում, որը, բացի $\text{Br}^\ominus$ նուկլեոֆիլից, պարունակում է նաև այլ նուկլեոֆիլ (օր.՝ $\text{Cl}^\ominus$), ռեակցիոն խառնուրդում, բացի դիբրոմիդից, հայտնաբերվում է նաև **խառը հալոգենացման** արգասիքը, սակայն դիբրոմիդ չի առաջանում:



Այս տվյալները վկայում են ինչ-որ դրական լիցքավորված միջանկյալ միացության գոյության օգտին, որի վրա հարձակվում է $\text{Cl}^\ominus$ մասնիկը և, ինչն ավելի կարևոր է, **բացառում է** Br_2 -ի չդիսոցված մոլեկուլի միացման հնարավորությունը:

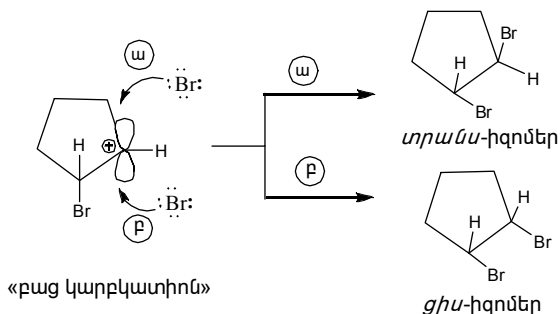
Բ. Համաձայն վերը նշված մեխանիզմի՝ 4-րդ փուլում գոյացած **նուկլեոֆիլը**՝ $\text{Br}^\ominus$ -ը, պետք է հարձակվի էլեկտրոֆիլի վրա հակառակ կողմից, այսինքն՝ *տրանս*-դիրքից: Սակայն էթիլենի բրոմացման օրինակի վրա դժվար է պարզել միացման պրոցեսի ստերեոքիմիան, քանի որ գոյացող 1,2-դիբրոմէթանում C—C կապի պտույտի էներգիան շատ փոքր է:

Ցիկլիկ օլեֆինների դեպքում այդ հնարավորությունն առկա է, և ցույց է տրվել, որ բրոմի և ցիկլոհեքսենի կամ ցիկլոպենտենի փոխազդեցությունը բերում է *տրանս*-միացման արգասիքի առաջացմանը: Դա թույլ է տալիս վերջնականապես հաստատել միացման ստերեոքիմիան:



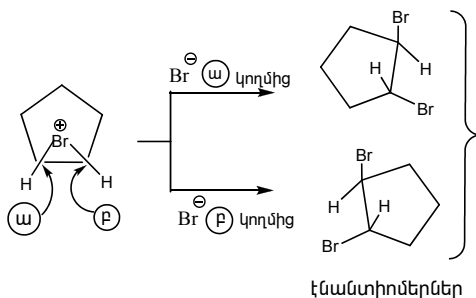
«Ազատ» կամ «բաց» կարբկատիոնի առաջացումը 2-րդ փուլում, ինչպես արդեն նշվել է, տվյալ դեպքում չի համաձայնեցվում պրոցեսի ստերեոքիմիայի հետ, քանի որ ազատ p-օրբիտալը կարող է երկու կողմից էլ հավասարաչափ հարձակման ենթարկվել,

ինչի արդյունքում պետք է առաջանային *և' ցիս-*, *և' տրանս-* իզոմերները:

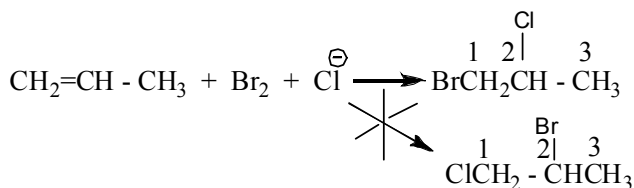


Բացառապես *տրանս*-միացումը պարտավորեցնում է պարզեցնել վերը նկարագրված ռեակցիաների հերթականությունը: *Տրանս*-միացումը համաձայնեցված է միջանկյալ ցիկլիկ կառուցվածքների միայն որոշ տիպերի հետ: Հավանաբար կամ 2-րդ փուլը տեղի չի ունենում (այդ դեպքում π -կոմպլեքսն ուղղակի վերափոխվում է բրոմոնիումի ցիկլիկ իոնի), կամ էլ σ -կոմպլեքսն ունի չափազանց կարճ «կյանքի տևողություն» և վերափոխվում է ցիկլիկ բրոմոնիումի իոնի ավելի շուտ, քան կսկսվի ազատ պտույտը $\text{Br}-\text{C}-\text{C}^+$ σ -կապի շուրջը: Էնանտիոմեր *տրանս*-1,2-դիբրոմ-ցիկլոպենտանների հավասարամուլային քանակների առաջացումն ավելի լավ կարելի է բացատրել սիմետրիկ կամրջակային իոնի առաջացմամբ, որի դեպքում ածխածնի ատոմի վրա հարձակումը

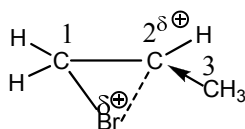
(W) և (P) կողմերից հավասար հավանական է:



Ավելի մանրակրկիտ դիտարկում: $\text{Cl}^\ominus$ իոնի ներկայությամբ պրոպենի բրոմացման արգասիքներից մեկը 1-բրոմ-2-քլորպրոպանն է, իսկ 2-բրոմ-1-քլորպրոպան չի առաջանում:

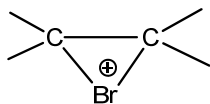


Նկատի ունենալով այս փաստը՝ մենք պետք է մի փոքր ձևափոխենք բրոմոնիումի ցիկլիկ իոնում վերը նկարագրված լիցքերի բաշխման պատկերը. անհրաժեշտ է մի փոքր «ուժեղացնել» $\text{C}_1\text{-Br}$ կապը և մի փոքր «թուլացնել» $\text{C}_2\text{-Br}$ կապը, իսկ C_2 ատոմի վրա պատկերել ավելի մեծ դրական լիցք, քան C_1 -ի վրա: Այդ լրացումները լիովին հիմնավորված են, քանի որ CH_3 -խումբը պետք է կայունացնի C_2 -ի վրա առաջացած դրական լիցքը: Արդյունքում առաջանում է ոչ սիմետրիկ բրոմոնիումի իոն՝

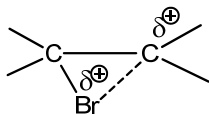


Նուկլեոֆիլը ($\text{Cl}^\ominus$) հարձակվում է ոչ սիմետրիկ իոնի C_2 ատոմի վրա, այսպիսով՝ 1-բրոմ-2-քլորպրոպանի առաջացումն ավելի հավանական է, քան 2-բրոմ-1-քլորպրոպանինը:

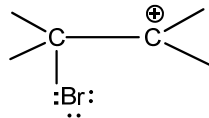
Այս արդյունքները վկայում են մի շարք միջանկյալ կառուցվածքների գոյության մասին, որոնք կարող են մասնակցել ռեակցիային: Մի ծայրային կառուցվածքը **սիմետրիկ ցիկլիկ հալոգենոնիումի իոնն** է, մյուսը՝ **ոչ սիմետրիկ «բաց» կարբկատիոնը**: Այդ երկու ծայրային կառուցվածքների միջև եղած **հալոգենոնիումի ոչ սիմետրիկ իոնը** պատասխանատու է ռեակցիայի վերջանյութի կառուցվածքի համար, երբ պրոպենը փոխազդում է բրոմի հետ այլ նուկլեոֆիլի ներկայությամբ:



հալոգենոնիումի
սիմետրիկ իոնը

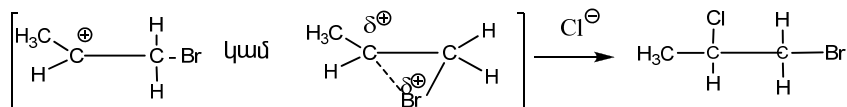


հալոգենոնիումի
ոչ սիմետրիկ իոնը



«բաց» կարբկատիոն

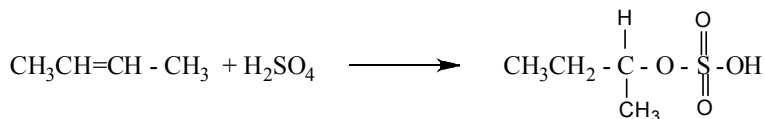
Հարկ է նշել, որ և՛ «բաց» կատիոնի, և՛ ոչ սիմետրիկ կամրջա-
կային իոնի վրա նուկլեոֆիլի հարձակման ժամանակ ստացվում է
միևնույն վերջանյութը, որում **նուկլեոֆիլը (Cl^-)** միացած է պրոպե-
նի կենտրոնական ածխածնի ատոմին:



Սակայն «բաց» կարբկատիոնի կառուցվածքը թույլ չի տալիս
բացատրել *տրանս*-միացումը, որն իրականանում է շատ դեպքե-
րում: Այսպիսով՝ ռեակցիայի արգասիքի տարածական կառուցված-
քը կախված է միջանկյալ ցիկլիկ իոնից:

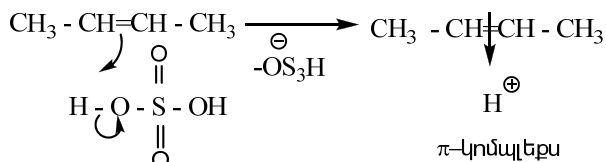
Թթուների միացումն օլեֆիններին

2-Բութենը խիտ ծծմբական թթվի միջով անցկացնելիս լու-
ծույթը տաքանում է, իսկ գազը՝ կլանվում: Պարզվել է, որ գազային
2-բութենը փոխազդում է թթվի հետ՝ առաջացնելով 2-բութիլհիդրո-
սուլֆատ:

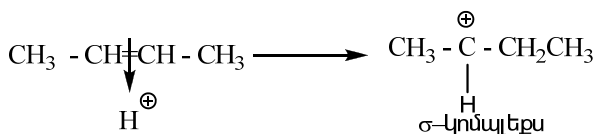


Այս ռեակցիայի մեխանիզմն ընդգրկում է մի քանի փուլ, և որ-
պես միջանկյալ վիճակ հանդիսանում է կարբկատիոնը: Առաջին
փուլում 2-բութենի կրկնակի կապի և ծծմբական թթվի պրոտոնի

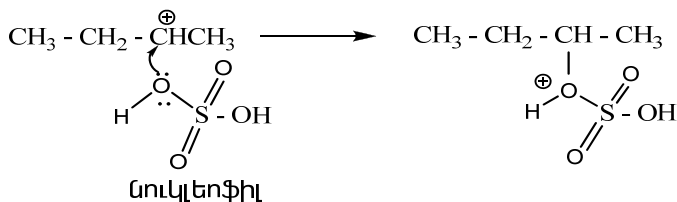
փոխազդեցությունից առաջացնում է π -կոմպլեքս: Այդ փուլում ալ-կենը հանդես է գալիս որպես հիմք՝ պոկելով պրոտոն ծծմբական թթվից:



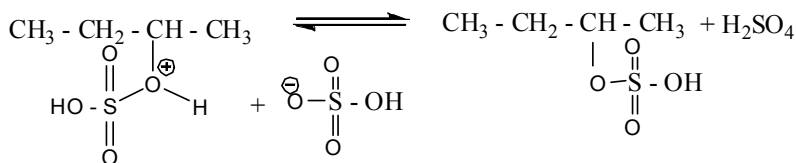
π -կոմպլեքսն արագ վերածվում է σ -կոմպլեքսի, որը կարբ-կատիոն է:



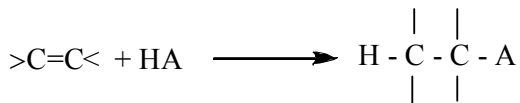
Հաջորդ փուլում այս կատիոնը հարձակման է ենթարկվում ծծմբական թթվի կողմից, որը տվյալ դեպքում հանդես է գալիս որպես նուկլեոֆիլ:



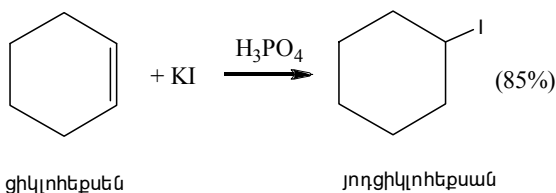
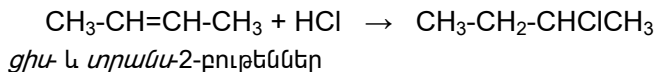
Ռեակցիայի վերջին փուլում դրական լիցքավորված թթվածնի ատոմի հետ կապված պրոտոնը միանում է հիդրոսուլֆատ անի-ոնին:



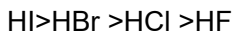
Այլ թթուները, այդ թվում և՝ **հալոգենաջրածնական**, նույնպես կարող են միանալ ալկեններին: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է՝



Օրինակներ՝



Թե ինչքան հեշտ են տարբեր հալոգենաջրածինները միանում ալկեններին, կախված է նրանց թթվայնությունից: Առավել ռեակցիոնունակ է յոդաջրածնական թթուն: Սա ևս մեկ անգամ հաստատում է այն ենթադրությունը, որ տվյալ դեպքում ռեակցիայի արագությունը որոշող փուլը հանդիսանում է կրկնակի կապի գրոհը պրոտոնի կողմից (σ-կոմպլեքսի առաջացումը):



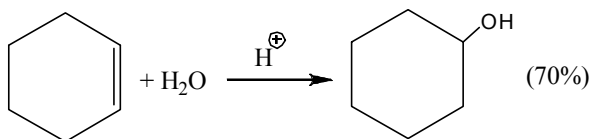
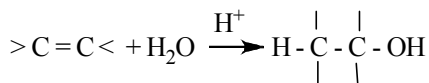
(ալկենների նկատմամբ ռեակցիոնունակության նվազումը)

Պետք է ի նկատի ունենալ, որ ալկեններին **ֆտորաջրածնի** միացման ռեակցիան դարձելի է, ինչի հետևանքով էլ այն քիչ է կիրառվում: Բավական բարձր ելքերով հիդրոֆտորացում կարելի է իրականացնել՝ օգտագործելով պոլիֆտորաջրածնի պիրիդինային լուծույթը:

Ալկենների հիդրատացումը:

Ալկենի և թթվի նոսր ջրային լուծույթի փոխազդեցության ժամանակ ռեակցիայի հիմնական արգասիքը սպիրտն է:

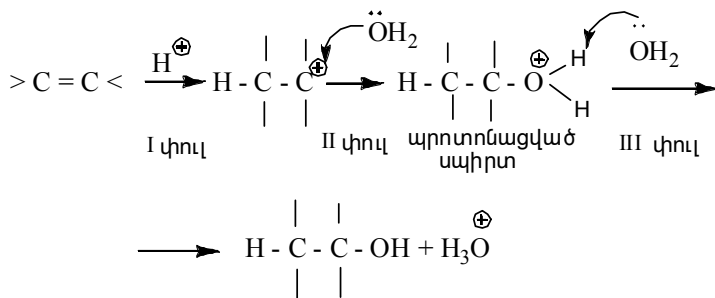
Ընդհանուր սխեման է՝



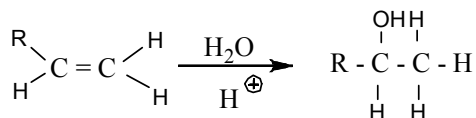
ցիկլոհեքսեն

ցիկլոհեքսանոլ

Ռեակցիան սկսվում է պրոտոնի միացմամբ ալկենին: Առաջացող կատիոնը փոխազդում է ջրի հետ և տալիս է O-պրոտոնացված սպիրտ: Վերջին փուլում ջրի երկրորդ մոլեկուլը պոկում է պրոտոնը պրոտոնացված սպիրտից, և առաջանում է սպիրտը:



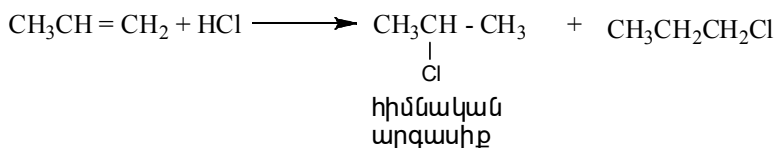
Ռեակցիան ընթանում է ըստ *Մարկովնիկովի* կանոնի՝



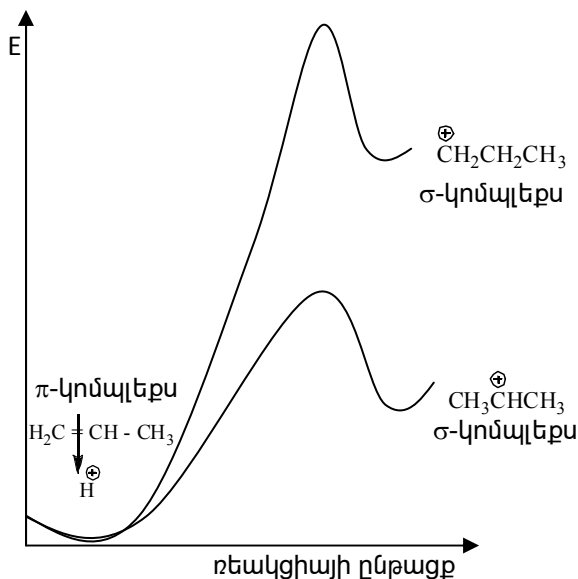
Ալկենի հիդրատացումն ընթանում է ալկենին հալոգենա-
ջրածինների միացման ռեակցիայի նման: Պրոտոնների աղբյուր է
ծառայում HX թթուն: Կատիոնի վրա հարձակվող նուկլեոֆիլը ամե-
նայն հավանականությամբ H₂O-ի մոլեկուլն է, այլ ոչ թե X[⊖]-ը, քանի
որ թթվի նոսր ջրային լուծույթում պարունակվում է անհամեմատ
շատ H₂O, քան X[⊖]:

Վ. Վ. Մարկովնիկովի կանոնը

Պրոպենի հետ քլորաջրածնի փոխազդեցության ժամանակ
ռեակցիայի հիմնական արգասիքը 2-քլորպրոպանն է (պերօքսիդ-
ների բացակայության դեպքում): Մյուս սպասված արգասիքը՝ 1-
քլորպրոպանը, առաջանում է չնչին քանակով:

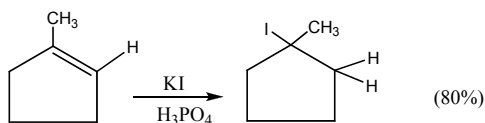
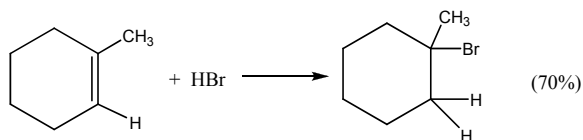


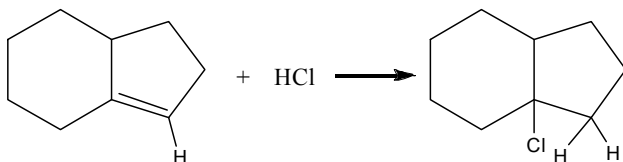
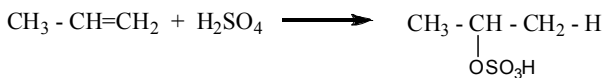
Նշված ալկիլ քլորիդներն առաջանում են քլորիդ իոնի համա-
պատասխան ալկիլ-կատիոնի վրա գրոհելիս, հետևաբար կարելի է
եզրակացնել, որ ռեակցիայի սկզբում առաջացող π-կոմպլեքսի
քանդման ժամանակ առաջանում է ավելի շատ *իզո*-պրոպիլ կա-
տիոն, քան *հ*-պրոպիլ կատիոն, քանի որ երկրորդային կատիոնն
ավելի կայուն է, քան առաջնայինը:



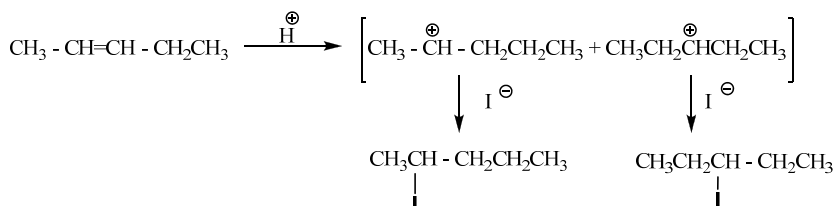
Դիտարկումները, որոնց համաձայն թթուները ոչ սիմետրիկ ալկեններին միանում են այնպես, որ թթվի ջրածինը միանում է առավել մեծ թվով ջրածնի ատոմներ կրող ածխածնի ատոմին, թույլ տվեցին *Մարկովնիկովին* ձևակերպել իր հայտնի կանոնը: *Մարկովնիկովի* կանոնի ժամանակակից ձևակերպումը հետևյալն է. **C=C** կրկնակի կապին **HX** տիպի էլեկտրոֆիլների միացման օրինտացիան որոշվում է միջանկյալ գոյացող կարբկատիոնի կայունությամբ:

Օրինակներ՝



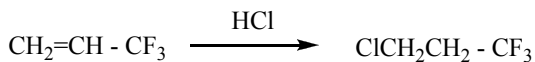
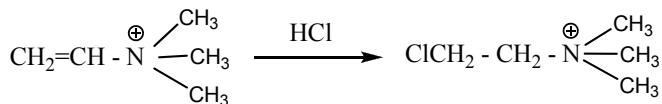


Եթե երկու հնարավոր կատիոնները հավասարաչափ կայուն են, ապա միացման արդյունքում կարելի է սպասել երկու իզոմերների մոտավորապես հավասար քանակների առաջացմանը:

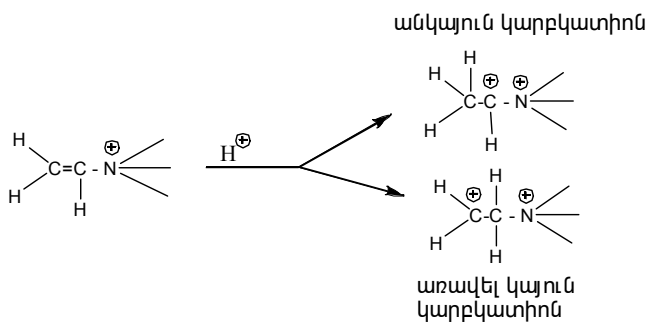


Թթուն հազվադեպ կարող է ակենին միանալ այնպես, որ պրոտոնը միանա ավելի քիչ հիդրոգենացված ածխածնի ատոմին: Այդպիսի ռեակցիաները կոչվում են **միացում՝ հակառակ Մարկովնի-կովի կանոնի**:

Նման միացում տեղի է ունենում այն դեպքերում, երբ ակենի կրկնակի կապի մոտ գտնվում են ուժեղ էլեկտրոնակցեպտոր խմբեր: Օրինակ՝

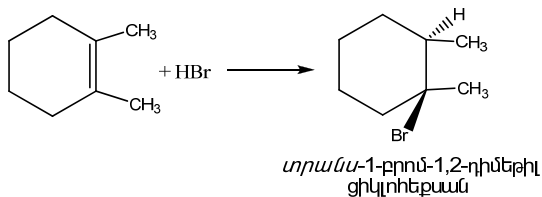


Միացումը, հակառակ *Մարկովնիկովի* կանոնի, նույնպես պետք է ընթանա **առավել կայուն կատիոնի միջանկյալ առաջացմամբ**: Սակայն տվյալ դեպքում կրկնակի կապի մոտ եղած էլեկտրոնակցեպտոր տեղակալիչներն ապակայունացնում են սպասված երկրորդային կարբկատիոնը:

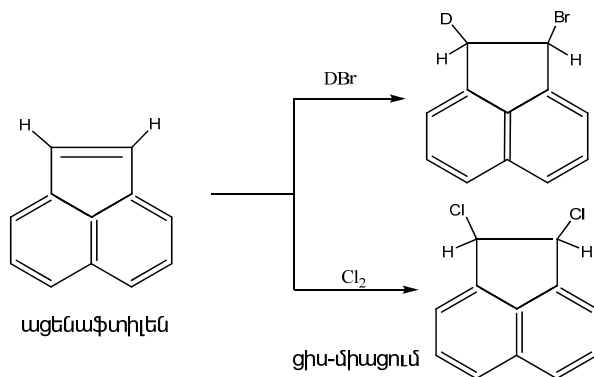


Այսպիսով՝ միացումը ձևականորեն ընթանում է հակառակ *Մարկովնիկովի* կանոնի, սակայն փաստորեն այն համապատասխանում է այդ կանոնին, եթե ի նկատի ունենանք կանոնի ընդհանրացված ժամանակակից սահմանումը:

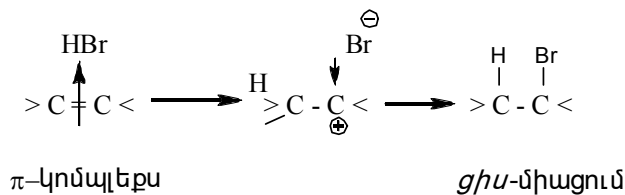
Պրոցեսի ստերեոքիմիան: HX տիպի ռեագենտների միացման ռեակցիաների ստերեոքիմիան ունի գրեթե նույն ընթացքը, ինչ որ հալոգենների միացման ժամանակ: Այդպիսի միացման օրինակ կարող է ծառայել բրոմաջրածնի փոխազդեցությունը 1,2-դիմեթիլցիկլոհեքսենի հետ:



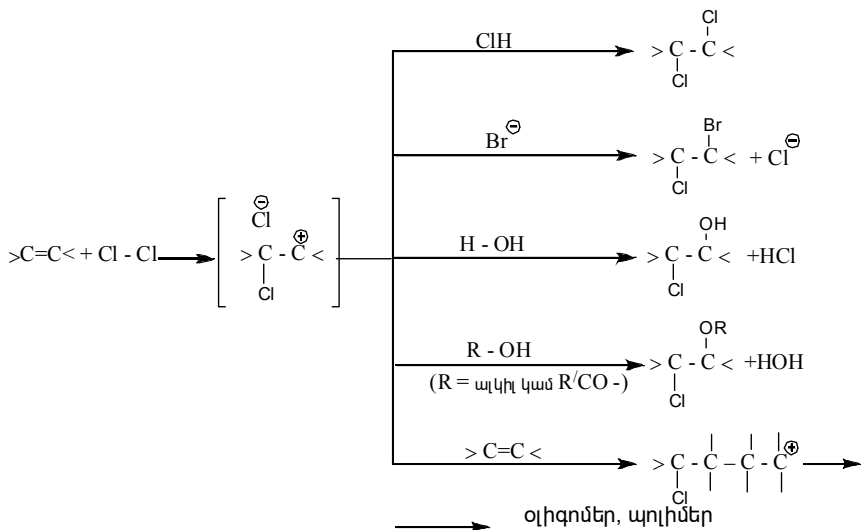
Մինչև վերջերս համարվում էր, որ ցանկացած միացման ժամանակ ավելի շատ ընթանում է տրանս-, քան *ցիս*-միացում: Սակայն հայտնաբերվել են նաև *ցիս*-միացմամբ ընթացող որոշ ռեակցիաներ: Չնայած այդ ռեակցիաների թիվը մեծ չէ (ոչ ավելի, քան բոլոր հայտնի միացման ռեակցիաների 1%-ը), կարելի է բերել ակենններին HX և X_2 *ցիս*-միացման օրինակներ: Նրանցից շատերը հանդիսանում են միացում կրկնակի կապին, որը հարևան է ֆենիլ կամ նման ցիկլիկ խմբերին: Բերենք երկու օրինակ՝ DBr և Cl_2 միացումը **ացենաֆտիլենին**, ընդ որում՝ **ացենաֆտիլենի** վեցնադամանի օղակների կրկնակի կապերը չեն մասնակցում ռեակցիային:



Հավանաբար *ցիս*-միացումը գերադասելի է այն ժամանակ, երբ ռեզոնանսով խիստ կայունացած կարբկատիոնն արագ վերափոխվում է միացման արգասիքի: Անիոնի հետ այդպիսի արագ միացումը խոչընդոտում է անիոնի մոտենալուն π -համակարգի մյուս կողմից:



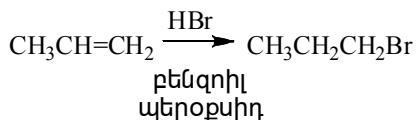
Բերենք մի շարք օրինակներ, որոնք ապացուցում են կարբ-կատիոնի միջանկյալ առաջացումը, որը, լինելով խիստ ռեակցիոն-ունակ, կարող է փոխազդել ռեակցիոն խառնուրդում առկա բոլոր **նուկլեոֆիլների** հետ, օրինակ՝



C=C կրկնակի կապին ազատ-ռադիկալային միացման ռեակցիաներ (Ad_R)

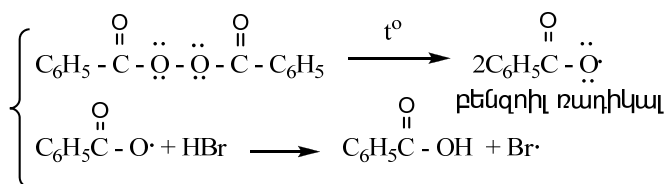
Ազատ ռադիկալները, ինչպես և կատիոնները, հանդիսանում են էլեկտրոնադեֆիցիտային մասնիկներ: Քանի որ ալկենը կարող է տրամադրել իր π-կապի էլեկտրոնները ռադիկալի արտաքին էլեկտրոնային թաղանթի լրացման համար, ուստի օրինաչափ է նաև ռադիկալների փոխազդեցությունը C=C կրկնակի կապի հետ, որի արդյունքում գոյանում է նոր ռադիկալ:

Հիդրոբրոմացում: Բենզոիլպերօքսիդի ներկայությամբ (ազատ ռադիկալային պրոցեսների հարուցիչ) պրոպիլենի և բրոմա-ջրածնի փոխազդեցության արդյունքում հիմնականում առաջանում է 1-բրոմպրոպան:

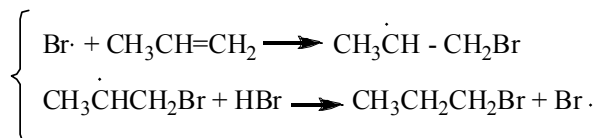


Այս ռեակցիան ընթանում է հակառակ *Մարկովնիկովի* կանոնի: Հետևաբար ոչ սիմետրիկ ալկեններն ազատ ռադիկալային պրոցեսի հարուցիչների ներկայությամբ միացնում են բրոմաջրածին հակառակ *Մարկովնիկովի* կանոնի: Սա շղթայական ռեակցիա է: Պերօքսիդները շղթայական ռեակցիաների լավ հարուցիչներ են թույլ -O-O- կապի շնորհիվ:

Հարուցման փուլ՝



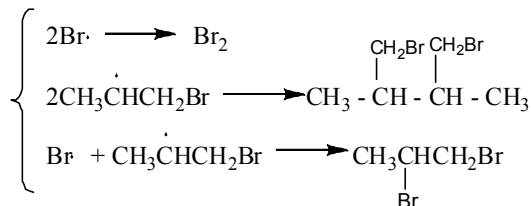
Շղթայի աճման փուլ՝



և այլն:

Շղթայական ռեակցիայի խզումը կարող է տեղի ունենալ ցանկացած փուլում ըստ հետևյալ ռեակցիաների.

շղթայի խզման փուլ՝

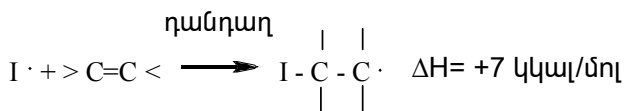
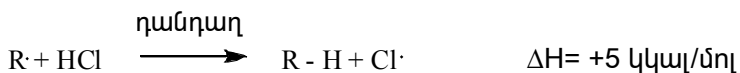


Այսպիսով՝ բրոմաջրածնի (HBr) միացումը, հակառակ *Մարկովնիկովի* կանոնի, ընթանում է հետևյալ կերպ. Br⁻ ռադիկալը, փոխազդելով π-համակարգի հետ, առաջացնում է համեմատաբար կայուն ռադիկալը: Քանի որ ռադիկալները էլեկտրոֆիլ մասնիկներ են, նրանց կայունության շարքը նման է կարբկատիոնների կայունության շարքին.



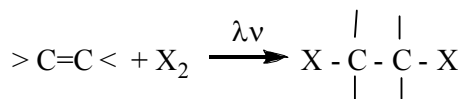
(ազատ ռադիկալների կայունության նվազում)

Ո՛չ քլորաջրածինը (HCl), և ո՛չ էլ յոդաջրածինը (HI) ընդունակ չեն այդպիսի «անոմալ» միացման: **Քլորաջրածնի** դեպքում պրոցեսն էներգիապես ոչ շահավետ է H-Cl կապի կայունության հետևանքով (ինչը խոչընդոտում է շղթայի հարուցման փուլը), իսկ **յոդաջրածնի** դեպքում պրոցեսը չի ընթանում յոդ ռադիկալի պասիվության պատճառով (էնդոթերմիկ պրոցեսում E_{ակտ.} պետք է ավելի բարձր լինի, քան ռեակցիայի ջերմէֆեկտը՝ ΔH):



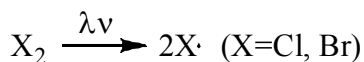
Հալոգենի միացումը: Ե՛վ Cl₂-ը, և՛ Br₂-ը միանում են C=C կապին ազատ ռադիկալային մեխանիզմով: Այդ ռեակցիաներն ընթանում են շատ ավելի արագ, քան համապատասխան իոնական միացումը, բայց պահանջվում է համապատասխան հարուցիչ: Ռեակցիան կարող է հարուցվել լույսով:

Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է՝

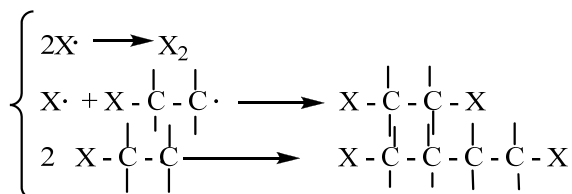


Մեխանիզմը.

ա) Հարուցման փուլ՝

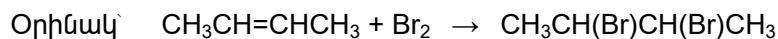
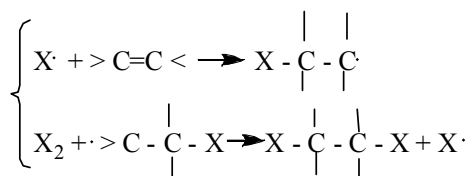


բ) Շղթայի աճման փուլ

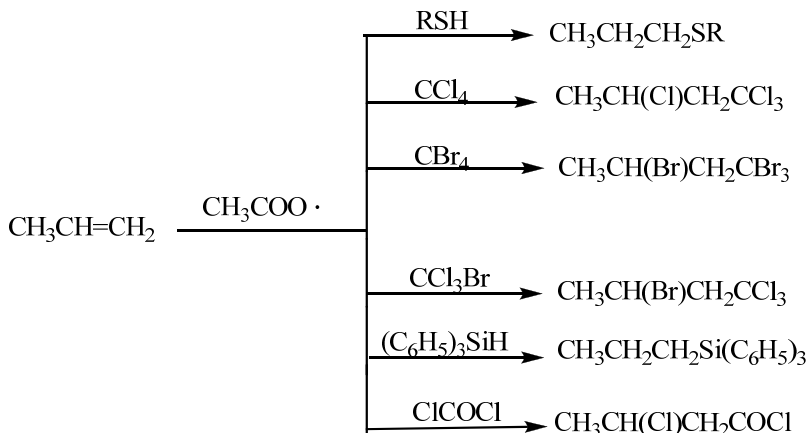


և այլն

գ) Շղթայի խզման փուլ՝

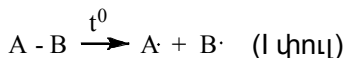


Ազատ ռադիկալային միացման այլ ռեակցիաների օրինակներ՝



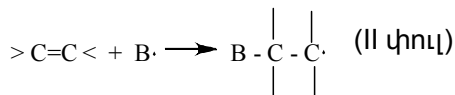
Ազատ ռադիկալային միացումն ակտեններին անհրաժեշտ է իրականացնել **ադենդի** (ակտենին միացող ազդանյութի) **ավելցուկի ներկայությամբ**, որպեսզի նվազեցվի առաջացող ակտիլ ռադիկալի փոխազդեցությունն ակտենի երկրորդ մոլեկուլի հետ: Հակառակ դեպքում ռեակցիայի արդյունքում կգոյանան նաև պոլիմերային միացություններ:

Հոմոլիզ՝

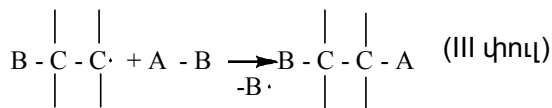


ադենդ

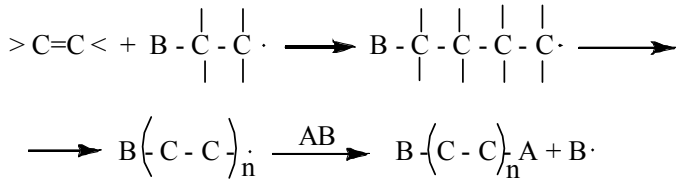
Միացում՝



Շղթայի փոխանցում՝



Պոլիմերում՝



և այլն

Դասախոսություն 5

Թեմա՝ C=C կրկնակի կապի օքսիդացման ռեակցիաները

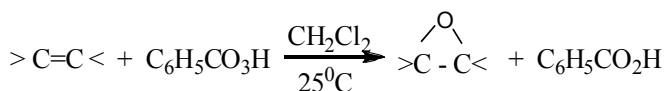
Կրկնակի կապերի համար կիրառվող «**օքսիդացում**» տերմինը սովորաբար սահմանափակված է այն ռեակցիաներով, որոնց ընթացքում խզվում է կամ π -կապը, կամ էլ π -, և՛ σ -կապերը, ինչի արդյունքում առաջանում են թթվածին պարունակող միացություններ: Խորը օքսիդացումը կարող է քանդել նաև C=C կրկնակի կապի հարևան C-H կապերը:

Ալկենների օքսիդացման հնարավոր արգասիքներն են էպօքսիդները, վիցինալ դիոլները, ալդեհիդները, կետոնները, կարբոնաթթուները և, վերջապես, CO₂-ը:

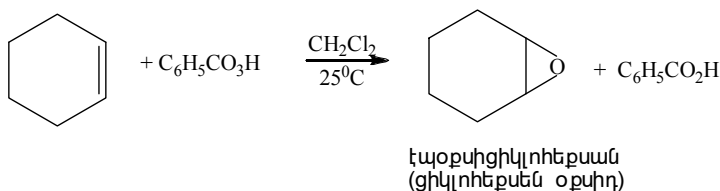
Օքսիդացման արգասիքների տեսակները կախված են ելային ալկենի կառուցվածքից, օքսիդիչի բնույթից և օքսիդացման ռեակցիայի պայմաններից:

Էպօքսիդացում

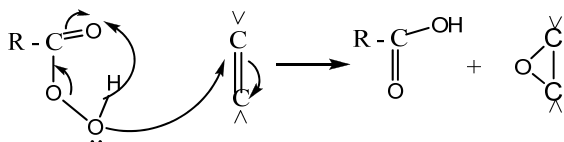
Ալկենի և պերօքսիդային միացության (օր.՝ պերբենզոյական թթու) փոխազդեցության արդյունքում՝ պոտենցիալ նուկլեոֆիլ ազենտի բացակայության դեպքում, առաջանում է **էպօքսիդ** (*Պրիլե-ժակի* ռեակցիա): Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է.



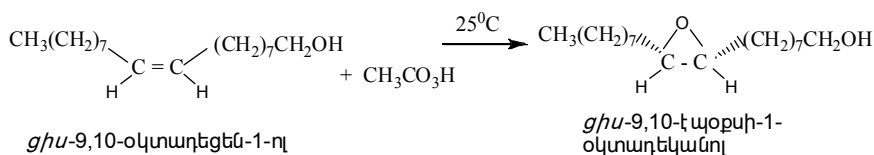
Օրինակ՝



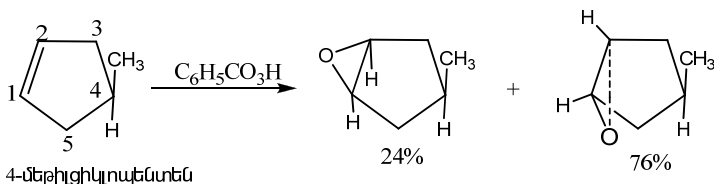
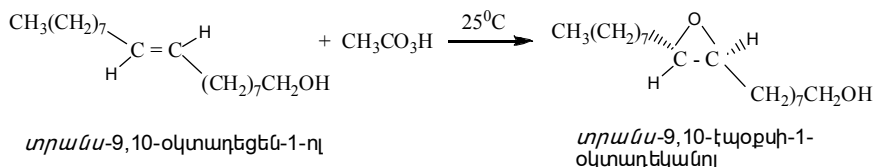
Առաջարկվել են էպօքսիդացման մի քանի մեխանիզմներ։ Մասնավորապես ստորև բերված է դրանցից մեկը.



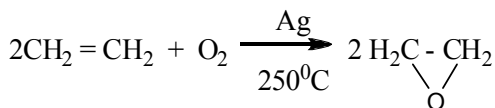
Պրոցեսի ստերեոքիմիան: Եթե էպօքսիդում երկու C—O կապերն առաջանում են միաժամանակ, ինչպես բերված մեխանիզմում, ապա էպօքսիդն ունի նույն կոնֆիգուրացիան (տարածական կառուցվածքը), ինչ և ալկենը։ Այլ կերպ ասած, *ցիս*-ալկեններից առաջանում են *ցիս*-էպօքսիդներ, իսկ *տրանս*-ալկեններից՝ *տրանս*-էպօքսիդներ։ Այս օքսիդացումն ընթանում է **ստերեոսպեցիֆիկ**։ Էպօքսիդացումն ըստ կրկնակի կապի *ցիս*-միացման օրինակ է։



Կրկնակի կապի մոտ էլեկտրոնոդոնոր խմբերը նպաստում են օքսիդացմանը, իսկ էլեկտրոնոակցեպտոր խմբերը դանդաղեցնում են այդ ռեակցիան: Օրինակ՝ տրի- և տետրաալկիլված կրկնակի կապերը էպօքսիդացվում են ավելի արագ, քան մոնո- և դիալկիլվածները: Որպես կանոն, ոչ սիմետրիկ ցիկլոալկեններն օքսիդանում են հիմնականում կրկնակի կապի տարածականորեն ավելի քիչ դժվարացված կողմից:



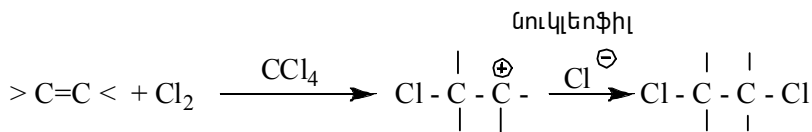
Արդյունաբերական կարևոր նշանակություն ունեցող էթիլեն-օքսիդն ստանում են օդի թթվածնով էթիլենի կատալիտիկ օքսիդացմամբ:



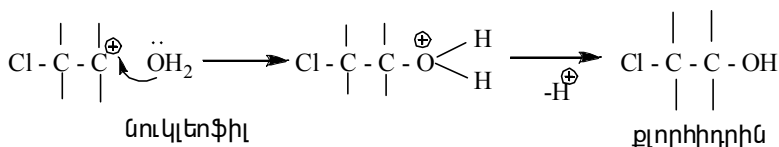
Էպօքսիդների առաջացումը հալոգենհիդրիդների դեհիդրոհալոգենացմամբ

Հարկ է հիշել, որ քլորի միացումը ալկենին տեղի է ունենում երկու փուլով՝ առաջին փուլում առաջանում է կարբկատիոնը, որը

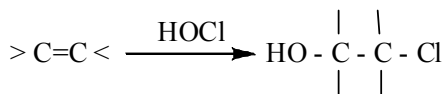
Երկրորդ փուլում միացնում է Cl^- անիոնը՝ բերելով վերջնական դի-քլորիդի առաջացման:



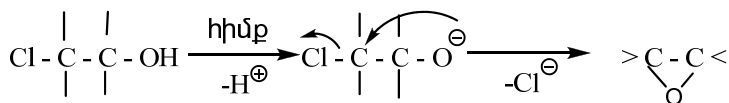
Քլորացումը ջրային լուծույթում կատարելիս **ջուրը** հանդես է գալիս որպես նուկլեոֆիլ և միանում է կարբկատիոնին՝ բերելով **քլորհիդրինի** առաջացման (զուգորդված միացման ռեակցիա):



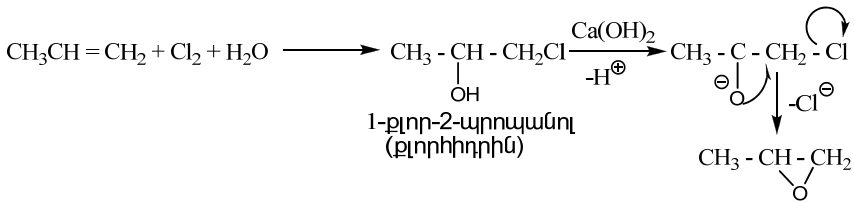
Այս ռեակցիան կարելի է պատկերացնել որպես հիպոքլորաթթվի (HOCl) միացում կրկնակի կապին:



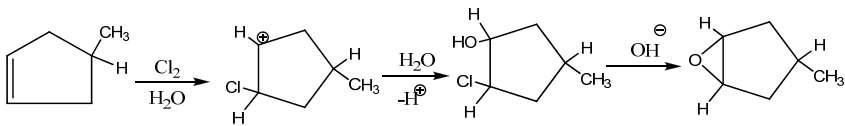
Այնուհետև քլորհիդրինը փոխազդում է հիմքի հետ՝ առաջացնելով **էպօքսիդ**: Այս պրոցեսն ըստ *Վիլյամսոնի* եթերների սինթեզի օրինակներից է: Էպօքսիդների այդպիսի սինթեզի առաջին փուլը սպիրտի վերափոխումն է **ալկոհոլատ-իոնի**: Երկրորդ փուլում ալկոհոլատ իոնը հանդես է գալիս որպես նուկլեոֆիլ, տեղակալում է քլորի ատոմը՝ առաջացնելով էպօքսիդ:



Պրոպիլենօքսիդի սինթեզը.



Պրոցեսի ստերեոքիմիան: Պերթուներով ցիկլոալկենները էպօքսիդացնելիս ռեակցիան հանգեցնում է էպօքսիդի, որում թըթվածնի ատոմը գտնվում է ցիկլիկ համակարգի ավելի քիչ էկրանացված կողմում: Կրկնակի կապի առավել էկրանացված կողմում թթվածնի ատոմ պարունակող էպօքսիդը կարելի է սինթեզել միջանկյալ քլորհիդրինի ստացմամբ և այնուհետև *Վիլյամսոնի* ռեակցիայով: Արդյունքում ստացված էպօքսիդը կունենա այլ տարածական կառուցվածք, քան ուղիղ էպօքսիդացման դեպքում, քանի որ սկզբում առաջացող կարբկատիոնը տարածականորեն համեմատաբար քիչ է դժվարացված:



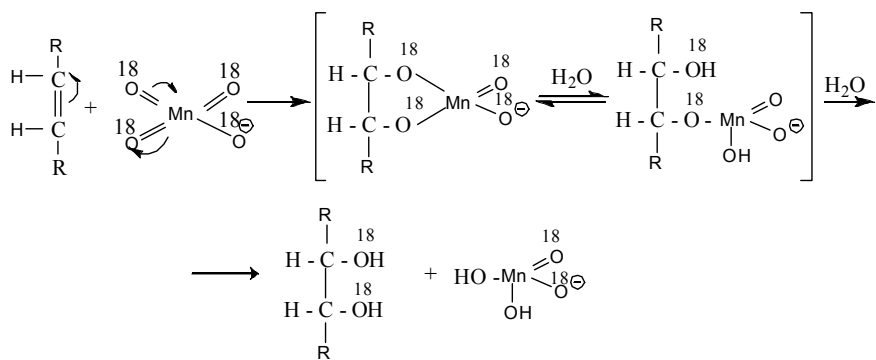
Վիցինալ դիոլների առաջացումը

Քննարկենք վիցինալ դիոլների առաջացման հետևյալ եղանակները:

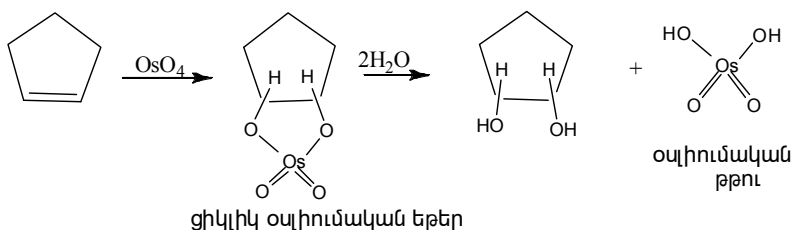
ա) **Պերմանգանատի (MnO_4^-)** սառը ջրային լուծույթի հետ ալկենի փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է ցիկլիկ եթեր (պերմանգանատ), որն այնուհետև վերափոխվում է *ցիս-դիոլի* (*Վազների* ռեակցիա): Քանի որ օլեֆինների օքսիդացումը ժանր թթվածնի ատոմ (O^{18}) պարունակող պերմանգանատով բերում է նշանակալի թթվածնի ատոմ պարունակող գլխուղի ստացմանը

(MnO_4^- իոնը չի փոխանակում թթվածինը ջրի հետ), հավանական է, որ *Վազների* ռեակցիան ընթանում է ցիկլիկ եթերի առաջացմամբ:

Առաջացող հնգավալենտ մանգանի միացությունը, փոխադրելով պերմանգանատի ավելցուկի հետ, առաջացնում է մանգանատ MnO_4^{2-} իոն, այնուհետև վերականգնվում է մինչև MnO_2 : Ցիկլիկ օլեֆիններն ըստ *Վազների* ռեակցիայի առաջացնում են *ցիս*-գլիկոլներ:



բ) Ալկենների վրա **օսմիումի քառօքսիդի** ազդեցությամբ ստացվում են օսմիումի ցիկլիկ եթերներ, որոնք ջրում հեշտությամբ հիդրոլիզվում են՝ բերելով 1,2-դիոլների առաջացման:



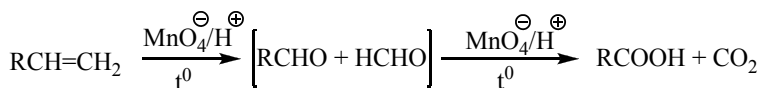
Քանի որ ցիկլիկ եթերի հիդրոլիզն ընթանում է $\text{Os}-\text{O}$, այլ ոչ $\text{O}-\text{C}$ կապերի խզմամբ, ուստի ածխածնի ատոմի կոնֆիգուրացիա-

յի դարձ տեղի չի ունենում, իսկ առաջացող գլիկոլը, ինչպես և ցիկլիկ եթերը, ունենում է *ցիս*-կոնֆիգուրացիա, այսինքն՝ կատարվում է ստերեոսպեցիֆիկ *ցիս*-միացում: OsO_4 -ի բարձր արժեքը և տոքսիկությունը թույլ չեն տալիս օգտագործել այն մեծ ծավալներով, սակայն հաջողությամբ օգտագործվում է կատալիտիկ քանակներով ջրածնի պերօքսիդի ներկայությամբ (*Մայլսի* ռեագենտ), որն օքսիդացնում է առաջացող օսմիումական թթուն մինչև քառօքսիդ և վերականգնում է միացման ռեագենտը:

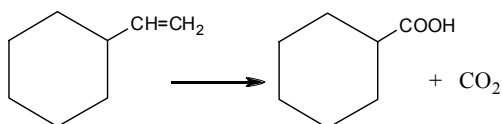
Գերօքսիդացում (կետոնների և թթուների առաջացումը)

Պերմանգանատի լուծույթով ալկենի օքսիդացումը **վիցինալ դիոլներ** ստանալու նպատակով հարկ է իրականացնել սառը պայմաններում ալկալու ներկայությամբ՝ գերօքսիդացումից խուսափելու համար, որը բերում է ածխածին-ածխածին կապերի խզմանը՝ **կետոնների, կարբոնաթթուների կամ էլ CO_2 -ի** առաջացմամբ: Դիտարկենք տարբեր կառուցվածքի օլեֆինների գերօքսիդացման սխեմաները և նրանց համապատասխան օրինակները:

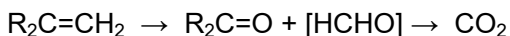
ա) Մոնոտեղակալված ալկենների գերօքսիդացումը: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման՝



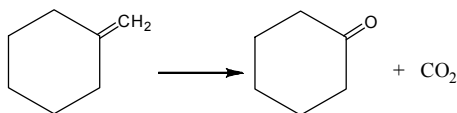
Օրինակ՝



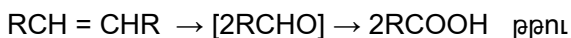
բ) Հեմինալ երկտեղակալված ալկենների գերօքսիդացումը: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման՝



Օրինակ՝

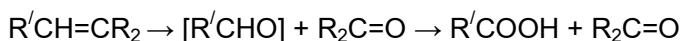


գ) Վիցինալ երկտեղակալված ալկենների գերօքսիդացումը: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման՝

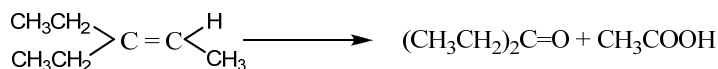


Օրինակ՝ $CH_3CH=CHCH_3 \rightarrow [2CH_3CHO] \rightarrow 2CH_3COOH$

դ) Եռտեղակալված ալկենների գերօքսիդացումը: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման՝



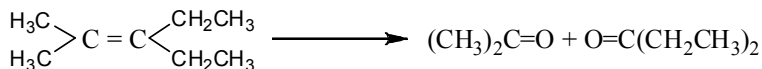
Օրինակ՝



ե) Քառատեղակալված ալկենների գերօքսիդացումը: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման՝

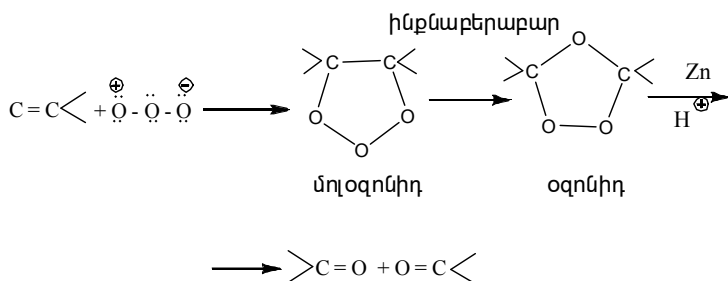


Օրինակ՝

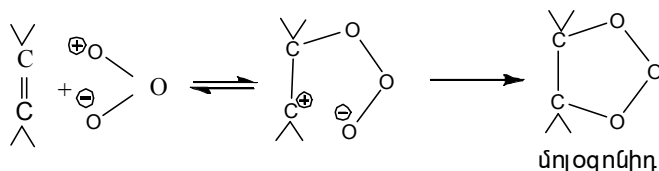
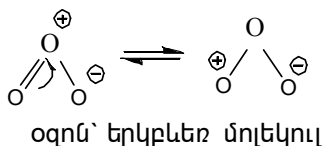


Օզոնոլիզ

Ալկենները փոխազդում են օզոնի (O_3) հետ: Այս պրոցեսի մեխանիզմը դեռ քիչ է ուսումնասիրված, սակայն հայտնի է, որ օզոնոլիզի դեպքում խզվում են ալկենների σ -, π - կապերը: Այս պրոցեսի միջանկյալ արգասիքներից մեկը մի հետտերոցիկլիկ միացություն է, որն անվանում են **մոլօզոնիդ**:

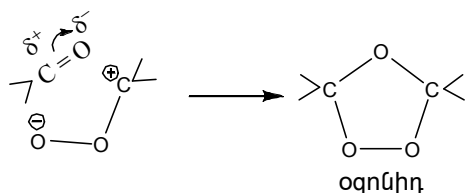
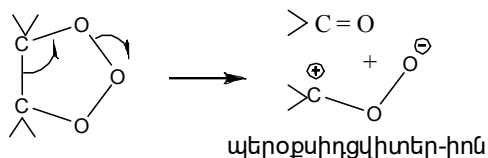


Օզոնի միացումը ալկեններին, ըստ էության, նույնպես կարելի է դիտարկել որպես էլեկտրոֆիլ 1,3-բիպոլյար (երկբևեռ) միացում:



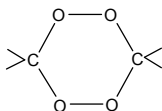
Այսպիսի ընթացքը հաստատում է այն փաստը, որ ռեակցիաները կատալիզվում են *կուլիսի* թթուներով, օրինակ՝ BF_3 -ով: Միացման առաջին արգասիքը՝ մոլօզոնիդը, որոշ դեպքերում անջատվել

է՝ վերականգնելով մինչև համապատասխան 1,2-դիոլ: Ցույց է տրըվել, որ այն իրոք պարունակում է $-C-C-$ կապ: Մոլիորաբար մոլօզոնիդը գոյություն ունի շատ կարճ ժամանակ և հեշտ տրոհվում է՝ առաջացնելով երկու մասնիկ՝ **կարբոնիլային մնացորդ** և **պերօքսիդցվիտեր-ին**:



Այս մասնիկները կարող են վերամիավորվել (ռեկոմբինացվել)՝ առաջացնելով վերջնական արգասիքը՝ օզոնիդը:

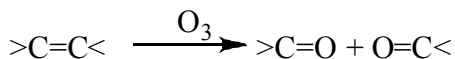
Սակայն պերօքսիդցվիտեր-ինը ($O-O-C^+<$) կարող է նաև մասնակցել և այլ ռեակցիաների, մասնավորապես դիմերվել՝ առաջացնելով **ցիկլիկ երկպերօքսիդ**:



Մոլօզոնիդի վերափոխումը նորմալ օզոնիդի, որպես կանոն, տեղի է ունենում շատ արագ, ինչը մի շարք ռեակցիաների համար ցույց է տրվել սպեկտրոսկոպիական եղանակներով: Որպես ապացույց, որ այդ վերափոխումը իրոք անցնում է մոլօզոնիդի քայքայման վերը նշված փուլով և հետագա ռեկոմբինացիայով, կարող է ծառայել այն

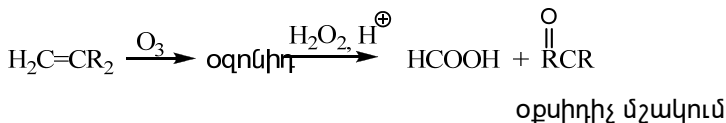
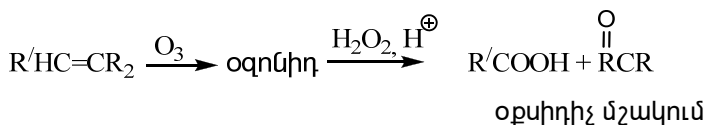
փաստը, որ եթե օզոնոլիզն իրականացվի այլ ալդեհիդի ներկայությամբ (որը չի կարող առաջանալ ակենի օզոնոլիզից), ապա սպասվող օզոնիդի հետ մեկտեղ առաջանում է նաև մեկ այլ օզոնիդ, որն իր մեջ ներառում է ավելացված ալդեհիդը:

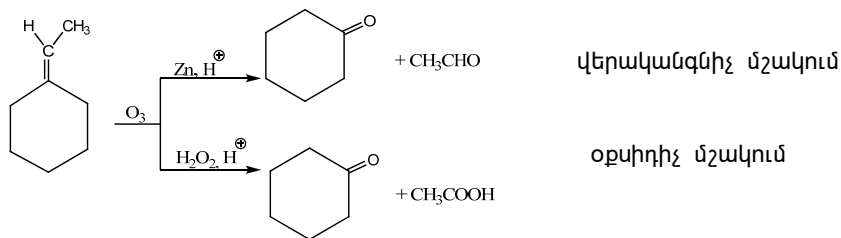
Եթե օզոնացումը կատարվում է $C=C$ կրկնակի կապի խզմամբ,



անալիտիկ կամ պրեպարատիվ նպատակներով, ապա օզոնի միացումից հետո սովորաբար կատարվում է ռեակցիայի արգասիքների **վերականգնում-ձեղքում** Pd/H_2 համակարգի ազդեցությամբ: Այդպես են վարվում, որպեսզի առաջացող ալդեհիդը չենթարկվի հետագա օքսիդացման, քանի որ հիդրոլիտիկ ձեղքման ժամանակ նկատվել է նման օքսիդացում՝ առաջացող հիդրոպերօքսիդների ազդեցությամբ:

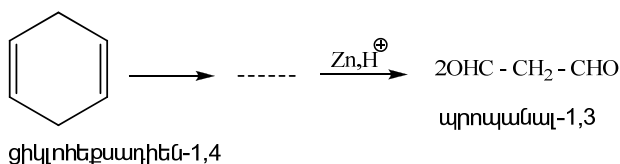
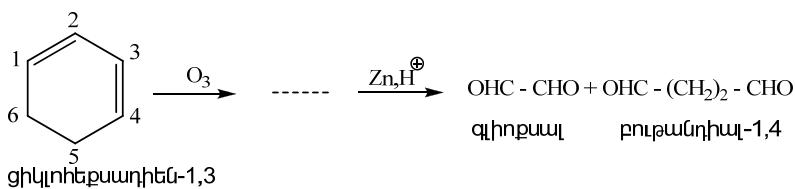
Եթե ստացված օզոնիդի հիդրոլիզն իրականացվել է օքսիդիչի ներկայությամբ (**օքսիդիչ մշակում**), ապա ռեակցիայի արգասիքներից մեկը **կարբոնաթթու** է, որն ստացվում է սկզբում առաջացող ալդեհիդի օքսիդացման ժամանակ: **Կետոններ** առաջանում են օզոնիդի հիդրոլիզի երկու եղանակների դեպքում:





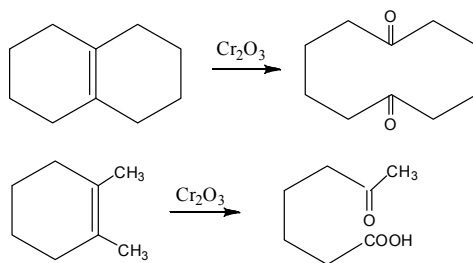
Օզոնոլիզի ժամանակ ածխածնային կմախքի ճեղքումն ու առաջացած մասնիկների նույնականացումն օգնում են որոշել մոլեկուլում կրկնակի կապի դիրքը:

Օրինակ՝



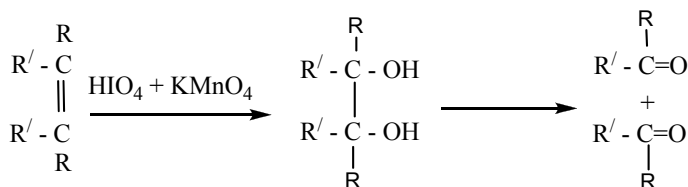
Օքսիդացումն այլ համակարգերով

Օքսիդացումը քրոմական անհիդրիդով և քրոմական թթվով:
Քրոմական անհիդրիդի (CrO_3) կամ քրոմական թթվի (H_2CrO_4) լուծույթները շատ ավելի ուժեղ օքսիդիչներ են, քան օզոնը, և դրանց օգնությամբ կարելի է օքսիդացնել շատ միացություններ:



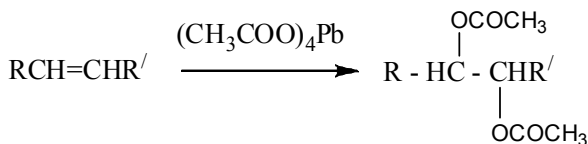
Սակայն քրոմական թթուն զգալիորեն ավելի քիչ ընտրողաբար է օքսիդացնում, քան օզոնը, և այն օգտագործելիս առաջանում են մի շարք ոչ ցանկալի կողմնակի արգասիքներ, այդ պատճառով առավել կիրառելի են **օզոնը** կամ **պերմանգանատը**:

Օլեֆինների վրա ոչ մեծ քանակությամբ պերմանգանատ պարունակող յոդական թթվով (**լենյեի ռեակտիվ**) ազդելով՝ կատարվում է օլեֆինի օքսիդացումը մինչև 1,2-գլիկոլ, որն այնուհետև ճեղքվում է՝ բերելով երկու մոլեկուլ օքսոմիացության առաջացման:



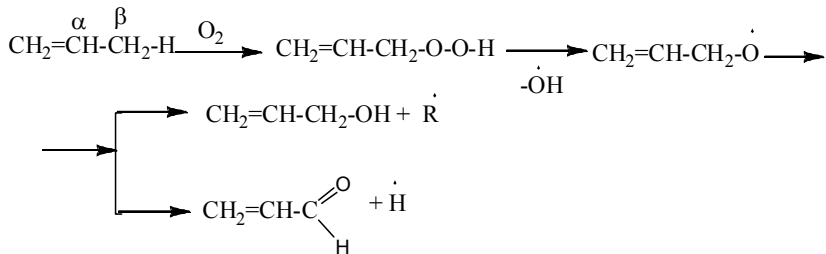
Յոդական թթվի ավելցուկը մանգանի աղերն օքսիդացնում է մինչև պերմանգանատ, ուստի ռեակցիայի համար բավարար է պերմանգանատի քիչ քանակությունը:

Օրգանական սինթեզում առավել հաճախ օլեֆինների օքսիդացումն իրականացնում են **կապարի տետրաացետատով** անջուր միջավայրում.

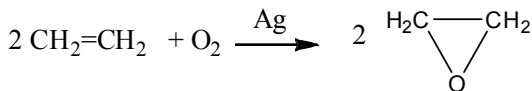


Ցիկլիկ օլեֆիններից այդ դեպքում առաջանում են տրանս-դիոլների ացետատներ:

Օքսիդացումն օդի թթվածնով: Օլեֆիններն օդի թթվածնի հետ առանց կատալիզատորի առաջացնում են հիդրոպերօքսիդներ, որոնք քայքայվում են՝ առաջացնելով սպիրտներ և կարբոնիլային միացություններ: Սովորաբար թթվածինն ազդում է առավել շարժունակ ջրածնի ատոմի վրա, ինչն ուղեկցվում է C=C կրկնակի կապի նկատմամբ C_β-H կապի խզմամբ:



Արծաթ-կատալիզատորի ներկայությամբ օլեֆիններն օդի թթվածնով օքսիդանում են՝ առաջացնելով էպօքսիդներ:



Դասախոսություն 6

Թեմաներ՝ Ֆորմալդեհիդի միացումը օլեֆիններին (Պրինսի ռեակցիա)

Օքսոսինթեզ (հիդրոֆորմիլում)

Ալկանների ալկիլումը ալկեններով

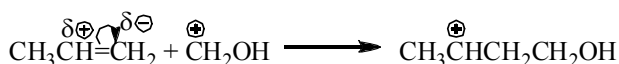
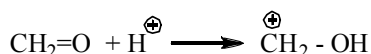
Արոմատիկ ածխաջրածինների ալկիլումն ալկեններով (բենզոլի հոմոլոգների սինթեզ)

Ֆորմալդեհիդի միացումը օլեֆիններին (Պրինսի ռեակցիա)

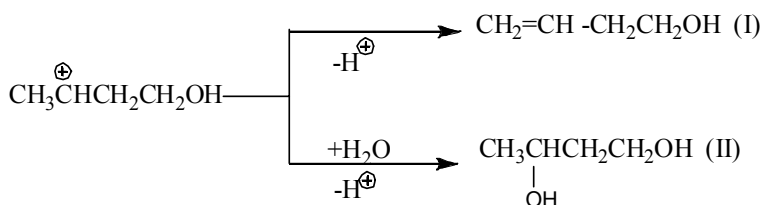
Կարևոր արդյունաբերական ռեակցիա է Պրինսի ռեակցիան՝ ֆորմալդեհիդի միացումն օլեֆիններին թթվային միջավայրում (պրոպիլենից ստանում են **1,3-բութադիեն**, իզոբութիլենից՝ **իզոպրեն**): Մյուս ալդեհիդները նույնպես ռեակցում են նման ձևով:

Ռեակցիայի ընթացքը կարելի է պատկերել հաջորդաբար ընթացող հետևյալ փոխարկումներով.

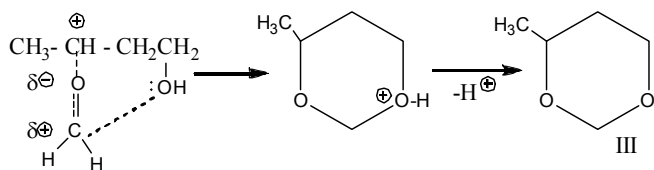
1. Ֆորմալդեհիդի պրոտոնացում և արդյունքում ստացված կարբկատիոնի փոխազդեցությունը պրոպիլենի հետ:



2. Ստացված կարբկատիոնը կայունանում է կամ պրոտոնի պոկմամբ, կամ նուկլեոֆիլի (տվյալ դեպքում՝ ջրի) միացմամբ՝ կախված ռեակցիայի պայմաններից:

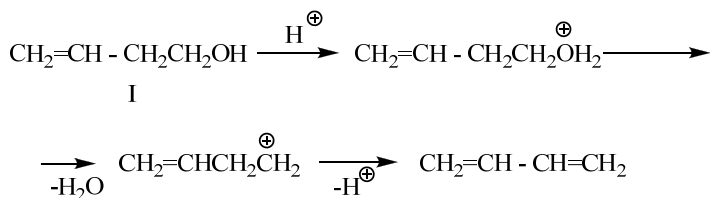


3. Կարբկատիոնի կայունացման սովորական ճանապարհը (տվյալ դեպքում) ֆորմալդեհիդի գրոհն է այդ կարբկատիոնի վրա և որպես հետևանք հետերոցիկլիկ միացությամբ՝ **տեղակալված 1,3-դիօքսանի** ստացումը:

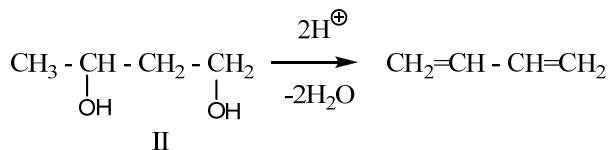


Ռեակցիայի ցանկացած վերջանյութ (I-III) կարող է օգտագործվել **բութադիեն** ստանալու համար՝ ջրի պոկմամբ, իսկ վերջին դեպքում՝ նաև ֆորմալդեհիդի:

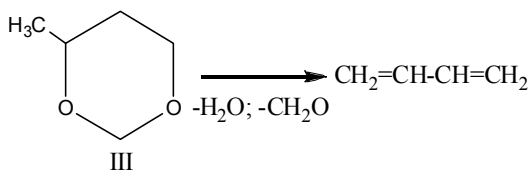
1.



2.

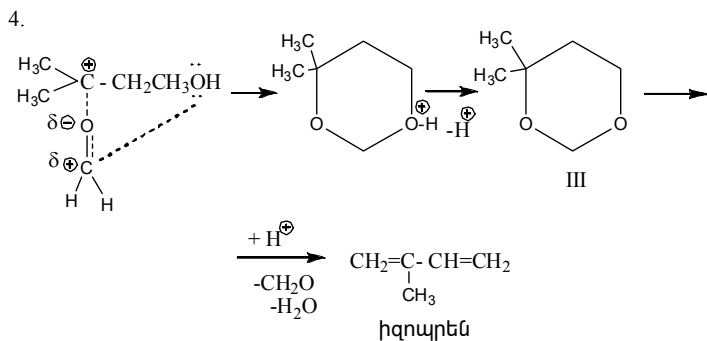
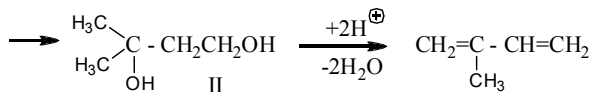
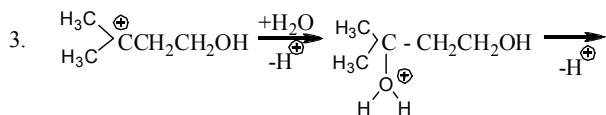
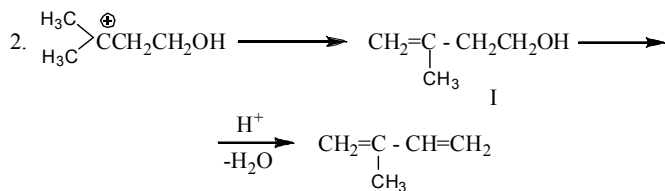
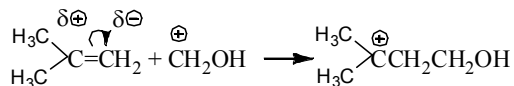
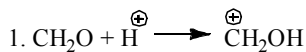
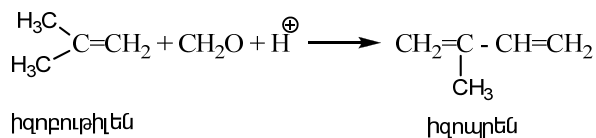


3.



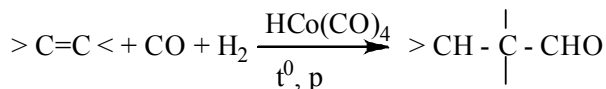
Փոխարկումների նմանատիպ շարքով արդյունաբերության մեջ իզոբութիլենից ստանում են **իզոպրեն**:

Ռեակցիան ընթանում է հետևյալ միմյանց հաջորդող փուլերով, ինչպես 1,3-բութադիենի ստացման դեպքում:



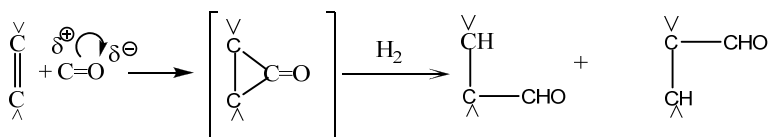
Օքսոսինթեզ (հիդրոֆորմիլում)

Այս ռեակցիան ածխածնի օքսիդի (CO) և ջրածնի (H₂) միացումն է օլեֆինների ալդեհիդների առաջացմամբ (*Ռեպեի* ռեակցիա):



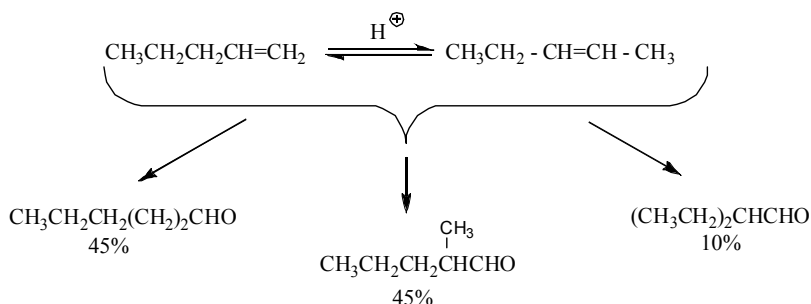
Ռեակցիան իրականանում է օլեֆինն ածխածնի մոնօքսիդի և ջրածնի հավասարամոլային խառնուրդով (օրինակ՝ ջրագազով) 50-250⁰C ջերմաստիճանում և 100-700 մթն ճնշման տակ (սովորաբար t⁰=75-200⁰C, p=100-300 մթն) մշակելիս՝ կոբալտ (Co) պարունակող կատալիզատորների ներկայությամբ: Կատալիզատորի ակտիվ մասը **կոբալտի հիդրոկարբոնիլն է՝ HCo(CO)₄**, որն առաջանում է օքսոսինթեզի պայմաններում ինչպես մետաղական կոբալտից, այնպես էլ նրա միացություններից՝ անցնելով **դիկոբալտ-օկտակարբոնիլի՝ Co₂(CO)₈**-ի առաջացման փուլով: Կոբալտի կարբոնիլների ներկայությամբ օքսոսինթեզի արագությունը ավելի մեծ է, քան մետաղական կոբալտի կամ նրա աղերի ներկայությամբ, քանի որ այս դեպքում ռեակցիայի դանդաղ փուլը կարբոնիլների առաջացումն է:

Օքսոսինթեզը կատալիտիկ պրոցես է, որի իրական մեխանիզմը պարզաբանված չէ, սակայն այն կարելի է պատկերացնել որպես նախապես առաջացող **ցիկլոպրոպանոնային օղակի բացում ջրածնով**:

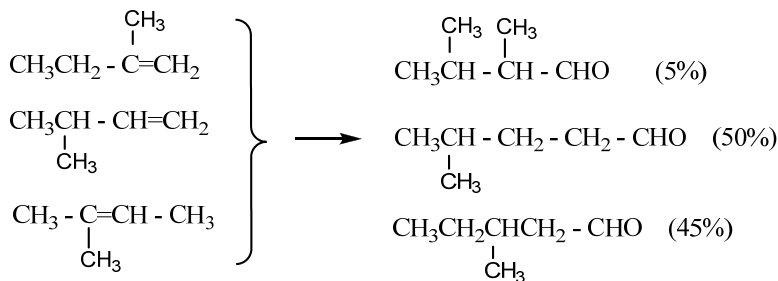


Օքսոսինթեզի արգասիքների բնույթը որոշվում է օլեֆինի կառուցվածքով և ռեակցիայի պայմաններով: Ծայրային կապով օլեֆիններն առաջացնում են մոտավորապես հավասար քանակու-

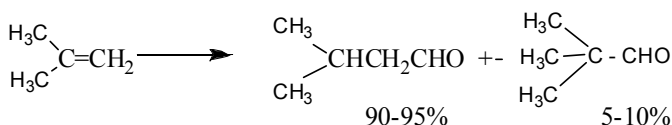
թյամբ ուղիղ և ճյուղավորված ածխածնային շղթայով ալդեհիդների խառնուրդ: Ոչ ծայրային կապով իզոմեր օլեֆիններն առաջացնում են նույն բաղադրության խառնուրդներ, ինչը բացատրվում է հավասարակշռությամբ, որը հաստատվում է իզոմեր օլեֆինների միջև ուժեղ թթվի՝ HCo(CO)_4 -ի ազդեցությամբ:



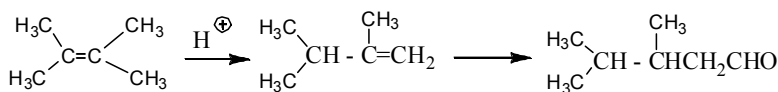
Նմանատիպ պատկեր է դիտվում նաև ճյուղավորված օլեֆինների համար:



Իզոբութիլենն օքսոսինթեզի ժամանակ գրեթե բացառապես առաջացնում է վերջանյութ, որը համապատասխանում է CO -ի միացմանը մեթիլենային խմբին:



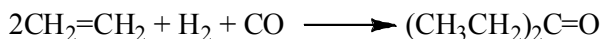
Տետրատեղակալված էթիլենները մասնակցում են օքսոսինթեզին միայն կրկնակի կապի նախնական տեղափոխմամբ ծայրային դիրք:



Հայտնի են դեպքեր, երբ օքսոսինթեզի ռեակցիայի մեջ ներգրավվել են **ֆունկցիոնալ տեղակալիչներով օլեֆիններ**՝ վինիլացետատ, ալիլացետատ, ալիլցիանիդ, կրոտոնա-, ֆումարա-, ուն-դեցիլենաթթուների էսթերները:

α,β-Չհագեցած ալդեհիդները և կետոններն օքսոսինթեզի պայմաններում սովորաբար վերականգնվում են համապատասխան հագեցած միացությունների: **Ստիրոլի** հիդրոֆորմիլումը, ինչպես ֆտորօլեֆինների դեպքում, նույնպես ուղեկցվում է զգալի հիդրումով: Դիենների համար դիտվում են մեկ կրկնակի կապի **հիդրում**, մյուս կրկնակի կապի **հիդրոֆորմիլում** (օրինակ՝ բութադիենից ստացվում է ածխածնի հինգ ատոմ պարունակող ալդեհիդների խառնուրդ):

Բացի օլեֆինների հիդրումից՝ օքսոսինթեզի ժամանակ տեղի են ունենում կողմնակի ռեակցիաներ՝ ալդեհիդների վերականգնումը մինչև սպիրտներ, նրանց ալդոլային և կրոտոնային կոնդենսացումները, ացետալացումը, պոլիմերումը և այլն, ինչպես նաև կետոնների առաջացումը, օրինակ՝

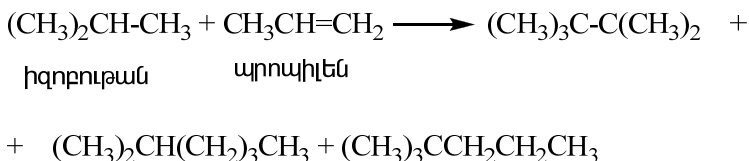


Այս ռեակցիաների մի մասը որոշ դեպքերում կարող է վերածվել նպատակային ռեակցիաների: Այսպես՝ բարձր օլեֆինների հիդրոֆորմիլումը կատարում են այնպես, որպեսզի ստացվեն սպիրտներ: Ամոնիակի ներկայությամբ իրականացվող օքսոսինթեզն առաջացնում է համապատասխան ամիններ (**ալդեհիդների վերականգնողական ամինացում**):

Օքսոսինթեզի արգասիքներն ունեն գործնական մեծ կիրառություն: Դա վերաբերում է հատկապես բարձր սպիրտներին, որոնք օգտագործվում են պլաստիկարարներ, լաքեր, քսայուղեր, սինթետիկ լվացող նյութեր ստանալու համար:

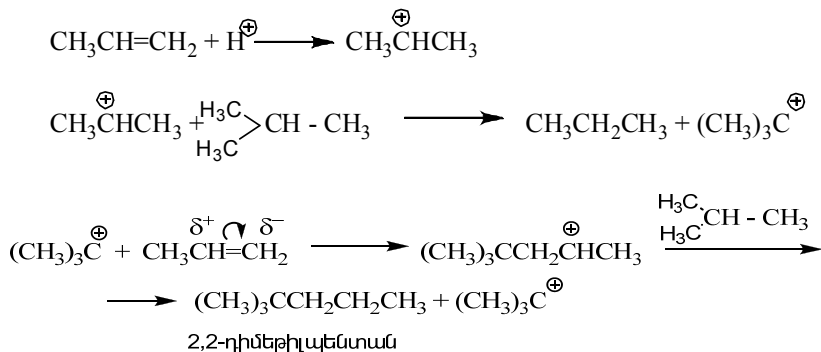
Ալկանների ալկիլումն ալկեններով

Շատ կարևոր են ներքին այրման շարժիչների համար բարձրորակ վառելիքի արտադրության մեջ լայն կիրառություն ստացած **ալկեններով ալկանների ալկիլման ռեակցիաները**: Ալկիլումն ընթանում է ցածր ջերմաստիճանում կատալիզատորների՝ AlCl_3 -ի, BF_3 -ի, խիտ H_2SO_4 -ի կամ անջուր HF -ի մասնակցությամբ: Եթիլենը չի մասնակցում այս ռեակցիաներին: Մեթանը և էթանը չեն ալկիլվում: Ռեակցիայի արդյունքներն արտահայտվում են հետևյալ սխեմայով՝

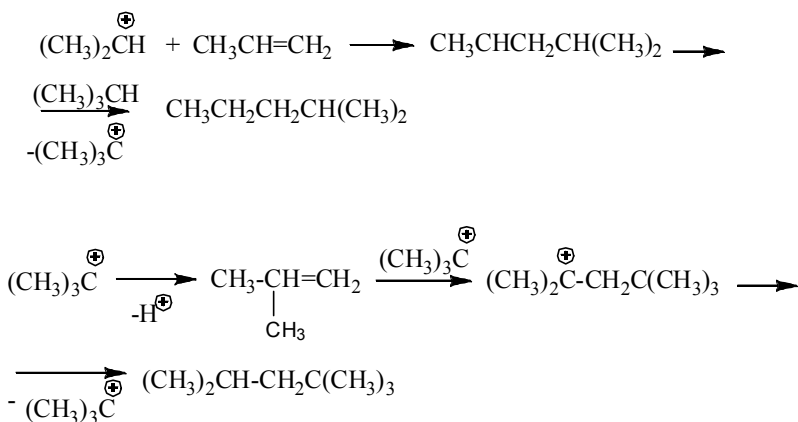


Ալկեններով ալկանների ալկիլման **մեխանիզմը** հետևյալն է: Ռեակցիան հարուցող թթվի պրոտոնը միանում է օլեֆինին (տվյալ դեպքում՝ պրոպիլենին) ըստ *Մարկովնիկովի* կանոնի՝ առաջացնելով **հզր-պրոպիլ կարբկատիոն**՝ $\text{CH}_3-\text{C}^+\text{HCH}_3$, որը, պոկելով պրոտոնը իզոբութանից, առաջացնում է համեմատաբար ավելի կայուն **երր-բութիլ կարբկատիոն**՝ $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$: Վերջինս միանում է օլեֆինի

նոր մոլեկուլին՝ առաջացնելով ավելի բարդ կարբկատիոն, որը կայունանում է՝ պոկելով պրոտոն իզոբութանի նոր մոլեկուլից, և շարունակվում է հետերոլիտիկ շղթայական ռեակցիան: Օրինակ՝

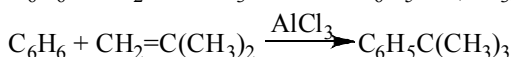
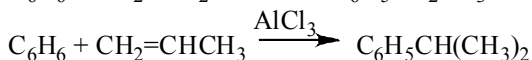
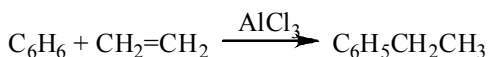


Ռեակցիայի ընթացքը կբարդանա օլեֆինի վրա *իզո*-պրոպիլ կարբկատիոնի $\text{CH}_3\text{-C}^+\text{HCH}_3$ հնարավոր հարձակմամբ, պրոտոնի (հետևաբար կատիոնային կենտրոնի) տեղաշարժի արդյունքում առաջացած կատիոնի իզոմերմամբ, ինչը և կհանգեցնի արգասիքների խառնուրդի առաջացմանը:



Արոմատիկ ածխաջրածինների ալկիլումն ալկեններով (բենզոլի հոմոլոգների սինթեզը)

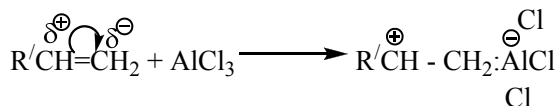
Բենզոլի հոմոլոգները կարելի է սինթեզել ոչ միայն բենզոլն ալկիլելով **ալկիլ-հալոգենիդներով** կամ **սպիրտներով**, այլ նաև **օլեֆիններով** ըստ *Ֆրիդել-Կրաֆտսի* ռեակցիայի՝ որպես կատալիզատոր օգտագործելով AlCl_3 -ը:



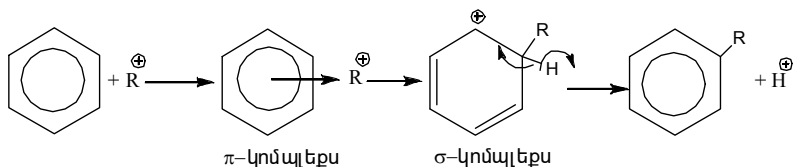
Ռեակցիան ընթանում է սենյակային ջերմաստիճանում: Շատ ակտիվ օլեֆինների փոխազդեցությունը բենզոլի հետ կարելի է իրականացնել ոչ միայն AlCl_3 -ի, այլ նաև այլ թթուների՝ խիտ H_2SO_4 -ի, HF -ի, H_3PO_4 -ի ներկայությամբ: Ինչպես երևում է բերված օրինակներից, ոչ սիմետրիկ կառուցվածք ունեցող օլեֆինները ներմուծում են բենզոլ **երկրորդային և երրորդային ալկիլ տեղակալիչներ**: Առաջնային տեղակալիչները, բացի **մեթիլ և էթիլ** տեղակալիչներից, այս եղանակով ներմուծել հնարավոր չէ, քանի որ միացման այս ռեակցիաներում (օլեֆինների մասնակցությամբ *Ֆրիդել-Կրաֆտսի* ռեակցիայի այս տարբերակը կարելի է դիտարկել որպես բենզոլի միացումն օլեֆիններին) գործում է *Մարկովնիկովի* կանոնը, այսինքն՝ բենզոլի ջրածինը միանում է օլեֆինի առավել հիդրոգենացված ածխածնին, իսկ ֆենիլ ռադիկալը՝ նրա հարևանին:

Բացի ալյումինի հալոգենիդներից (AlCl_3 , AlBr_3)՝ *Ֆրիդել-Կրաֆտսի* ռեակցիայի համար կատալիզատորներ կարող են ծառայել ըստ ազդեցության թուլացման կարգի BF_3 -ը (միայն ալկիլ ֆտորիդների համար), GaCl_3 -ը, SnCl_4 -ը, FeCl_3 -ը: Դրանց օգնությամբ ալկիլվում են միայն այն արոմատիկ միացությունները, որոնք ավելի նուկլեոֆիլ են, քան բենզոլը: Օլեֆիններով ալկիլման համար գերադասում են որպես կատալիզատոր օգտագործել օրթոֆոսֆորական թթուն՝ H_3PO_4 -ը:

Ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիաները բենզոլային օղակում էլեկտրոֆիլ տեղակալման տիպիկ ռեակցիաներ են: *Ֆրիդել-Կրաֆտսի* կատալիզատորի (եթե դա *Լյուիսի* թթու է) ազդեցությունն օլեֆինի վրա արտահայտվում է հետևյալ սխեմայով՝



Առաջացող ածխածնի ատոմի վրա մասնակի դրական լիցք (δ^+) կրող կոմպլեքսը հանդիսանում է ուժեղ էլեկտրոֆիլ ռեագենտ, որն էլ ածխածնի դրական ատոմով հարձակվում է արոմատիկ օղակի վրա, այսինքն՝ *Ֆրիդել-Կրաֆտսի* ռեակցիան հանդիսանում է տիպիկ էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիա (S_E):



Դասախոսություն 7

Թեմաներ՝ Չհագեցած ալիցիկլեր
Ֆուլվեններ

Չհագեցած ալիցիկլեր

Կարևոր չհագեցած ալիցիկլիկ միացություններ են հետևյալ համակարգերը՝

Ցիկլոպրոպեն



$t_{\text{ցլ.}} = -36^\circ\text{C}$ (գազ)

Ցիկլոհեքսեն



$t_{\text{ցլ.}} = 83^\circ\text{C}$

Ցիկլոբութեն



$t_{\text{ցն.}} = 2^{\circ}\text{C}$ (գազ)

Ցիկլոհեքսադիեն-1,3



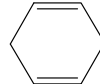
$t_{\text{ցն.}} = 80,5^{\circ}\text{C}$

Ցիկլոբութադիեն



ազատ վիճակում հայտնի չէ

Ցիկլոհեքսադիեն-1,4



$t_{\text{ցն.}} = 86-87^{\circ}\text{C}$

Ցիկլոպենտեն



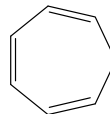
$t_{\text{ցն.}} = 44^{\circ}\text{C}$

Ցիկլոպենտադիեն



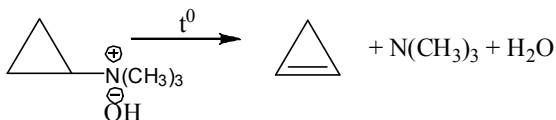
$t_{\text{ցն.}} = 42,5^{\circ}\text{C}$

Ցիկլոհեպտատրիեն

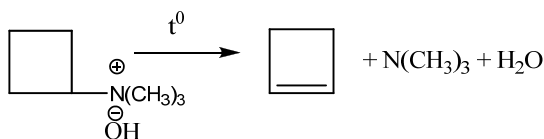


Չհագեցած եռ- և քառանդամանի ցիկլեր:

Ցիկլոպրոպենն ու **ցիկլոբութենն** ստանում են համապատասխան ցիկլոալկիլ տրիմեթիլամոնիումի հիդրօքսիդների ջերմային քայքայումից:



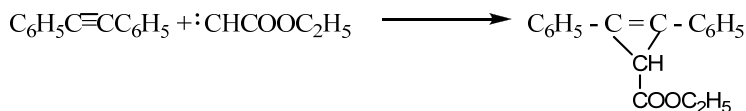
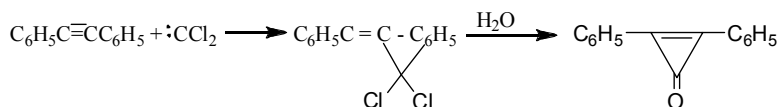
(Ն. Լ. Դեմյանով)



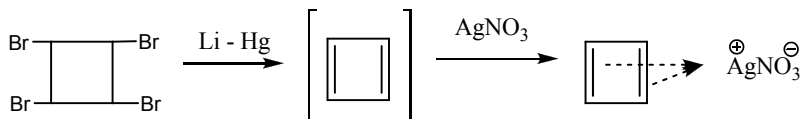
(Ռոբերտս)

Այս միացություններն անկայուն են, հատկապես ցիկլոպրոպենը, որը հեշտությամբ պոլիմերվում է:

Հայտնի են նաև ցիկլոպրոպենի ավելի կայուն ածանցյալներ: Դրանք կարելի է ստանալ, օրինակ, ացետիլենի ածանցյալների և որոշ կարբենների փոխազդեցությամբ:



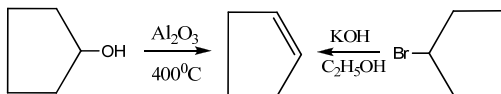
Ցիկլոպրոպադիենն ազատ վիճակում հայտնի չէ: Առաջին անգամ այն ստացել է *Նենիցեսկուն* 1,2,3,4-տետրաբրոմցիկլոպրոպանի և լիթիումի ամալգամի փոխազդեցությամբ և անջատել է արծաթի նիտրատի հետ π -կոմպլեքսի ձևով:



Հետազայուն ստացվել են ցիկլոպրոպադիենի նաև այլ π -կոմպլեքսներ:

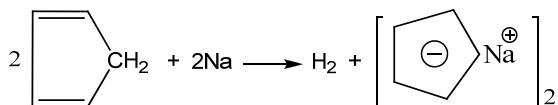
Ցիկլոպենտեն և ցիկլոպենտադիեն

Չհագեցած հինգանդամանի ցիկլիկ միացությունները կարող են ստացվել սովորական եղանակներով:



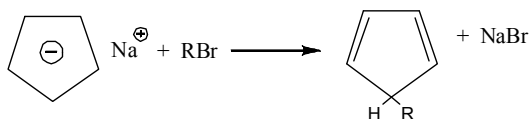
Ցիկլոպենտենն ու նրա նմանակներն օժտված են սովորական չհագեցած ածխաջրածինների հատկություններով:

Յուրահատուկ և հետաքրքիր հատկություններով է օժտված **ցիկլոպենտադիենը**, որն արդյունաբերությունում ստանում են կոքսացման գազերից, կերոսինի կամ բենզինի պիրոլիզի արգասիքներից: Դրա յուրահատկությունը կայանում է նրանում, որ մեթիլենային (CH_2) խմբի ջրածինները չափազանց շարժունակ են, և այդ ատոմներից մեկը կարող է տեղակալվել նատրիումով, ընդ որում՝ առաջացած անիոնում ածխածնի բոլոր ատոմները քիմիապես համարժեք են, քանի որ բացասական լիցքը հավասարաչափ բաշխված է նրանց միջև:

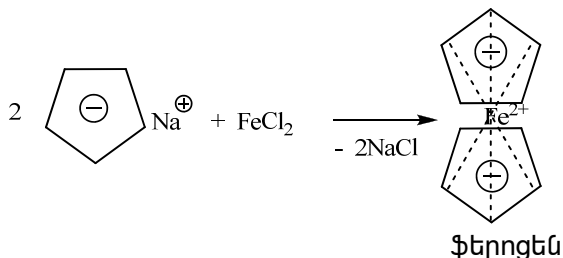


Այս ցիկլոպենտադիենիլ անիոնը, ըստ *Հյուկելի* կանոնի, արոմատիկ համակարգ է: Այն բավական կայուն է, չի իզոմերվում և չի պոկում պրոտոն այնպիսի լուծիչներից, ինչպիսիք են դիէթիլէթերը կամ տետրահիդրոֆուրանը:

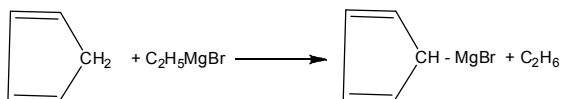
Ցիկլոպենտադիենիլ-նատրիումի և ալկիլ հալոգենիդների փոխազդեցությամբ կարող են ստացվել ցիկլոպենտադիենի հոմոլոգները,



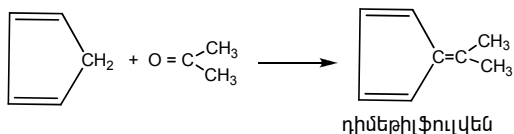
իսկ շատ մետաղների քլորիդների հետ փոխազդելիս՝ ֆերոցենի տիպի մետաղօրգանական միացություններ:



Ցիկլոպենտադիենի մագնեզիումօրգանական միացությունն առաջանում է ցիկլոպենտադիենի և ալկիլմագնեզիումհալոգենիդների փոխազդեցությամբ:

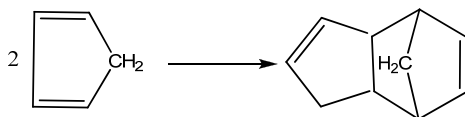


Մեթիլենային խմբի ջրածինների շարժունակությունը ցիկլոպենտադիենում արտահայտվում է նաև **ալդեհիդների և կետոնների** հետ հեշտ ընթացող կոնդենսացումով:

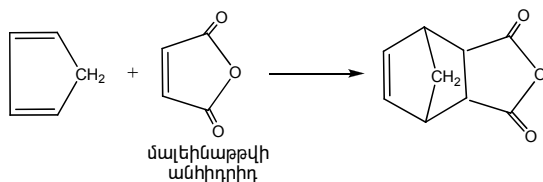


Այս եղանակով ստացվող միացությունները (**ֆուլվենները**) գունավոր չհագեցած ածխաջրածիններ են և ունեն մեծ դիպոլ մոմենտ ($\mu \sim 1,5\text{D}$):

Ցիկլոպենտադիենն արագ դիմերվում է՝ առաջացնելով **դիցիկլոպենտադիեն**:



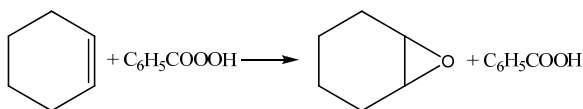
Այն ցուցաբերում է զուգորդված դիենների բնորոշ քիմիական հատկությունները, օրինակ՝ տալիս է *Դիլս-Ալդերի* ռեակցիա:



Չհագեցած վեցանդամանի ցիկլեր

Ցիկլոհեքսեն ստանում են ցիկլոհեքսանոլի կատալիտիկ դեհիդրատացմամբ՝ անցկացնելով դրա գոլորշիները ալյումինի օքսիդի (Al_2O_3) վրայով $350\text{--}400^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում: Դեհիդրատացման ժամանակ որպես ջուր խլող միջոցներ օգտագործվում են ծծմբական և ֆոսֆորական թթուները:

Ցիկլոհեքսենն օժտված է չհագեցած միացություններին բնորոշ հատկություններով՝ միացնում է հալոգեններ, գունազրկում է կալիումի պերմանգանատի լուծույթը, իսկ պերթթուների ազդեցությամբ առաջացնում է **ցիկլոհեքսենի օքսիդ**:

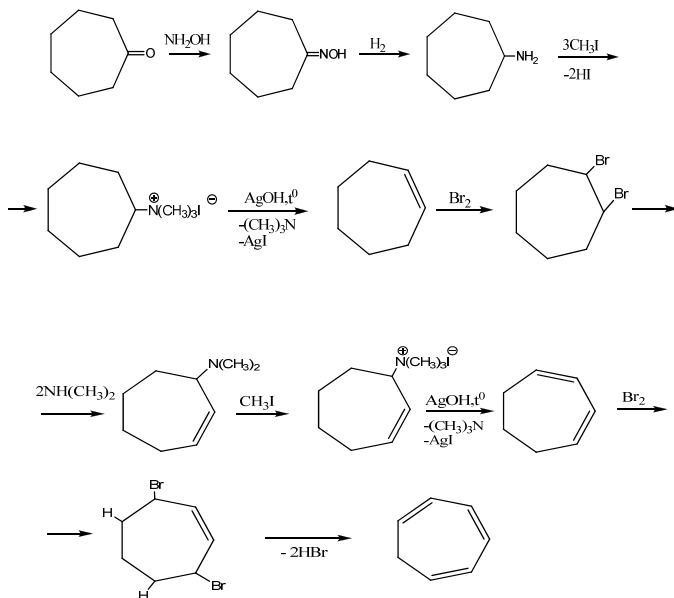


Ցիկլոհեքսադիեն-1,3-ը կրկնակի կապերի զուգորդմամբ տիպիկ դիեն է, մասնակցում է դիենային սինթեզին և զուգորդված դիեններին բնորոշ այլ ռեակցիաներին:

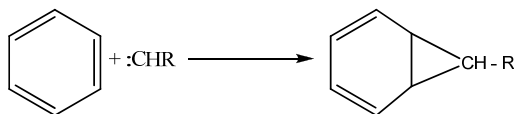
Ցիկլոհեպտատրիեն

Չհագեցած ցիկլոալկանների խմբում մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում **ցիկլոհեպտատրիենի** ածանցյալները: Առաջին

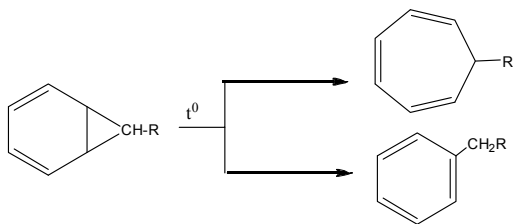
անգամ ցիկլոհեպտատրիենը սինթեզել է *Վիշլտենտերը* ցիկլոհեպտանոնի հիմքի վրա ըստ հետևյալ սխեմայի՝



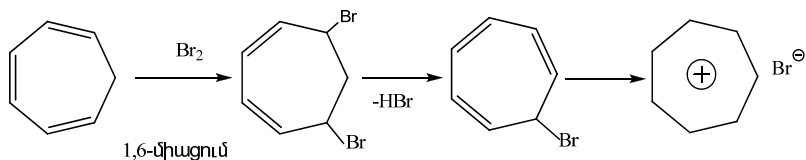
Ցիկլոհեպտատրիենի ածանցյալները կարող են ստացվել նաև բենզոլի և հազեցած շարքի դիազոմիացությունների փոխադրեցումբ: Դիազոմիացության քայքայման հետևանքով առաջացող կարբենը միանում է բենզոլին, և ստացվում են **նորկարանի** ածանցյալներ:



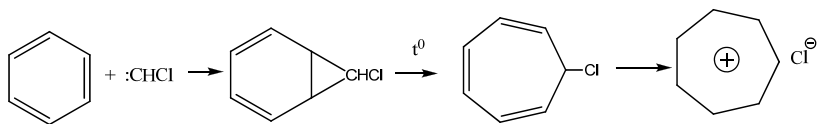
Կոնդենսված բիցիկլիկ միացությունը պիրոլիզի ենթարկելիս իզոմերվում է՝ առաջացնելով ինչպես **ցիկլոհեպտատրիենի**, այնպես էլ **բենզոլի** ածանցյալներ:



Ցիկլոհեպտատրիենը ռեակցիոնունակ, հեշտ պոլիմերվող միացություն է, լուծվում է օրգանական լուծիչներում և չի լուծվում ջրում: Դրանից ստացվող **տրոպիլիումի բրոմիդը** աղ է, որտեղ որպես կատիոն հանդես է գալիս արոմատիկ-իոնը՝ **տրոպիլիումի կատիոնը**:

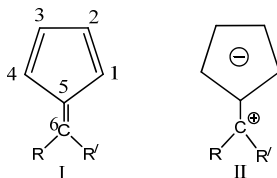


Տրոպիլիումի բրոմիդն աղանման է, լավ լուծվում է ջրում, արծաթի նիտրատ ավելացնելիս բրոմի իոնն անմիջապես անջատվում է արծաթի բրոմիդի ձևով: Տրոպիլիումի աղերը կարելի է ստանալ *Դ. Ն. Կուրսանովի* և *Մ. Ե. Կոլպինի* եղանակով՝ բենզոլին քլորկարբեն միացնելով:



Ֆուլվեններ

Ֆուլվենները վառ գունավորված ածխաջրածիններ են, որոնք պարունակում են էկզոցիկլիկ կրկնակի կապով ցիկլոպենտադիենիլային խմբավորում:

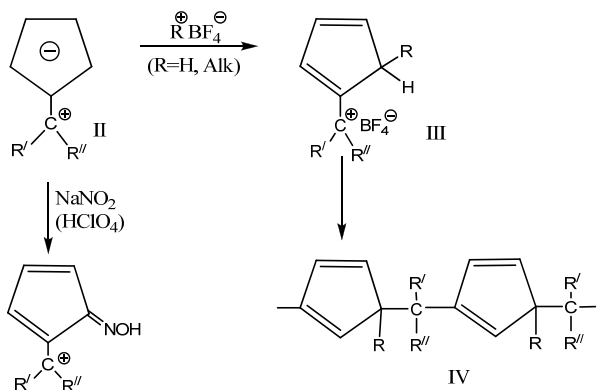


Ֆուլվենները բնութագրվում են ուժեղ լուսային կլանմամբ 2700Å մարզում և թույլ՝ 3600Å մարզում: Դրանք իզոմեր են բենզոլային ածխաջրածիններին:

Ֆուլվեններն ստանում են հիմքերի ներկայությամբ ցիկլոպենտադիենն ալդեհիդների և կետոնների հետ կոնդենսացնելով: Իրենց քիմիական հատկություններով ֆուլվենները զբաղեցնում են միջանկյալ դիրք արոմատիկ ածխաջրածինների և օլեֆինների միջև: Դրանց հատկությունները պայմանավորված են խաչաձև-գուգորդված կապերի համակարգ ներկայացնող կառուցվածքով (I), որով, ինչպես նաև երկբևեռ կառուցվածքով (II) պայմանավորված է դրանց գունավորվածությունը:

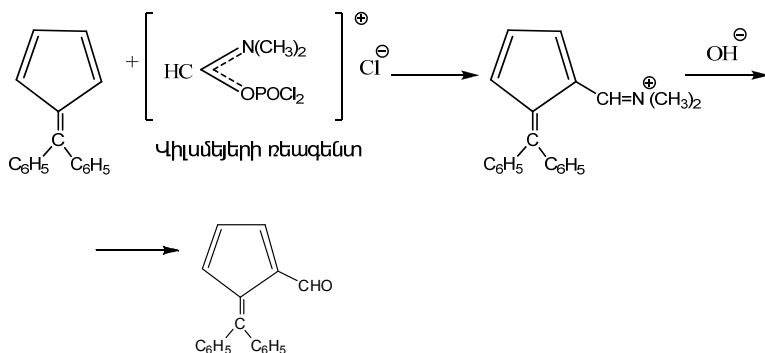
Եթե ածխածնի էկզոցիկլիկ ատոմի (6-C) մոտ գտնվում է էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչ, ֆուլվենները ցուցաբերում են դիենի հատկություններ (ցիկլոպենտադիենի նման): Իսկ եթե այդ ատոմի մոտ գտնվում է էլեկտրոնոդոնոր տեղակալիչ, ֆուլվենների հատկությունները որոշում են հիմնականում II կառուցվածքային բանաձևով (ցիկլոպենտադիենիլիդների նման): Ֆուլվենները ջերմակայուն չեն, հակում ունեն օքսիդանալու, մասնակցում են դիենային սինթեզի ռեակցիաներին և՛ որպես դիեններ, և՛ որպես դիենոֆիլներ:

Ֆուլվենները միացնում են հալոգեններ, առաջացնում են պերօքսիդային միացություններ և այլն: Ֆուլվենների մոտ դիպոլ մոմենտի առկայությունը (դիալկիլ- և դիարիլֆուլվենների մոտ $\mu=1,4D$), ինչպես նաև դրանց մասնակցությունը էլեկտրոֆիլ տեղակալման և նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաներին բացատրվում են II կառուցվածքով: Նույնիսկ $80^{\circ}C$ ջերմաստիճանում ֆուլվենները պրոտոնացվում են, ալկիլվում և նիտրոզանում:

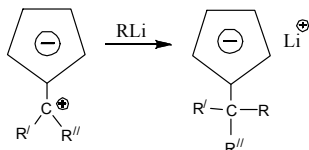


Առաջացող III աղը կայուն է միայն $80^{\circ}C$ ջերմաստիճանում և հեշտ պոլիմերվում է՝ առաջացնելով IV միացությունը:

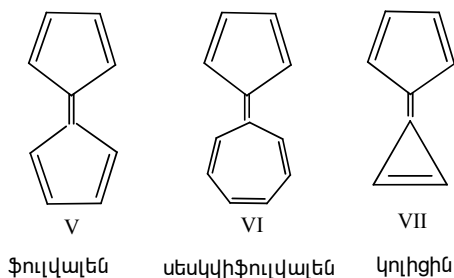
Ֆուլվենները ֆորմիլվում են *Վիլսմեյերի* ռեագենտով (POCl_3 -ը դիմեթիլֆորմամիդում):



Համաձայն II բանաձևի՝ ֆուլվենների վրա նուկլեոֆիլ հարձակումը կատարվում է ածխածնի էկզոցիկլիկ ատոմի վրա (օրինակ՝ լիթիումօրգանական միացության, մետաղների հիդրիդների միացումը և այլն):



Ֆուլվեններին մոտ են կանգնած **երկցիկլիկ** զուգորդված համակարգերը, որոնցում ցիկլերը միացած են էկզոցիկլիկ կրկնակի կապով, օրինակ՝ **ֆուլվալենները** (V), **սեսկվիֆուլվալենները** (VI) և **կոլիցինները** (VII):



Ֆուլվալենները և կոլիցինները առայժմ սինթեզվում են միայն իրենց ածանցյալների ձևով:

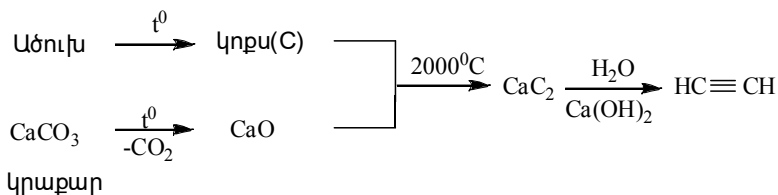
Դասախոսություն 8

Թեմաներ՝ Ալկիններ. ստացումը, քիմիական հատկությունները
Դիագետիլեն

Ալկիններ

Ստացման եղանակները: Արդյունաբերության մեջ ացետիլենն ստանում են հետևյալ եղանակներով.

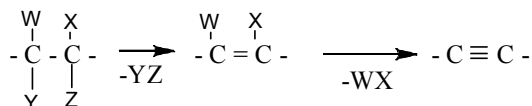
1. Կալցիումի կարբիդի հիդրոլիզից՝



2. Մեթանի օքսիդիչ պիրոլիզով՝

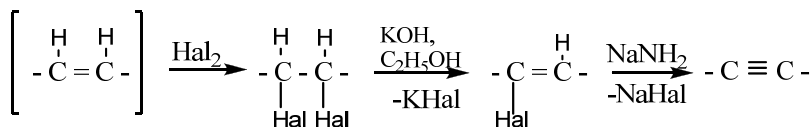


Եռակի $\text{C}\equiv\text{C}$ կապն առաջանում է երկու հարևան ածխածնի ատոմների մոտ գտնվող ատոմների կամ ատոմական խմբերի պոկման արդյունքում, ինչն ընդհանուր ձևով կարելի է պատկերել այսպես՝



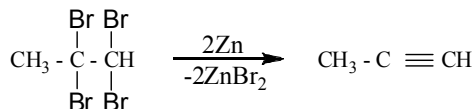
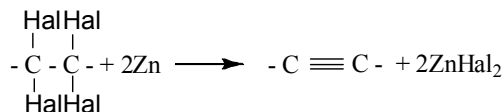
Ըստ այս ընդհանուր սխեմայի ընթանում են 1 և 2 ներքոբերյալ ռեակցիաները:

1. Վիցինալ դիհալոգենալկանների դեհիդրոհալոգենացումը:

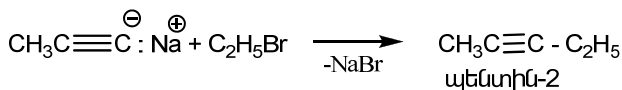
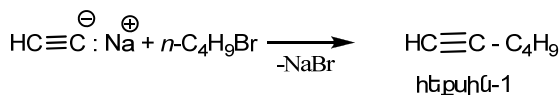
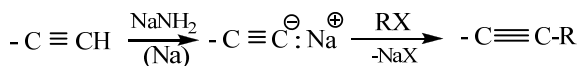


2. Տետրահալոգենիդների դեհալոգենացում

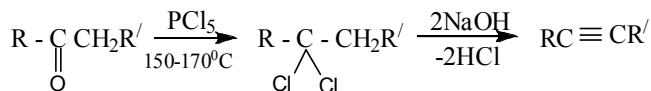
(տետրահալոգենիդների ստացումը եռակի կապի պաշտպանման եղանակ է):



3. Նատրիումի ագետիլենիդների փոխազդեցությունն առաջնային ալկիլալոգենիդների հետ:



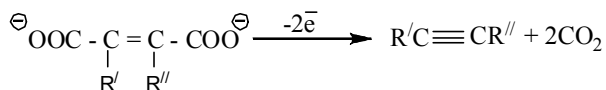
4. Ստացումը կետոններից (*Ա. Ե. Ֆավորսկու* եղանակ):



5. *Իոդիչի* ռեագենտի օգնությամբ:



6. Տեղակալված ֆունարաթթվի էլեկտրոլիզը հանգեցնում է տեղակալված ալկինների:

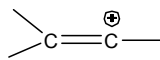


Ալկինների քիմիական հատկությունները: Ալկինները մասնակցում են էլեկտրոֆիլ միացման ռեակցիաներին (AdE), քանի որ նրանցում առկա են հարձակման համար բավական մատչելի էլեկտրոններ: Սակայն $-\text{C}\equiv\text{C}-$ եռակի կապն ավելի պակաս ռեակցիոնունակ է էլեկտրոֆիլ ռեագենտների նկատմամբ, քան $>\text{C}=\text{C}<$ կրկնակի կապը: $>\text{C}=\text{C}<$ կրկնակի կապի մեծ էլեկտրոնային խտությունը և այդ կապի էլեկտրոնների հարձակման համար մատչելի դիրքը սովորաբար դիտարկվում են որպես էլեկտրոֆիլ հարձակումը հեշտացնող հիմնական գործոններ: Առաջին հայացքից $-\text{C}\equiv\text{C}-$ եռակի կապի π -կապերի երկու զույգ էլեկտրոնները պետք է ավելի մատչելի լինեն էլեկտրոֆիլ հարձակման համար: Սակայն դա այդպես չէ և բացատրվում է հետևյալ գործոնների առկայությամբ:

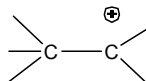
1. Ինչպես երևում է ՄՄՌ տվյալներից, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ եռակի կապի էլեկտրոնները դելոկալացված են մոլեկուլի առանցքի երկայնքով, այլ կերպ ասած՝ օժտված են **գլանային սիմետրիայով** այդ առանցքի նկատմամբ: Այդ պատճառով մինչ էլեկտրոֆիլ ռեագենտը կկարողանա կապվել $-\text{C}\equiv\text{C}-$ եռակի կապի էլեկտրոնային զույգերից մեկի հետ, պետք է տեղի ունենան ընդհանրացված էլեկտրոնային ամպի լոկալացում, էլեկտրոնային զույգերի առաջացում: Մինչդեռ $>\text{C}=\text{C}<$ կրկնակի կապի π -էլեկտրոնները փոխազդեցության մեջ են մտնում էլեկտրոֆիլ ռեագենտների հետ որպես լոկալացված զույգեր:
2. Եռակի կապ առաջացնող ածխածնի ատոմները արդեն բավական էլեկտրաբացասական են և աղքատացած են էլեկտրոններով (ի տարբերություն էթիլենի, որի մոլեկու-

լում առկա է 6 էլեկտրոնային զույգ $::C::C::$, ացետիլենում կա ընդամենը 5 էլեկտրոնային զույգ $:C:::C:$ ։ Այդ պատճառով $-C\equiv C-$ ածխածնի ատոմները հակված չեն ընդհանրացնել իրենց էլեկտրոնային զույգերից մեկը էլեկտրոֆիլների հետ և ընդունել դրական լիցք։ Այդ դիմադրությունը էլ ավելի է մեծանում էլեկտրաբացասական խմբերի առկայության դեպքում։

3. $-C\equiv C-$ եռակի կապին էլեկտրոֆիլ ռեագենտի միացման արդյունքում առաջացող կարբկատիոնի երկրաչափական տեսքը գծային է, ինչը իրենից ներկայացնում է անկայուն համակարգ, մինչդեռ $>C=C<$ կրկնակի կապին էլեկտրոֆիլի միացման արդյունքում առաջացող կարբկատիոնը ունի հարթ տրիգոնալ կառուցվածք և անհամեմատ ավելի կայուն է։



անկայուն



ավելի կայուն

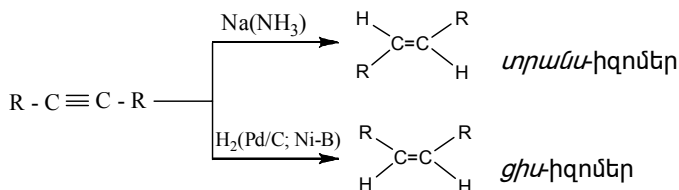
Համեմատած կրկնակի կապի հետ՝ եռակի կապն ավելի ռեակցիոնունակ է էլեկտրոններով հարուստ ռեագենտների, այսինքն՝ **նուկլեոֆիլների** նկատմամբ։ Ալկինները մասնակցում են **նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաներին (Ad_N)**, որոնք հայտնի չեն պարզ ալկենների համար։

Բացի միացման ռեակցիաներից՝ 1-ալկիններին բնութագրական են **տեղակալման ռեակցիաները**, որոնք պայմանավորված են եռակի կապով կապված ածխածնի հետ միացած ջրածնի ատոմի «թթվայնությամբ»։ Այսպիսով՝ ալկինների քիմիական հատկությունները կարելի է բաժանել հետևյալ չորս խմբերի։

1. Ալկինների միացման ռեակցիաները

1. *Ջրածնի միացումը*։ - $C\equiv C$ - եռակի կապը վերականգնելիս հնարավոր է երկու իզոմեր ալկենների առաջացումը՝ *ցիս*- և *տրանս*- (եթե, իհարկե, եռակի կապը չի գտնվում շղթայի

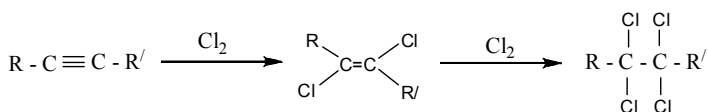
ծայրում): Թե այդ իզոմերներից որը կգերակշռի, կախված է վերականգնիչի բնույթից: Ալկինները հեղուկ ամոնիակում Na-ով կամ Li-ով վերականգնելիս *տրանս*-ալկենները գերակշռում են, իսկ *ցիս*-ալկենները գրեթե բացառապես (մինչև 98%) առաջանում են որոշ կատալիզատորների (հատուկ պատրաստված պալադիում՝ **Լինդլարի կատալիզատոր**, կամ հայր և որդի **Քրաունների** առաջարկած **նիկելի բորիդ**) ներկայությամբ ալկինները հիդրելիս:



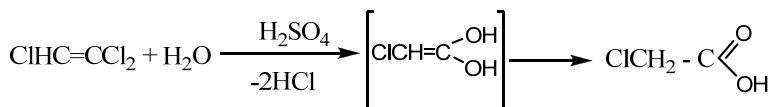
Նման ռեակցիաները, որոնց արդյունքում երկու և ավելի հնարավոր տարածական (ստերեո) իզոմերներից հիմնականում կամ ամբողջությամբ առաջանում է մեկը, անվանում են ստերեո-սելեկտիվ (տարածաընտրողական) ռեակցիաներ:

Ստերեոսելեկտիվությունը տեղեկություն է տալիս ռեակցիայի ստերեոքիմիայի մասին: Ալկինների *ցիս*-վերականգնման ստերեոսելեկտիվությունը պայմանավորված է ջրածնի երկու ատոմների միացմամբ կատալիզատորի մակերեսի վրա գտնվող ալկինի միևնույն կողմից: *տրանս*-վերականգնման մեխանիզմը դեռ լիովին պարզաբանված չէ:

2. Քլորի և բրոմի միացումը: Ռեակցիան իրականանում է երկու հեշտ բաժանվող փուլերով, որոնցից շատ ակտիվ է ընթանում առաջինը (*տրանս*-միացում):



Ացետիլենը քլորի ոչ բավարար քանակության դեպքում առաջացնում է 1,2-դիքլորէթիլեն, իսկ ավելցուկի դեպքում՝ 1,1,2-տետրաքլորէթան: Արդյունաբերության մեջ տետրաքլորէթանից ալկալիներով (կրով) պոկում են քլորաջրածին և ստանում են կարևոր լուծիչ՝ **տրիքլորէթիլեն $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$** , որի հիդրոլիզը ծծմբական թթվի ներկայությամբ հանգեցնում է **մոնոքլորքացախաթթվի**:



3. Հալոգենաջրածինների միացումը ևս ընթանում է երկու բաժանելի փուլերով: Օրինակ՝ ացետիլենին քլորաջրածին միացնելիս առաջին փուլում ստանում են վինիլքլորիդ (դա նրա ստացման արդյունաբերական եղանակներից մեկն է):

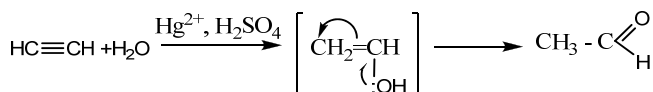


Քլորաջրածնի երկրորդ մոլեկուլը միանում է ըստ *Մարկովնիկովի* կանոնի՝ առաջացնելով **1,1-դիքլորէթան** (էթիլիդեն քլորիդ):

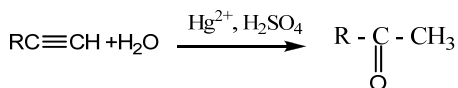


Նման ձևով են առաջանում **վինիլ բրոմիդը և էթիլիդենբրոմիդը**: Բրոմաջրածնի միացում հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի այս դեպքում հայտնի է:

4. Երկարժեք սնդիկի (Hg^{2+}) միացությունների ներկայությամբ ացետիլենային միացությունները **ջուր են միացնում** համաձայն *Մարկովնիկովի* կանոնի, ընդ որում՝ ացետիլենից առաջանում է **ացետալդեհիդ** (*Ս. Գ. Կուլչերովի* ռեակցիա)՝



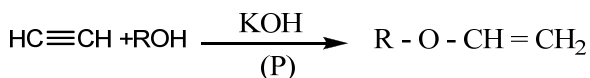
իսկ դրա հոմոլոգներից՝ **կետոններ**՝



ընդ որում՝ եթե հիդրատացվող մոլեկուլում եռակի կապը ծայրային է՝ **մեթիլ-կետոններ**:

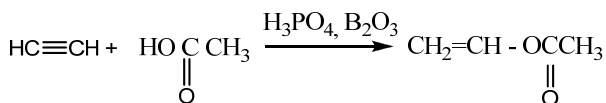
Ացետիլենի հիդրատացումը կարևոր արդյունաբերական պրոցես է, համաձայն որի՝ արտադրվում է **ացետալդեհիդի** զգալի մասը, որից այնուհետև ստանում են քացախաթթու, էթիլ սպիրտ և այլ նյութեր:

5. Որպես կատալիզատոր կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ և մի քանի մթնոլորտ ճնշման տակ ացետիլենը և $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ տիպի ացետիլենային միացությունները **միացնում են սպիրտներ**՝ առաջացնելով ալկիլվինիլային եթերներ (*Ֆավորսկու-Շոտտակովսկու-Ռեպեի* ռեակցիա):



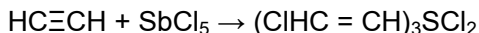
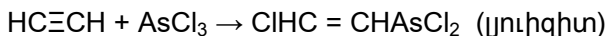
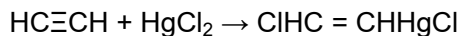
Ռեակցիան իրականացնում են արդյունաբերական ծավալներով: Ացետիլենային միացությունների հետ նման ձևով են փոխազդում նաև **մերկապտաները (RSH)**:

6. Հետերոգեն կատալիզի պայմաններում (H_3PO_4 կամ B_2O_3) ացետիլենին միանում է **քացախաթթուն**, և առաջանում է վինիլային էսթեր՝ **վինիլացետատ**:



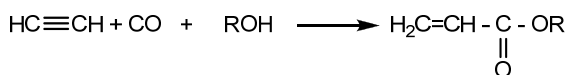
Վինիլացետատը կարևոր մոնոմեր է, որից ստանում են **պոլի-վինիլացետատ** արժեքավոր պոլիմերը, որն այնուհետև կարող է նաև հիդրոլիզվել՝ առաջացնելով **պոլիվինիլսպիրտ**:

7. Ացետիլենին միանում են որոշ մետաղների քլորիդներ:



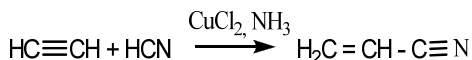
Ացետիլենի հոմոլոգների համար այս ռեակցիաներն ուսումնասիրված չեն:

8. Նիկելի կարբոնիլի $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ և այլ մետաղների կարբոնիլների ներկայությամբ ացետիլենին **միանում են ածխածնի մոնօքսիդ (CO) և ջուր** (կամ սպիրտ ROH)՝ առաջացնելով **ակրիլաթթու** կամ **դրա էսթերները** (Ռեպեի ռեակցիա):



Ռեակցիան ունի կարևոր արդյունաբերական նշանակություն:

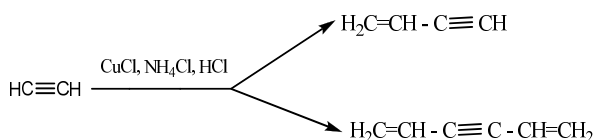
9. Կատալիզատորի ($\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$) ներկայությամբ ացետիլենին **միանում է կապտաթթու** և առաջացնում է **ակրիլոնիտրիլ**:



Սա ակրիլոնիտրիլի ստացման երեք կարևորագույն արդյունաբերական եղանակներից մեկն է:

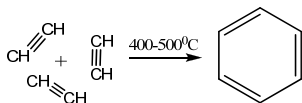
2. Ացետիլենի պոլիմերման ռեակցիաները

1. Ացետիլենը, անցկացվելով CuCl -ի և NH_4Cl -ի թթվային ջրային լուծույթի միջով, ենթարկվում է դիմերման՝ առաջացնելով **վինիլացետիլեն**, և տրիմերման՝ առաջացնելով **դիվինիլացետիլեն** (Նյուլանդի ռեակցիա):



Տվյալ պրոցեսն իրականացվում է արդյունաբերության մեջ վինիլացետիլենի, իսկ դրանից էլ քլորոպրենի և քլորոպրենային կաուչուկի ստացման համար: Որոշ երկրներում վինիլացետիլենի մասնակի հիդրումով ստանում են 1,3-բութադիեն՝ բութադիենային կաուչուկի համար:

2. 1866 թ.-ին *Բերտլոն* հայտնագործել է ացետիլենի ցիկլիկ տրիմերման ռեակցիան, որն իրականացվել է $400-500^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում ացետիլենի երկարատև տաքացման պայմաններում և հանգեցրել է բենզոլի ստացմանը չնչին ելքով:



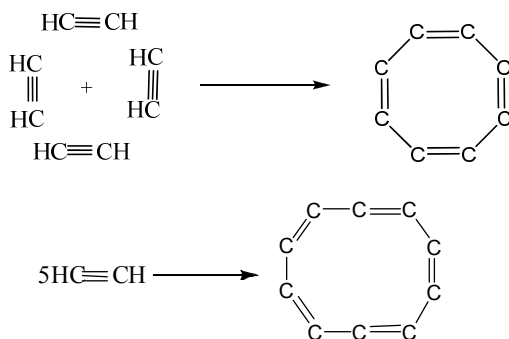
Ն. Դ. Ջելինսկին և Բ. Ա. Կազանսկին ձևափոխել են այս ռեակցիան՝ 400°C ջերմաստիճանում ացետիլենն անցկացնելով որպես կատալիզատոր փայտածխի վրայով: Այս դեպքում բենզոլը, դրա հոմոլոգները, նավթալինը ստացվում են բարձր ելքերով:

Տեղակալված ացետիլենները տրիմերվում են սենյակային ջերմաստիճանում՝ առաջացնելով տեղակալված բենզոլներ լավ ելքերով, երբ որպես կատալիզատոր օգտագործվում է $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})$ -ը կամ էլ քրոմի որոշ կոմպլեքսային աղեր:

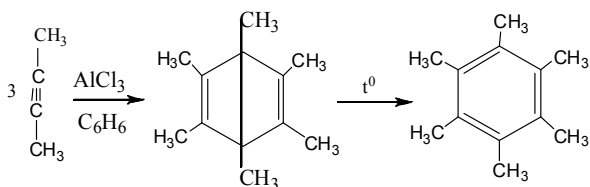
3. Բարձրամոլեկուլային արգասիքի առաջացմամբ ացետիլենի պոլիմերման առավել հայտնի պրոցեսը պոլիմերումն է **մետաղական պղնձի** կատալիզատորի ներկայությամբ $200-300^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային պայմաններում: Առաջանում է այսպես կոչված **կուպրենը**, որը $(\text{C}_2\text{H}_2)_x$ վերջնականապես չբացահայտված բաղադրությամբ դեղնավուն, թեթև, որևէ լուծիչում չլուծվող փոշի է:

4. Ացետիլենը ենթարկվում է **տետրամերման և պենտամերման** համապատասխանաբար **ցիկլոկտատետրաենի և ցիկլոդեկապենտաենի** առաջացմամբ տետրահիդրոֆուրանի միջավայրում,

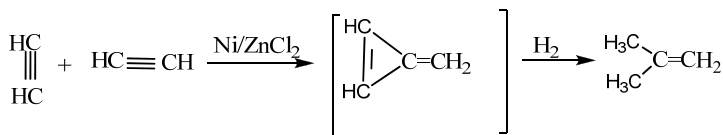
20 մթն ճնշման տակ (*Ռեպերի* ռեակցիա): Կատալիզատորն է նիկելի ցիանիդի ամիակատը կամ նիկելի ացետիլենիդը:



5. 1966 թ.-ին *Շեֆերը* հայտնաբերել է, որ դիմերիլացետիլենի բենզոլային լուծույթը, AlCl_3 -ի վրա որոշ ժամանակ պահելով, ենթարկվում է տրիմերման՝ առաջացնելով հեքսամերիլբիցիկլո[2.2.0]-հեքսադիեն («հեքսամերիլդյուարի բենզոլ»), որը տաքացնելիս իզոմերվում է՝ առաջացնելով **հեքսամերիլբենզոլ**:



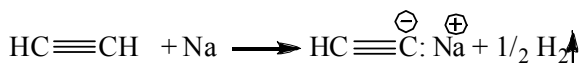
6. Ացետիլենը նիկելի վրա ցինկի քլորիդի ներկայությամբ (Ni/ZnCl_2) հիդրելիս առաջացնում է **իզոբուրիլեն**: Ենթադրվում է, որ որպես միջանկյալ արգասիք «կրոս-դիմերման» արդյունքում առաջանում է ստորև բերված կառուցվածքի դիմերը (Ա. Դ. Պետրով):



3. Ացետիլենի ջրածնի ատոմների տեղակալման ռեակցիաներ

Ալկինների թթվայնությունը: Ըստ Բրոյնստեդ-Լոուրիի տեսության՝ թթուների թթվայնությունը որոշվում է H^+ պրոտոն անջատելու հակվածության չափով: Մեծ թթվայնություն ունեն այն միացությունները, որոնցում ջրածնի ատոմը կապված է էլեկտրաբացասական տարրի ատոմի հետ (N, O, S, Hal):

Օրգանական քիմիայում հաճախ հարկ է լինում գործ ունենալ այնպիսի միացությունների թթվայնության հետ, որոնք չեն գունավորում լակմուսը կարմիր գույնի, չունեն թթու համ և այնուամենայնիվ ունեն պրոտոն H^+ անջատելու շատ թույլ հակում: **Եռակի կապով կապված ածխածնի ատոմը իրեն պահում է որպես բոլորովին այլ տարր, ավելի էլեկտրաբացասական, քան միակի և կրկնակի կապերով կապված ածխածնի ատոմները:** Արդյունքում եռակի կապով կապված ածխածնի մոտ գտնվող ջրածինը ($HC \equiv CH$, $HC \equiv CR$) ցուցաբերում է զգալի թթվայնություն: Օրինակ՝ նատրիումը փոխազդում է ացետիլենի հետ ջրածնի անջատմամբ և նատրիումի ացետիլենիդի առաջացմամբ:

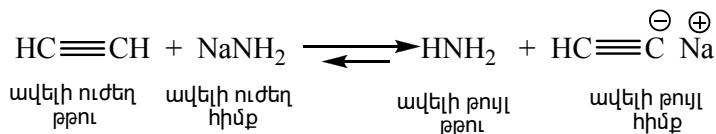


Որքա՞ն ուժեղ թթու է ացետիլենը: Համեմատենք այն **ամոնիակի և ջրի** հետ:

Մետաղական նատրիումը փոխազդում է ամոնիակի հետ նատրիումի ամիդի ($NaNH_2$) առաջացմամբ, որը թույլ թթվի՝ ամոնիակի աղն է:

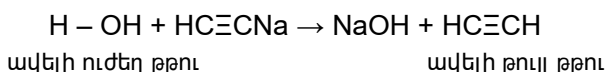


Եթերում լուծված նատրիումի ամիդին ացետիլեն ավելացնելիս անջատվում է ամոնիակ, և առաջանում է նատրիումի ացետիլենիդ:



Ավելի թույլ թթու հանդիսացող ամոնիակը դուրս է մղվում իր աղից ավելի ուժեղ թթվով՝ ացետիլենով:

Նատրիումի ացետիլենիդին ջուր ավելացնելիս առաջանում են NaOH և ացետիլեն: Ավելի թույլ թթուն ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) դուրս է մղվում իր աղից ավելի ուժեղ թթվով՝ ջրով (H_2O):

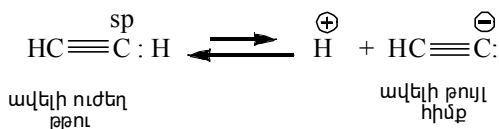


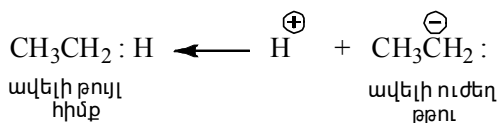
Այսպիսով՝ **ացետիլենն ավելի ուժեղ թթու է, քան ամոնիակը, սակայն ավելի թույլ, քան ջուրը:**

Նմանատիպ թթվայնություն են ցուցաբերում նաև մյուս ալկինները, որոնք ունեն ջրածնի ատոմ եռակի կապի մոտ ($-\text{C}\equiv\text{CH}$):

Ինչպե՞ս կարելի է բացատրել եռակի կապի մոտ եղած ջրածնի ատոմի թթվային հատկությունը: Ինչպե՞ս կարելի է բացատրել այն փաստը, որ ացետիլենը ավելի ուժեղ թթու է, քան էթանը: Բացատրությունը տալիս է անիոնների էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիայի դիտարկումը:

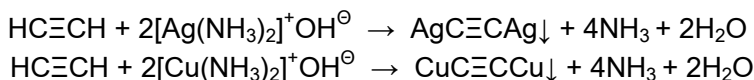
Եթե ացետիլենն ավելի ուժեղ թթու է, քան էթանը, ապա ացետիլենիդ անիոնը պետք է լինի ավելի թույլ հիմք, քան էթիլ անիոնը ($\text{C}_2\text{H}_5^\ominus$): Ացետիլենիդ անիոնում էլեկտրոնային ազատ զույգը զբաղեցնում է sp -հիբրիդացված, իսկ էթիլ-անիոնում՝ sp^3 -հիբրիդացված օրբիտալ:



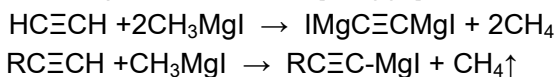


Թթվի հետ ընդհանրացման համար այդ էլեկտրոնային զույգի մատչելիությունը որոշում է անիոնի հիմնայնությունը: sp -Օրբիտալը, համեմատած sp^3 -օրբիտալի հետ, օժտված է ավելի քիչ p և ավելի շատ s բնույթով: p -Օրբիտալի էլեկտրոնը գտնվում է միջուկից որոշակի հեռավորության վրա և համեմատաբար թույլ է կապված, s -օրբիտալի էլեկտրոնն ավելի մոտ է գտնվում միջուկին և ավելի ամուր է կապված: Ացետիլենիդ-անիոնն ավելի թույլ հիմք է, քանի որ դրա էլեկտրոնային զույգն ավելի ամուր է պահվում sp -օրբիտալի վրա:

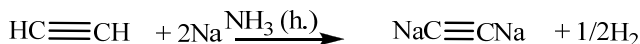
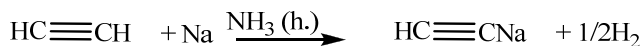
1. Ացետիլենի և 1-ալկինների փոխազդեցությունը Ag_2O -ի կամ CuCl -ի ամոնիակային լուծույթի հետ բերում է համապատասխանաբար անլուծելի ացետիլենիդների՝ արծաթի անգույն ացետիլենիդի ($\text{AgC}\equiv\text{CAg}$) և բալի երանգով դարչնագույնից ($\text{CuC}\equiv\text{CCu}$) մինչև դեղնադարչնագույն ($\text{RC}\equiv\text{CCu}$) պղնձի ացետիլենիդների առաջացմանը: Այդ ացետիլենիդները պայթյունավտանգ են:



2. Ացետիլենի և ալկիլ մագնեզիումի հալոգենիդի (RMgX , *Քրինյարի* ռեակտիվ) փոխազդեցության ժամանակ պրոտոնացվող ջրածինը կապվում է ալկիլ ռադիկալի հետ՝ առաջացնելով ալկան (RH), իսկ ջրածնի ատոմը տեղակալվում է MgX մնացորդով, ինչը հանգեցնում է *Իոցիչի* ռեագենտի առաջացմանը: Այս փաստը նույնպես հաստատում է, որ ացետիլենը ավելի թթվային է, քան մեթանը:

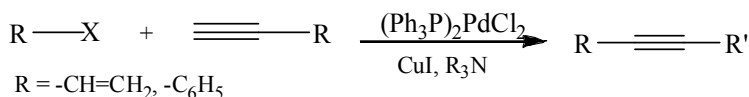


3. Ացետիլենի և հեղուկ ամոնիակում մետաղական նատրիումի փոխազդեցության ժամանակ ացետիլենի ջրածինը տեղակալվում է նատրիումով:



Մագնեզիումի ացետիլենային ածանցյալները և նատրիումի ացետիլենիդները լայնորեն կիրառվում են օրգանական սինթեզում և իրենց վարքով նման են *Գրինյարի* ռեակտիվին:

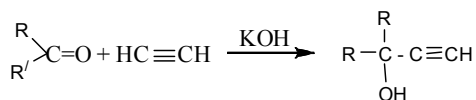
4. **Սոնոգաշիրայի միացում:** Տերմինալ (ծայրային) ալկինների միացումն **արիլ** կամ **վինիլ հալոգենիդներին** իրականացվում է պալադիումի որոշակի միացությունների, պղնձի (I) յոդիդի և երկրորդային կամ երրորդային ամինային հիմքերի կատալիտիկ համակարգի ներկայությամբ: Սովորաբար այս ռեակցիան պահանջում է անջուր և անօդ պայմաններ, հակառակ դեպքում փոխազդեցությունը չի ընթանա: Ռեակցիայի ընթացքում առաջանում է C—C կապ հալոգենիդի sp^2 -ատոմի և ալկինի sp -ատոմի միջև: Այս կրուս-համակցումը տարբերվում է մյուսներից նրանով, որ ռեակցիայի ելանյութերից մեկը՝ ալկինը, անհրաժեշտ չէ նախապես ակտիվացնել՝ վերածելով այն մետաղօրգանական միացության:



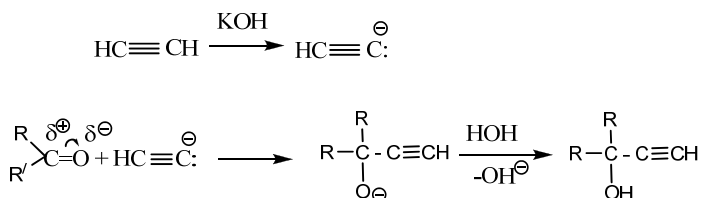
4. Կոնդենսման ռեակցիաներ

Այս ռեակցիաների իրականացումը նույնպես կապված է sp -հիբրիդացման վիճակում գտնվող ածխածնի ատոմի մոտ ջրածնի ատոմի շարժունակության հետ:

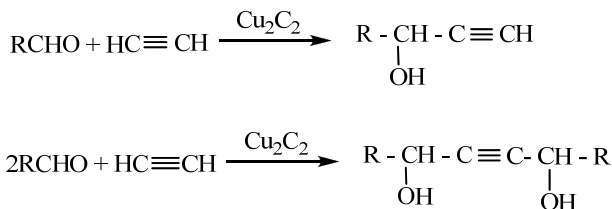
1. KOH-ի ներկայությամբ ացետիլենը (ոչ մեծ ճնշման պայմաններում) **փոխազդում է կետոնների հետ** (*Ա. Ե. Ֆավորսկու* ռեակցիա):



Ռեակցիայի ընթացքը պատկերվում է հետևյալ կերպ՝

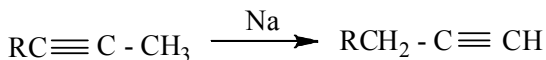


2. Պղնձի ացետիլենիդի ներկայությամբ ացետիլենը **միանում է ալդեհիդներին** (*Ռեպեի* ռեակցիա):

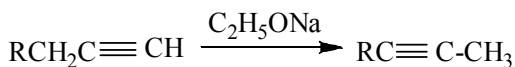


Հատկապես կարևոր է ացետիլենի միացումը ֆորմալդեհիդին, որը հանգեցնում է պրոպարգիլ սպիրտի և 1,4-բութինդիոլի առաջացմանը:

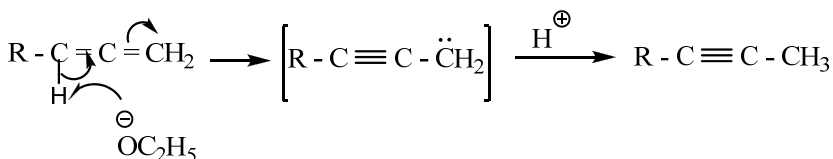
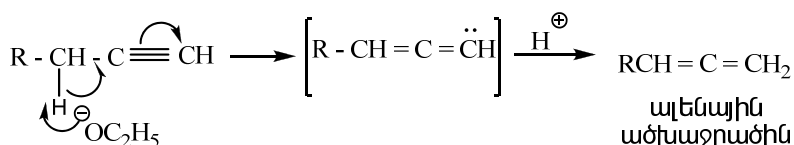
3. **Ֆավորսկու** ացետիլեն-ալեն-դիենային վերախմբավորումը: Տեղակալված ացետիլենները մետաղական նատրիումի ներկայությամբ տաքացնելիս եռակի կապը տեղաշարժվում է ծայրային դիրք՝ առաջացնելով 1-ալկին՝



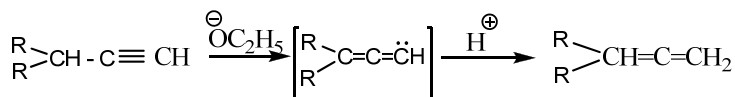
իսկ վերջիններս **ալկալու** ներկայությամբ տաքացնելիս տեղի է ունենում հակառակ պրոցեսը:



Ռեակցիան, հավանաբար, կայանում է նրանում, որ ալկօքսի-անիոնը ($\text{RO}^\ominus$) պրոտոն է պոկում եռակի կապի հարևան CH_2 խմբից, և $\text{C}-\text{H}$ կապի ազատված էլեկտրոնային զույգը հաջորդաբար առաջացնում է երկու նոր π -կապեր՝ երրորդ (տվյալ դեպքում) և երկրորդ ածխածնի ատոմների միջև՝ ստիպելով նախկին π -կապերի էլեկտրոններին տեղափոխվել ծայրային ածխածնի ատոմի մոտ, որն այդ էլեկտրոնային զույգերի համար պրոտոններ է վերցնում ռեակցիայի միջավայրից:

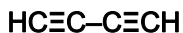


Եթե պրոպարգիլային դիրքում առկա է միայն մեկ ջրածնի ատոմ, ռեակցիան ավարտվում է առաջին փուլով, իսկ ալկինը վերափոխվում է դիենի՝



կամ տեղակալված ալենի, որը այնուհետև ընդունակ է վերախմբավորվել՝ առաջացնելով զուգորդված կրկնակի կապերով դիեն:

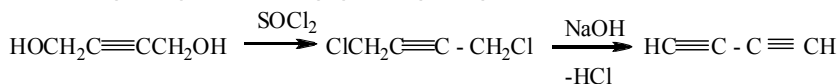
Դիացետիլեն (բութադիին)



Դիացետիլենը հեշտ հեղուկացող գազ է՝ $t_{\text{եր}}=9,5^{\circ}\text{C}$: Չափավոր լուծվում է ջրում, լավ է լուծվում օրգանական լուծիչներում, հատկապես դիմեթիլֆորմամիդում (1 ծավալում 2.500 ծավալ դիացետիլեն): Բավականաչափ պայթյունավտանգ է, հատկապես ճնշման տակ:

Ստացումը

1. Դիացետիլենը հանդիսանում է կողմնակի արգասիք մեթանի էլեկտրակրեկինգով ագետիլենի սինթեզի ժամանակ:
2. Այն կարելի է ստանալ նաև բութին-1,4-դիոլից հետևյալ հաջորդական փոխարկումների արդյունքում՝



3. Դիացետիլենն առաջանում է նատրիումի ագետիլենիդն օդի թթվածնով օքսիդացնելիս՝ որպես կատալիզատոր օգտագործելով Fe_2O_3 -ը կամ կալիումի պերմանգանատը (KMnO_4) հեղուկ ամոնիակում:

Քիմիական հատկությունները

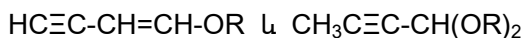
Քիմիական հատկություններով դիացետիլենը շատ նման է ագետիլենին:

Մեթինային ջրածինների ($\equiv\text{CH}$) տեղակալումը տեղի է ունենում կամ միաժամանակ (օրինակ՝ *Իոնգիչի* ռեագենտը՝ $\text{HalMgC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CMgHal}$ և այլն), կամ էլ տեղակալվում է մեթինային ջրածնի միայն մեկ ատոմը՝ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CNa}$:

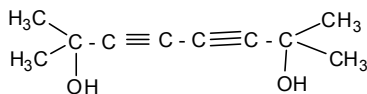
Ֆորմալդեհիդի և դիէթիլամինի հետ կատալիզատորի բացակայությամբ հեշտ ընթանում է *Մանիսի* ռեակցիան:



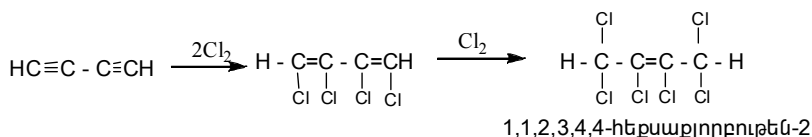
Միացումը եռակի կապերին ընթանում է աստիճանաբար, օրինակ՝ սպիրտների հետ փոխազդելիս առաջանում են համապատասխանաբար եթերները՝



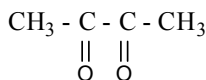
Ացետոնի հետ փոխազդելիս առաջանում է **դիինդիոլ**, որն օգտագործվում է շատ օրգանական սինթեզներում:



Դիացետիլենը **հիդրելիս** առաջանում է բութադիեն, քլոր միացնելիս՝ հեքսաքլորբութեն-2:

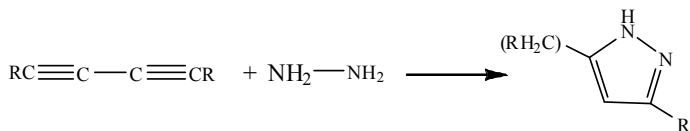
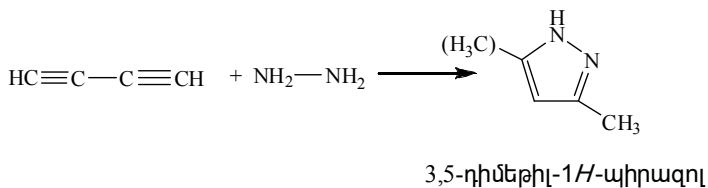


Ջրի միացումն առաջացնում է դիացետիլ՝



Դիալկիլամինները կամ մերկապտանները միանում են տեղակալված վինիլացետիլենների առաջացմանը:

1967-1968 թթ. հայ քիմիկոսները (Ս. Գ. Մացոյան, Է. Գ. Ղարբինյան, Յ. Բ. Միթարջյան) ցույց են տվել, որ **հիդրազինի** կոնդենսացումը դիացետիլենի և նրա ածանցյալների հետ բերում է **3,5-երկտեղակալված պիրազոլների** առաջացմանը: Պիրազոլների ստացման այս եղանակը ընդունվել է որպես այդ դասի միացությունների ստացման նոր եղանակ:



Դասախոսություն 9

Թեմաներ՝ Երկու C=C կրկնակի կապեր պարունակող միացություններ՝ դիեններ

Դասակարգումը՝ կումուլացված, զուգորդված և իզոլացված դիեններ

Ստացումը և հատկությունները

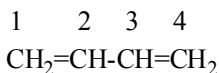
Երկու C=C կրկնակի կապեր պարունակող միացություններ՝ դիեններ

Այս ածխաջրածինների ընդհանուր բանաձևն է $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, և դրանք **ալկինների** միջդասային իզոմերներն են (մետամերները): Ըստ մոլեկուլում երկու C=C կապերի փոխադարձ դասավորության՝ տարբերում են կումուլացված (ալենային), զուգորդված և իզոլացված դիեններ:

Կոնյուգված դիեններում երկու $C=C$ կրկնակի կապերը գտնվում են ածխածնի միևնույն ատոմի մոտ: Հոմոլոգիական շարքի առաջին անդամն **ալենն** է (պրոպադիեն)՝ $CH_2=C=CH_2$ -ը, որի հոմոլոգները կարող են ունենալ $RCH=C=CH_2$, $RCH=C=CHR'$, $RR'C=C=CH_2$, $RR'C=C=CR''R'''$ ընդհանուր բանաձևերը:

Ջուգորդված դիեններում կամ 1,3-դիենային ածխաջրածիններում երկու $C=C$ կրկնակի կապերը բաժանված են մեկ միակի $C-C$ կապով, օրինակ՝ **բութադիեն-1,3**՝ $CH_2=CH-CH=CH_2$:

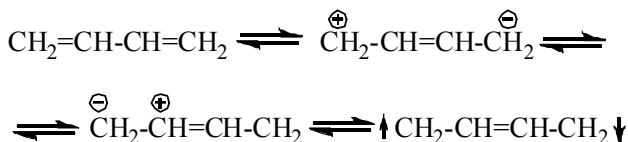
π - և σ - կապերի զուգորդման հետևանքով այս համակարգերի էներգետիկ մակարդակը 3-4 կկալ/մոլ-ով ավելի փոքր է, քան իզոլացված կրկնակի կապերով համակարգերում: Ջուգորդումն ազդում է նաև կապերի երկարությունների վրա ($C=C$ կրկնակի կապերը բութադիեն-1,3-ում ավելի երկար են, քան պարզ ալկեններում, իսկ $C-C$ կապը ավելի կարճ է, քան էթանում):



$l_{C_1-C_2}, C_3-C_4=1,37A^\circ$ ($1,34A^\circ$ -ի փոխարեն)

$l_{C_2-C_3}=1,4A^\circ$ ($1,52A^\circ$ -ի փոխարեն)

Բութադիեն-1,3-ի ռեզոնանսային ձևերն են՝



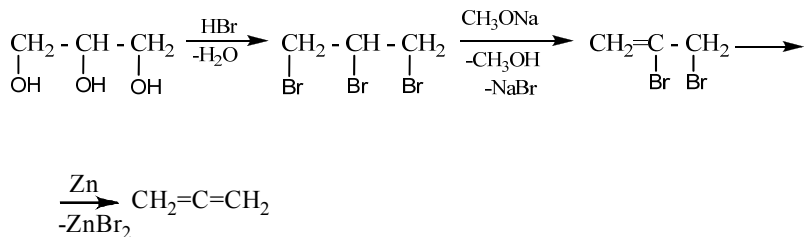
Իզոլացված դիեններում երկու $C=C$ կրկնակի կապերը բաժանվում են մեկից ավելի միակի կապերով, օրինակ՝

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 1,4-պենտադիեն (դիվինիլմեթան)

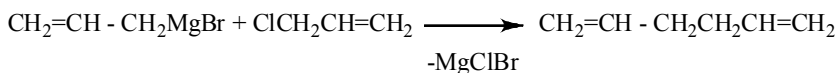
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ 1,5-հեքսադիեն (դիալիլ)

Դիենների ստացման եղանակները

1. Ալենի ստացումը՝



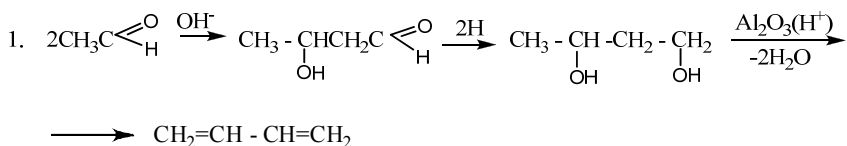
2. **Դիալիլն** ստանում են ալիլքլորիդից *Վյուրցի* ռեակցիայով կամ այն փոխազդեցության մեջ դնելով ալիլմագնեզիումի բրոմիդի հետ:



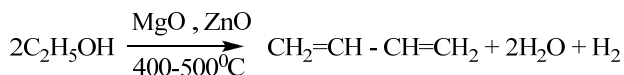
3. Զուգորդված դիենների ստացումը:

Բութադիեն-1,3-ն ստանում են հետևյալ եղանակներով.

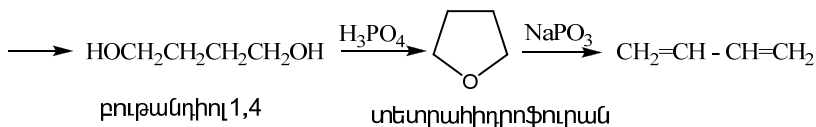
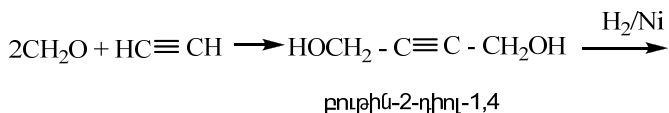
I. Ալդոլ կոնդենսմամբ՝



- II. Բութադիեն-1,3-ի արդյունաբերական սինթեզն ըստ *Ս. Վ. Լեքեդի*, որի ընթացքը համառոտ կարելի է պատկերել հետևյալ հավասարմամբ՝



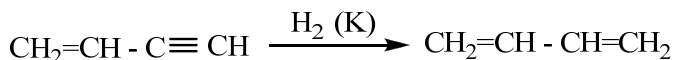
- III. Ֆորմալդեհիդի և ացետիլենի փոխազդեցությամբ (*Ռեպեի ռեակցիա*)`



- IV. Բութանի երկու փուլով ընթացող **դեհիդրմամբ** ալյումին-քրոմական կատալիզատորի վրա (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Cu^{2+}) ըստ *Ա. Ա. Բալանդինի* և *Օ. Կ. Բոգդանովայի*:

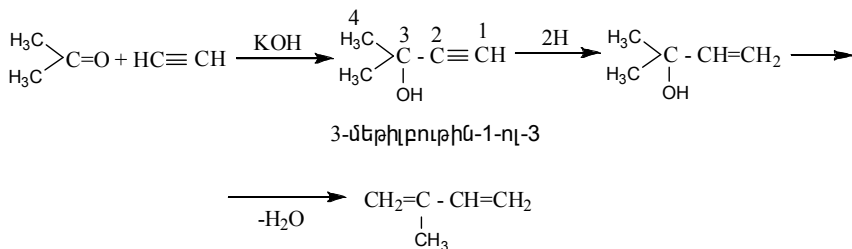


- V. Ֆորմալդեհիդի և պրոպիլենի կոնդենսմամբ թթվային կատալիզատորի ներկայությամբ (*Պրինսի ռեակցիա*, տե՛ս էջ 90):
- VI. Վինիլացետիլենի մասնակի հիդրմամբ`

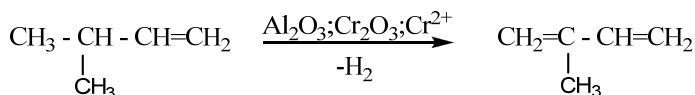


Իզոպրենի (2-մեթիլ-1,3-բութադիենի) ստացումը

1. Ացետիլենի և ացետոնի կոնդենսմամբ (*Ա. Ե. Ֆավորսկու ռեակցիա*)`



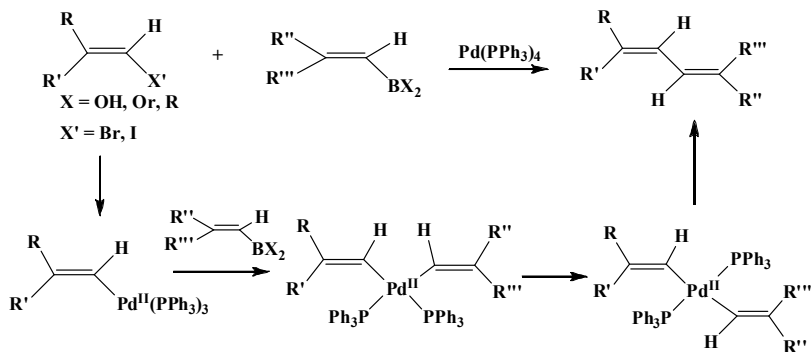
2. Իզոամիլենի դեհիդրոմաճ



3. Ֆորմալդեհիդի և իզոբութիլենի կոնդենսմաճ (Պրինսի ռեակցիա, տես էջ 93)

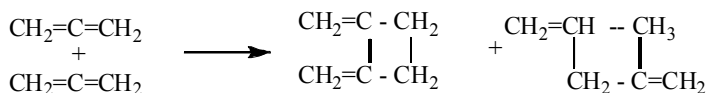
4. Համապատասխան կառուցվածքի ելանյութերի դեպքում որպես գ ու գ ո Ր դ Վ ա ծ դ ի ե ն ն ե Ր ի ստացման ռեակցիա կարող է կիրառվել **Սուզուկիի** ռեակցիան: **Սուզուկիի** ռեակցիան (կամ **Սուզուկի-Միյաուրայի** ռեակցիա կամ **Սուզուկիի** միացում) բորորգանական միացությունների միացումն է տարբեր կառուցվածքով հալոգենիդների հետ պալադիումային կատալիզատորի և հիմքի ներկայությամբ: Մասնավորապես **օլեֆինային հալոգենիդների** և **օլեֆինային բորորգանական միացությունների** փոխազդեցությունն ընթանում է ելանյութերի կոնֆիգուրացիայի պահպանմամբ, իսկ ալիլ- և բենզիլհալոգենիդների դեպքում օքսիդացում-միացում փուլում սկզբում առաջանում է *ցիս*-պալադիումային կոմպլեքսը, որը շատ արագ իզոմերվում է *տրանս*-պալադիումային կոմպլեքսի: Վերջինս էլ դառնում է գերակշռող: Երբ բորորգանական միացությունը միանում է կրկնակի կապին և ալկենիլ հալոգենիդին տետրա(տրիֆենիլֆոսֆոր)-պալադիում կատալիզատորի ներկայությամբ, արդյունքում

առաջանում է **դիենային** միացություն: 1979 թ.-ին Ճապոնացի քիմիկոս *Ակիրա Սուզուկին* հայտնագործել է այս ռեակցիան, որի համար 2010 թ.-ին ստացել է Նոբելյան մրցանակ (*Ռիչարդ Հեկի* և *Նեգիշիի* հետ):

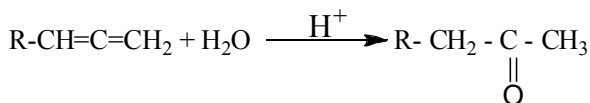


Դիենների քիմիական հատկությունները

1. **Ալենը** 150⁰C-ում տաքացնելիս առաջացնում է չորսանդամանի ցիկլիկ դիմերներ, տրիմերներ, տետրամերներ (*Ս. Վ. Լեբեդևի* ռեակցիա):

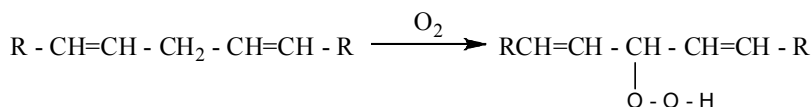


2. Թթվային միջավայրում հիդրատացնելիս **ալենները** առաջացնում են կետոններ:



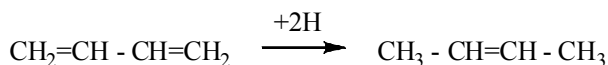
Իզոլացված կրկնակի կապերով դիենների հատկությունները չեն տարբերվում օլեֆինների հատկություններից՝ միացումն ընթանում է երկու կրկնակի կապերով, իսկ ռեագենտի պակաս քանակի դեպքում՝ ըստ մեկ կրկնակի կապի;

Հարկ է նշել մեթիլենային խմբի յուրահատկությունները **դիվինիլմեթանում և դրա ածանցյալներում**։ Կապերի նման հաջորդականություն ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) ունեցող միացություններում շատ մեծ է մեթիլենային $-\text{CH}_2-$ խմբի ջրածինների (ալիլային դիրք) շարժունակությունը։ Այդպիսի դիենները օքսիդանում են անգամ օդի թթվածնով՝ առաջացնելով հիդրոպերօքսիդներ։

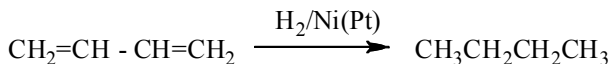


Ինչ վերաբերում է **զուգորդված դիեններին**, ապա դրանք տարբերվում են ակեններից հետևյալ յուրահատկություններով՝ **ավելի կայուն են**, քան դրանց չզուգորդված իզոմերները (ինչի մասին վկայում են հիդրման ռեակցիաների ջերմության արժեքները), մասնակցում են 1,4-միացման ռեակցիաների և, վերջապես, **ավելի ռեակցիոնունակ են**։ Համառոտ նշենք 1,3-դիենների առավել մեծ հետաքրքրություն ներկայացնող հատկությունները՝ ավելի հանգամանալից քննարկելով մրցակցային 1,2- և 1,4-միացման ռեակցիաները, ռադիկալային միացման ռեակցիաները և **դիենային սինթեզի** ռեակցիան (*Ղիս-Ալդերի* ռեակցիա)։

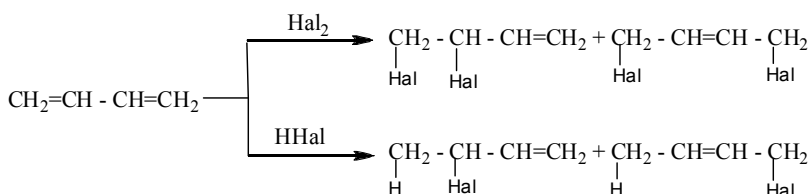
1. **Ջրածինը** ծնման պահին (ռադիկալային հարձակում) միանում է հետևյալ կերպ (1,4-միացում)՝



Իսկ գազային (մոլեկուլային) ջրածինն ավելցուկի դեպքում Ni կամ Pt կատալիզատորների վրա հիդրում է երկու կրկնակի կապերը՝ առաջացնելով բութան։

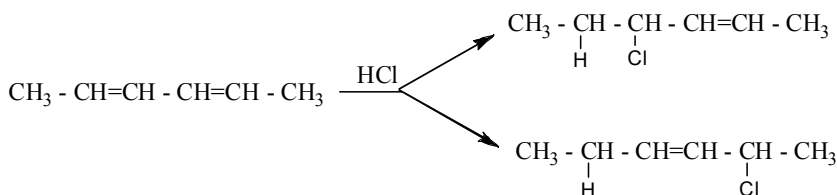


2. Ջուգորդված դիեններին **հալոգենների և հալոգենաջրածինների** էլեկտրոֆիլ միացման ռեակցիաների դեպքում, բացի սպասված **1,2-միացման արգասիքներից**, առաջանում են նաև **1,4-միացման արգասիքներ**, որոնց քանակը որոշակի պայմաններում գերակշռում է:



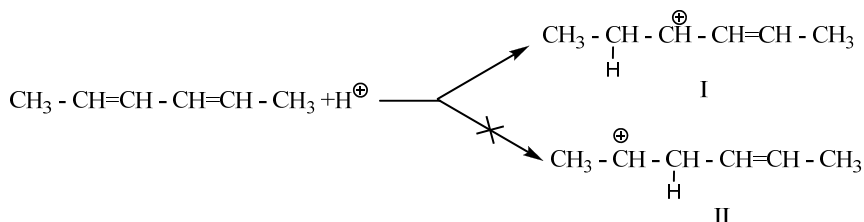
Ինչպե՞ս կարելի է բացատրել այդ արգասիքների առաջացումը: Հայտնի է, որ էլեկտրոֆիլ միացումը հանդիսանում է երկփուլ պրոցես, որի առաջին փուլն ընթանում է **առավել կայուն կարբկատիոնի առաջացմամբ**:

Քննարկենք քլորաջրածնի միացումը 2,4-հեքսադիենին, որը հանգեցնում է 4-քլորհեքսեն-2-ի և 2-քլորհեքսեն-3-ի առաջացմանը, որոնցից առաջինը 1,2-, իսկ երկրորդը 1,4-միացման արգասիքներ են:

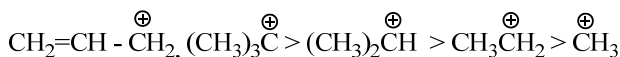


Այս երկու արգասիքների առաջացումը ցույց է տալիս, որ պրոտոնը (H^+) միանում է C-2 ատոմին I կարբկատիոնի առաջացմամբ, այլ ոչ թե C-3 ատոմին II կարբկատիոնի առաջացմամբ:

Ինչպե՞ս բացատրել, որ այս երկու հնարավոր իոններից մեկը՝ I-ն ավելի գերադասելի է, չնայած երկուսն էլ հանդիսանում են երկրորդային կարբկատիոնային մասնիկներ:

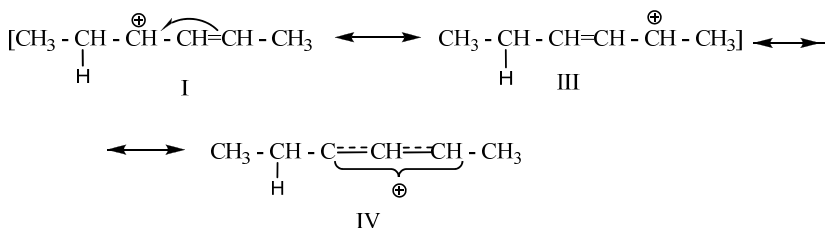


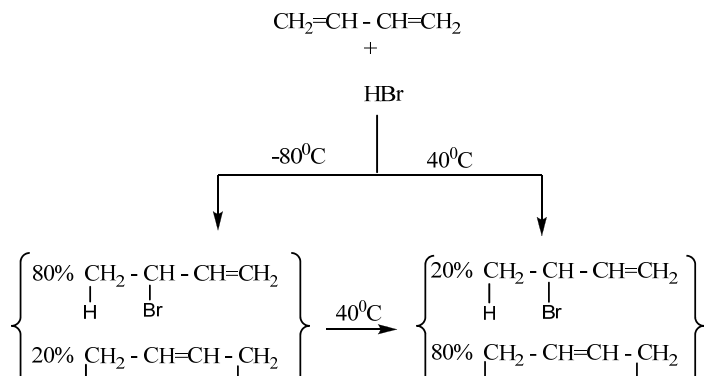
Կարբկատիոն I-ը, ի տարբերություն II-ի, **ալիլային** կարբկատիոն է, քանի որ դրական լիցք կրող ածխածնի ատոմը կապված է կրկնակի կապով ածխածնի ատոմի հետ: Փորձնական տվյալները ցույց են տվել, որ **ալիլային կատիոնը նույնքան կայուն է, որքան երրորդային բութիլ կատիոնը:**



Ալիլային կարբկատիոնի միջանկյալ առաջացմամբ էլ բացատրվում է ռեակցիայի 1,2- և 1,4-արգասիքների առաջացումը: Ալիլային I կարբկատիոնն ունի իր ռեզոնանսային ձևը՝ III, որով և պայմանավորված է 1,4-միացման արգասիքի առաջացումը:

Պետք է ի նկատի ունենալ, որ 1,2- և 1,4-արգասիքների քանակական հարաբերությունը կախված է փոխազդեցության պայմաններից:



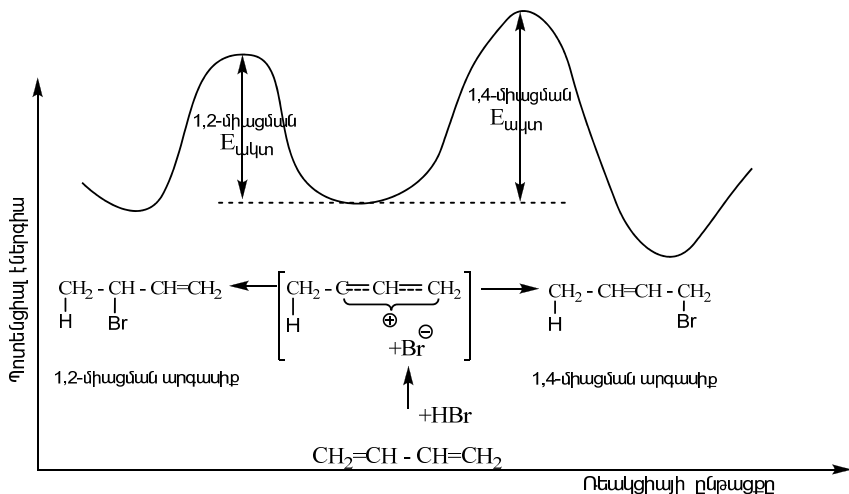


Բրոմաջրածնի միացումը բութադիեն-1,3-ին բերում է ինչպես 1,2-, այնպես էլ 1,4-միացման արգասիքների առաջացմանը: Այդ արգասիքների հարաբերակցությունը զգալի չափով կախված է ռեակցիայի ջերմաստիճանից: Ցածր ջերմաստիճանում (-80°C) առաջանում է 80% 1,2- և 20% 1,4-միացման արգասիքների խառնուրդ, իսկ ավելի բարձր ջերմաստիճանում (40°C) առաջանում է բոլորովին այլ բաղադրությամբ խառնուրդ՝ 80% 1,4- և 20% 1,2-միացման արգասիքներ: Չնայած և՛ 1,2-, և՛ 1,4-միացման արգասիքները լիովին կայուն են ցածր ջերմաստիճանում, սակայն դրանց տաքացումը բերում է նույն բաղադրությամբ խառնուրդի, որն առաջանում է միացման ռեակցիան 40°C -ում անցկացնելիս: Այն փաստը, որ խառնուրդում գերակշռում է 1,4-միացման արգասիքը, խոսում է դրա **ավելի մեծ կայունության** մասին՝ համեմատած 1,2-միացման արգասիքի հետ:

Այն, որ -80°C ջերմաստիճանում առաջանում է ավելի շատ 1,2-միացման արգասիք, վկայում է այն մասին, որ դրա **առաջացման ռեակցիայի արագությունն ավելի մեծ է**, քան 1,4-միացման արգասիքի առաջացման ռեակցիայինը: Եթե առաջացող խառնուրդը պահվում է -80°C ջերմաստիճանում, ապա առաջացող արգասիքների հարաբերությունը (20% 1,4- և 80% 1,2- միացման արգասիքներ) ժամանակի ընթացքում չի փոխվում: Սակայն խառնուրդի ջերմաստիճանը բարձրացնելիս այդ հարաբերությունը

հետզհետե փոխվում է՝ խառնուրդում սկսում են ավելանալ 1,4- և նվազել 1,2-միացման արգասիքների քանակները, իսկ 40°C-ում այդ հարաբերությունը նույնն է, ինչ որ բրոմաջրածնի միացման ռեակցիան այդ նույն ջերմաստիճանում իրականացնելիս: Ցածր ջերմաստիճանային միացման ժամանակ առաջացող նյութերի քանակները որոշվում են **միացման արագությամբ**, իսկ բարձր ջերմաստիճանային միացման դեպքում՝ դրանց **թերմոդինամիկ կայունությամբ**: Այսինքն՝ 1,4-միացման արգասիքն օժտված է ավելի փոքր ներքին էներգիայով, քան 1,2-միացման արգասիքը: Սակայն 1,2-միացման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան (E_A) ավելի փոքր է, քան 1,4-միացման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան (E_A), ինչով էլ բացատրվում է ցածր ջերմաստիճաններում 1,2-միացման արգասիքի քանակի զգալի գերակշռումը:

Նշվածն ավելի հստակ դարձնելու համար ստորև ներկայացվել է 1,2- և 1,4-միացման ռեակցիաներում ներքին էներգիայի փոփոխության պատկերը:



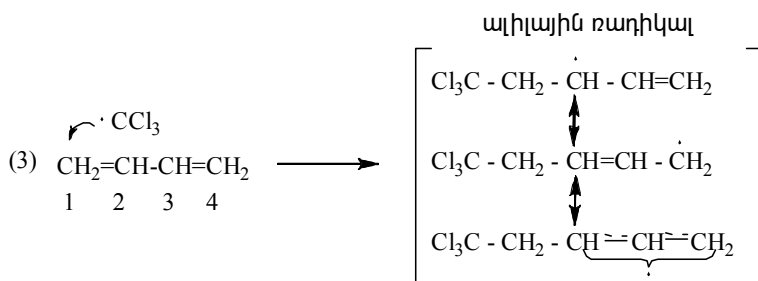
3. Ջուգորդված դիեններին ազատ ռադիկալային միացումը:
Ինչպես և ալկենները, ճուգորդված դիենները միացնում են ոչ միայն

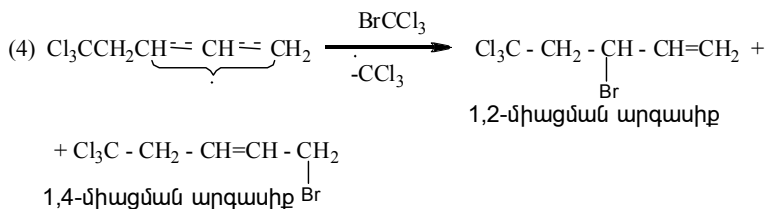
էլեկտրոֆիլ ռեագենտներ, այլ նաև ազատ ռադիկալներ: Ազատ ռադիկալային միացման ռեակցիային բնորոշ են երկու յուրահատկություններ: **Առաջին**՝ հավասարաչափ են ընթանում 1,2- և 1,4-միացման ռեակցիաները, և **երկրորդ**՝ այս միացման ռեակցիաների ժամանակ դիեններն ավելի ռեակցիոնունակ են, քան ալկենները:

Որպես օրինակ քննարկենք պերօքսիդների ներկայությամբ տրիքլորբրոմմեթանի (BrCCl_3) միացումը բութադիեն-1,3-ին: **Առաջին փուլում** տեղի է ունենում պերօքսիդի քայքայումն ազատ ռադիկալի առաջացմամբ, որը **երկրորդ փուլում** BrCCl_3 -ից պոկում է բրոմը՝ առաջացնելով $\cdot\text{CCl}_3$ ռադիկալը: Այս կերպ առաջացած $\cdot\text{CCl}_3$ ռադիկալը **երրորդ փուլում** միանում է 1,3-բութադիենի մոլեկուլին այն ծայրից, որն առաջացնում է առավել կայուն **ալիլային ռադիկալ** (այն, ինչպես և ալիլային կարբկատիոնը, կարելի է պատկերել երկու կառուցվածքային բանաձևերով, իսկ ավելի ճշգրիտ՝ կենտ էլեկտրոնը բաշխված է ածխածնի երկու ատոմների միջև): Եվ վերջապես, ռեակցիայի **չորրորդ փուլում** ալիլային ռադիկալը պոկում է Br -ը BrCCl_3 -ի մոլեկուլից՝ առաջացնելով նոր $\cdot\text{CCl}_3$ ռադիկալ, որը շարունակում է շղթան: Այս փուլում Br -ը կարող է միանալ ինչպես C-2, այնպես էլ C-4 ատոմներին՝ առաջացնելով 1,2- և 1,4-միացման արգասիքներ:

(1) Պերօքսիդ $\rightarrow \text{R}\cdot$ (ռադիկալ)

(2) $\text{R}\cdot + \text{BrCCl}_3 \rightarrow \text{R-Br} + \cdot\text{CCl}_3$

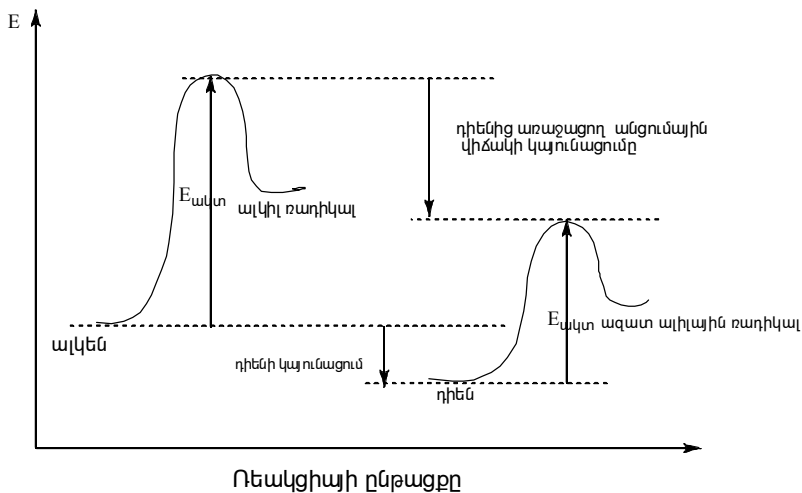




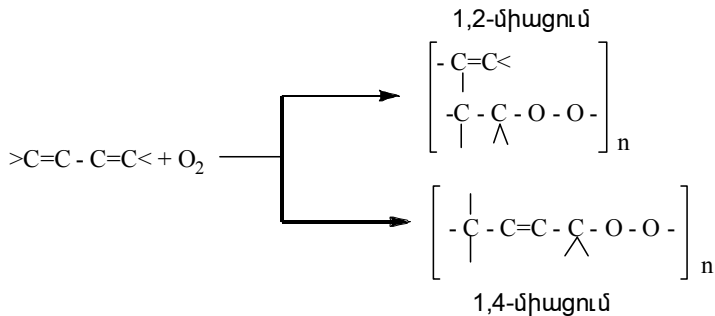
Ջուգորդված դիեններին ազատ ռադիկալային միացման ռեակցիան քննարկելիս հարկ է նշել կարևոր մի հանգամանք. այն է՝ եթե BrCCl_3 -ը ռեակցիայի մեջ դնել բութադիեն-1,3-ի և որևէ ալկենի խառնուրդի հետ (վերցված հավասարամոլային հարաբերությամբ), ապա **միացումը կընթանա բացառապես բութադիեն-1,3-ի մոլեկուլին**: Նման արդյունք արձանագրվել է ռադիկալային միացման շատ ռեակցիաների դեպքում: Առաջին հայացքից այս հանգամանքը հակասում է արդեն նշված այն փաստին, որ **զուգորդված դիեններն** ավելի կայուն են, քան ալկենները, հետևաբար կարելի էր սպասել, որ միացումը դիեններին պետք է ընթանար ավելի դանդաղ, քան ալկեններին: Այս երկու ռեակցիաների արագությունների տարբերությունը կախված է հիմնականում այդ ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաներից: Ջուգորդված դիենի դեպքում անցումային վիճակը կայունացված է ավելի մեծ չափով, քան ալկենի դեպքում (սա կապված է անցումային վիճակում առաջացող և ներքին կայունացման հնարավորություն ունեցող **ալիլային** ռադիկալի հետ՝ համեմատած մյուս դեպքում առաջացող **ալկիլ** ռադիկալի հետ):

Այսպիսով՝ ստացվում է, որ զուգորդված դիենի դեպքում անցումային վիճակը կայունացված է ավելի մեծ չափով, քան ինքը դիենը, ինչն էլ բերում է ռեակցիայի ակտիվացման էներգիայի ($E_{\text{ակտ}}$) նվազեցմանը:

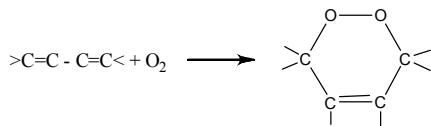
$$E_{\text{ակտ}}(\text{դիեն}) < E_{\text{ակտ}}(\text{ալկեն})$$



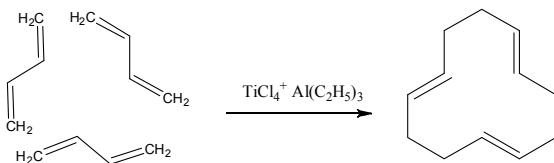
4. 1,3-Դիենների փոխազդեցությունը մոլեկուլային թթվածնի հետ կարող է ընթանալ ինչպես ցածրամոլեկուլային պոլիմերային պերօքսիդների (1,2- և 1,4-միացման արգասիքների),



այնպես էլ դիենային սինթեզի արգասիքների նման ցիկլային պերօքսիդային միացությունների առաջացմամբ:



5. *Ցիզլերի* կատալիզատորի $[TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3]$ ազդեցությամբ բութադիեն-1,3-ը տրիմերվում է՝ առաջացնելով 12-անդամանի ցիկլոդիէկատրիեն:



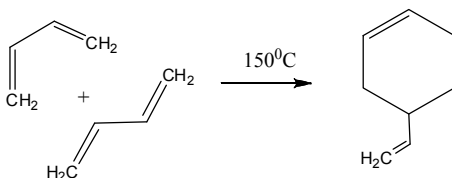
Այս տրիմերումը նույնպես ընթանում է 1,4-միացմամբ:

Դասախոսություն 10

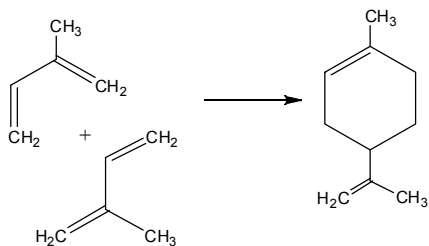
Թեմա՝ Դիենային սինթեզ, մեխանիզմը, կառուցվածքային և տարածական օրինաչափությունները

Դիենային սինթեզ, մեխանիզմը, կառուցվածքային և տարածական օրինաչափությունները

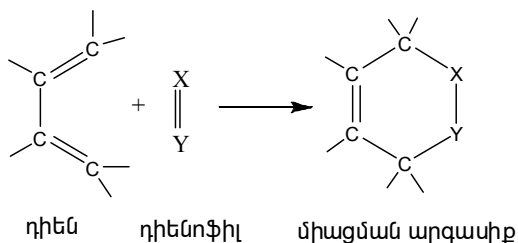
Ջուզորդված դիենների կարևոր հատկություններից է *Ս. Վ. Լեբեդևի* բացահայտած դիմերման ռեակցիան, որն ընթանում է $150^{\circ}C$ -ում և մասնավորապես բութադիեն-1,3-ի դեպքում առաջացնում է վինիլցիկլոհեքսեն:



Իզոպրենն այդ նույն պայմաններում առաջացնում է դիպենտեն՝ **լիմոնեն**, որը հանդիպում է փշատերև ծառերի ճյուղերի մեջ:



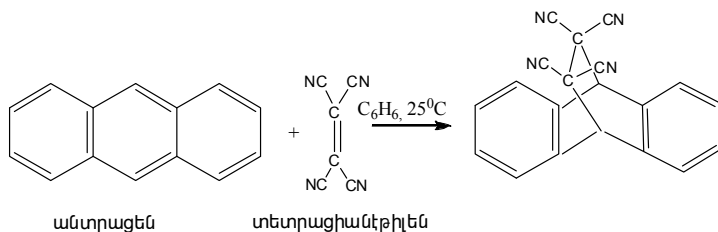
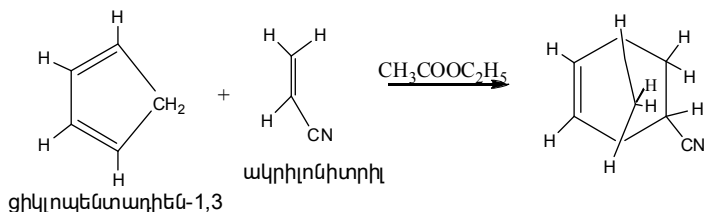
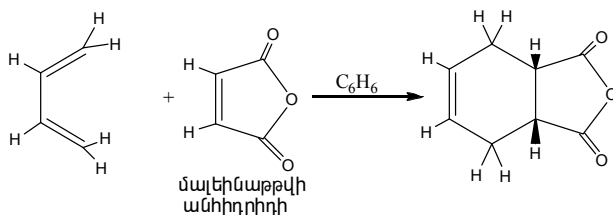
Բերված ռեակցիաներում դիենի մի մոլեկուլը ռեակցում է 1,4-դիիրքերով միանալով մյուս մոլեկուլին նրա 1,2-դիիրքերում: Այս հանգամանքը թույլ է տալիս լեբեդկյան դիմերումները համարել ավելի ուշ (1928 թ.) Քիլի համալսարանի (Գերմանիա) պրոֆեսորներ *Օ. Դիլսի և Կ. Ալդերի* հայտնագործած «**դիենային սինթեզի**» առաջին յուրահատուկ դեպքերը: Դիենային սինթեզը **զուգորդված դիենների միացումն է դիենոֆիլներին՝ չհագեցած միացություններին**, որոնց բազմակի կապը ($C=C$ կամ $C\equiv C$) ակտիվացված է հարևան էլեկտրոֆիլ (էլեկտրոնոակցեպտոր) խմբով՝ $C=O$, $COOH$, CN , NO_2 և այլն: Դիենային սինթեզը կարևոր նշանակություն ունի սինթետիկ օրգանական քիմիայում: Դիենային սինթեզով ստանում են ցիկլոհեքսենային կամ չհագեցած հետերոցիկլային օղակներ պարունակող միացություններ: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է՝



Դիենային սինթեզի ժամանակ տեղի են ունենում երկու π -կապերի խզում և երկու σ -կապերի միաժամանակյա առաջացում: Քանի որ σ -կապերն ավելի կայուն են, քան π -կապերը, *Դիլս-Ալդերի* ռեակցիան, որպես կանոն, ջերմանջատիչ (էկզոթերմիկ) է, բայց սա

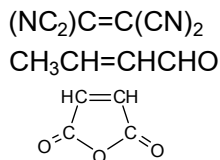
չի նշանակում, որ ռեակցիան պարտադիր ինքնաբերաբար է ընթանում, քանի որ ինքնաբերաբար ընթացքը կախված է պրոցեսի ակտիվացման էներգիայից, իսկ ռեակցիայի ջերմանջատիչ լինելը որոշվում է ելանյութերի և վերջանյութերի էներգիաների տարբերությամբ:

Դիլս-Ալդերի ռեակցիան կարևոր դեր է խաղում օրգանական սինթեզում և լայնորեն կիրառվում է ոչ միայն մեկ օղակ (մոնոցիկլիկ), այլ նաև բազմաթիվ օղակներ (ինչպես կաթոցիկլիկ, այնպես էլ հետերոցիկլիկ) պարունակող բարդ միացությունների սինթեզի համար: Բերենք դիեմային սինթեզի մի քանի օրինակներ.

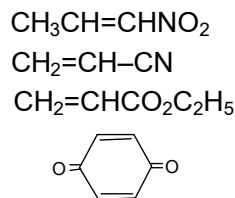


Որպես կանոն, առավել ռեակցիոնունակ դիենոֆիլներ են այն ակլենները, որոնցում կրկնակի կապը զուգորդված է էլեկտրոնակցեպտոր խմբերի հետ: Առավել հայտնի դիենոֆիլներ են.

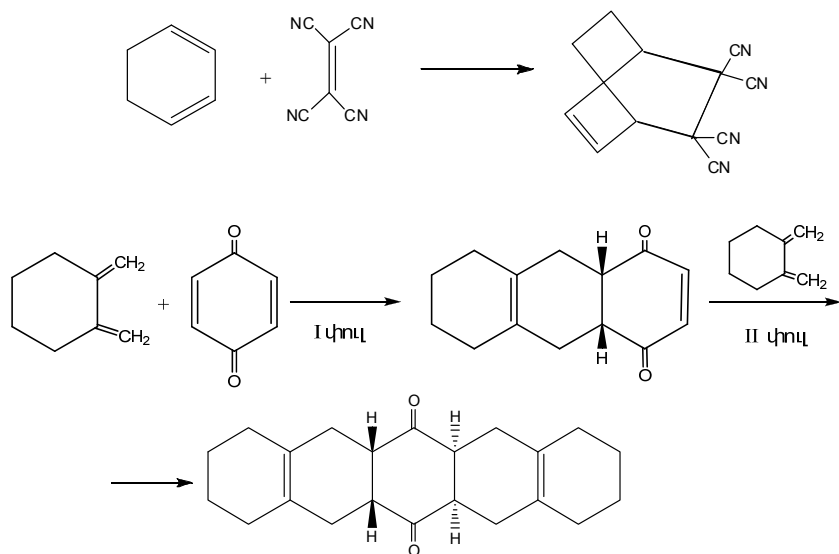
տետրացիանէթիլենը՝
կրոտոնային ակդեհիդը՝
մալեինային անհիդրիդը՝



1-նիտրոպրոպենը՝
ակրիլոնիտրիլը՝
ակրիլաթթվի էթիլէսթերը՝
բենզոֆիսոնը՝

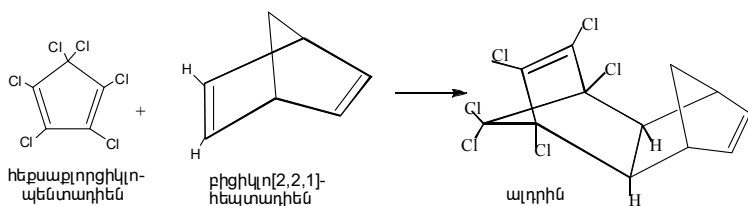


Բերենք թվարկված դիենոֆիլներից երկուսի՝ տետրացիանէթիլենի և բենզոֆիսոնի՝ *Պիս-Ալդերի* ռեակցիայում օգտագործման օրինակները:

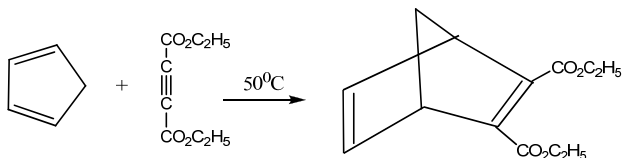


Ինչպես երևում է վերջին երկփուլ ռեակցիայից, բենզոլիսինոնի դեպքում *Դիլս-Ալդերի* ռեակցիային կարող են մասնակցել երկու կրկնակի կապերը, քանի որ դրանք զուգորդված են կարբոնիլային խմբերի հետ:

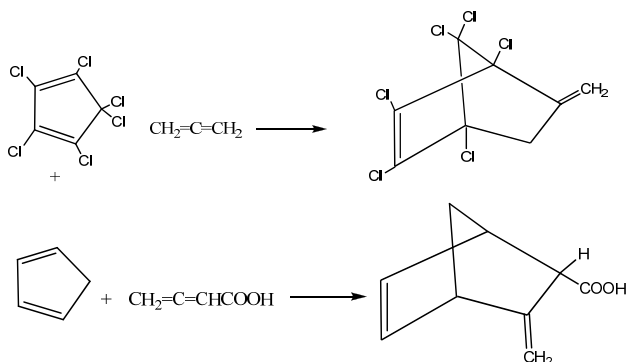
Ինչպես նշվեց վերևում, **դիենային սինթեզի ռեակցիաների մեծ մասն ընթանում է էլեկտրոններով հարուստ դիենների և էլեկտրոններով աղքատացած դիենոֆիլների միջև**: Սակայն կան բացառություններ, երբ ռեակցիան ընթանում է էլեկտրոններով աղքատացած դիենների և էլեկտրոններով հարուստ դիենոֆիլների միջև: Ասվածի օրինակ է համարվում միջատասպան (ինսեկտիցիդ) **ալդրին**ի սինթեզը, երբ որպես էլեկտրոնոդեֆիցիտային դիեն կիրառվում է **հեքսաքլորոցիկլոպենտադիենը**:



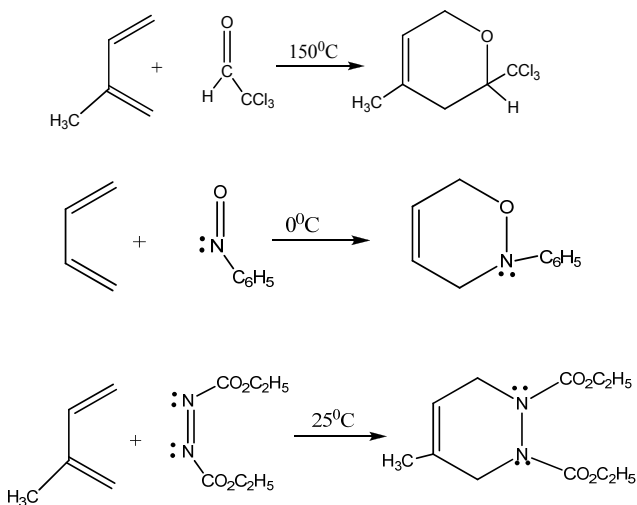
Որպես ակտիվ դիենոֆիլներ կարող են կիրառվել նաև **ալկինները**: Այդ դեպքում միացման արգասիքում եռակի կապը վերածվում է կրկնակի կապի:



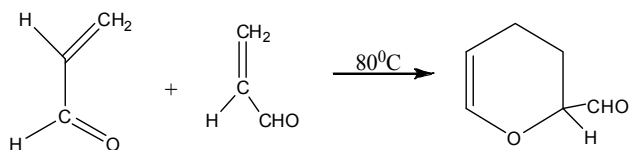
Որպես դիենոֆիլ կարող է կիրառվել նաև ալենը կամ տեղակալված ալենը, ընդ որում՝ **ալենը փոխազդում է միայն էլեկտրոնոդեֆիցիտային դիենների հետ**:



Բացի ակտեններից և ակկիններից՝ որպես դիենոֆիլներ *Ղիւ-Ալդերի* ռեակցիայում կարելի է օգտագործել նաև կրկնակի կապերի այլ տիպեր, ինչը շատ կարևոր է հետերոցիկլիկ համակարգերի կառուցման համար:



Ղիւ-Ալդերի ռեակցիայի հետաքրքիր օրինակ է պրոպենալի (ակրոլեինի) դիմերման ռեակցիան, երբ հետերոատոմի աղբյուր է հանդիսանում դիենը, այլ ոչ թե դիենոֆիլը:

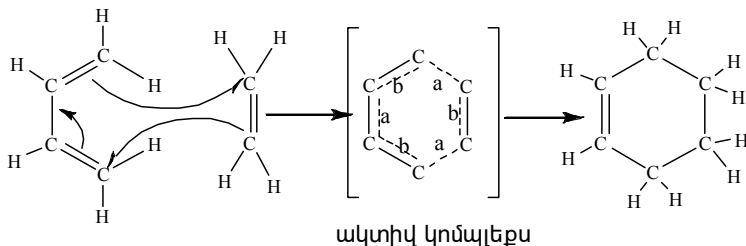


Բերված օրինակում պրոպենալի մի մոլեկուլը հանդես է գալիս որպես տիպիկ ալկեն, իսկ մյուս մոլեկուլը, շնորհիվ նրանում առկա $\text{C}=\text{O}$ և $\text{C}=\text{C}$ կապերի էլեկտրոնային զույգերի, հանդես է գալիս որպես չորս էլեկտրոններից բաղկացած նորմալ դիենային համակարգ:

Դիւ-Ալդերի ռեակցիայի մեխանիզմը: *Դիւ-Ալդերի* ռեակցիան համարվում է **[4+2] ցիկլոմիացման ռեակցիա**: Դրանք այն ռեակցիաներն են, որոնց դեպքում երկու չհագեցած մոլեկուլներ առաջացնում են ցիկլիկ միացություն: Ռեակցիայի ընթացքում π -կապերը վերափոխվում են σ -կապերի, և առաջանում են նոր π -կապեր: *Դիւ-Ալդերի* ռեակցիան դասվում է նաև **սուպրամակերեսային** ռեակցիաների թվին, երբ միաժամանակ առաջանում են (կամ քանդվում են) կապեր π -կապի **միևնույն** կողմից:

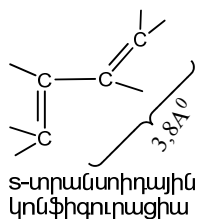
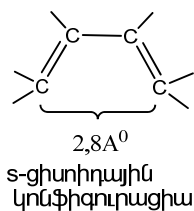
Այս ռեակցիայի ընթացքում չեն առաջանում **ո՛չ կարբկատիոններ, ո՛չ էլ ռադիկալներ**: Պատկերացնենք, որ փոխազդելիս դիենի երկու ծայրերը բախվում են դիենոֆիլի հետ: Երբ ակտիվացման էներգիան բավականաչափ մեծ է (օրինակ՝ ռեակցիան ընթանում է տաքացնելիս), տեղի է ունենում էլեկտրոնների վերադասավորում, ինչպես, օրինակ, 1,3-բութադիենի և էթիլենի փոխազդեցության ժամանակ (a - առաջացող կապերն են, b - քանդվող կապերը):

Սա **համաձայնեցված պրոցես է, բոլոր էլեկտրոնների**

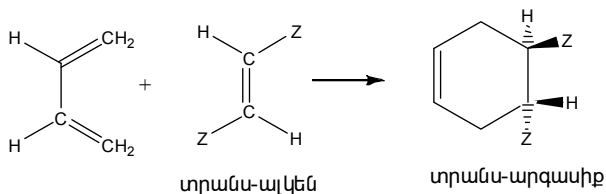


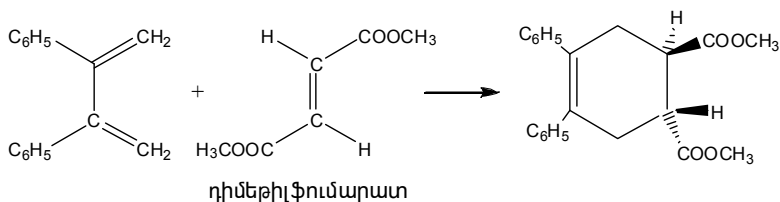
տեղաշարժերն ընթանում են միաժամանակ: Ինչպես երևում է բերված սխեմայից, ակտիվ կոմպլեքսում սկսում են առաջանալ *երեք* կապեր՝ երկու σ -կապեր, որոնք միացնում են դիենը և դիենոֆիլը, և երրորդը՝ π -կապ, որն առաջանում է վերջանյութի այն դիրքում, որտեղ ելային դիենն ուներ σ -կապ: Միևնույն ժամանակ երեք π -կապեր խզվում են ակտիվ կոմպլեքսում:

Քանի որ դիենային սինթեզը **միափուլ, համաձայնեցված պրոցես է**, դիենոֆիլը միաժամանակ պետք է փոխազդի դիենի երկու ծայրերի հետ, և դրա համար անհրաժեշտ է, որպեսզի **դիենը գտնվի s-ցիստիդային կոնֆորմացիայում**: Դիենի s-տրանստիդային կոնֆորմացիայի դեպքում այդ հնարավորությունը բացակայում է:



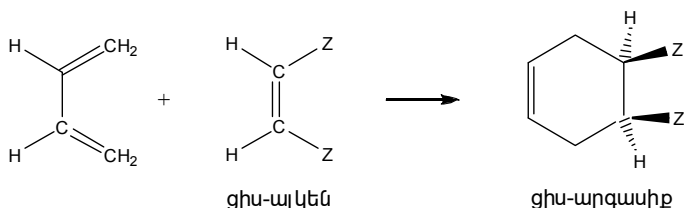
Դիենային սինթեզի ստերեոքիմիան: Քանի որ դիենային սինթեզի ժամանակ և՛ դիենը, և՛ դիենոֆիլը մասնակցում են *ցիս*-դիրքով, հետևաբար դրանցում եղած ատոմների կամ ատոմական խմբերի դիրքը միմյանց նկատմամբ չի փոխվում: Դա հստակ երևում է որպես դիենոֆիլներ օգտագործվող *ցիս*- և *տրանս*-երկտեղակալված ալկենների օրինակի վրա: Եթե որպես դիենոֆիլ կիրառվում է *տրանս*-երկտեղակալված ալկենը, ապա տեղակալիչների *տրանս*-դասավորությունը պահպանվում է նաև վերջանյութում: Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է՝



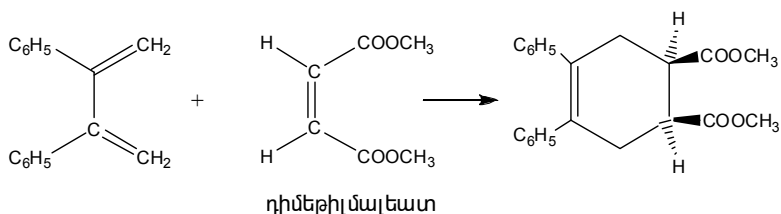


Իսկ եթե որպես դիենոֆիլ կիրառվում է *ցիս*-երկտեղակալված ալկենը, ապա վերջանյութում տեղակալիչները նույնպես կունենան *ցիս*-դասավորություն:

Ռեակցիայի ընդհանուր սխեման է՝

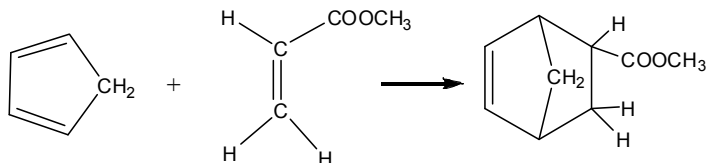


Օրինակ՝

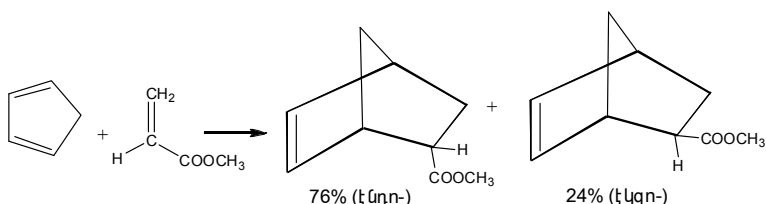


Դիլս-Ալդերի ռեակցիան կարող է հանգեցնել բազմացիկլիկ համակարգերի առաջացման, եթե ռեակցիային մասնակցող դիենը կամ դիենոֆիլն ունի ցիկլիկ կառուցվածք: Օրինակներ են վերը նշված փոխազդեցությունները 1,3-բութադիենի և մալեինային անհիդրիդի, 1,3-ցիկլոպենտադիենի և ալրիլոնիտրիլի, անտրացենի և տետրացիանիլենի միջև և այլն:

1,3-Ցիկլոպենտադիենի և մեթիլակրիլատի փոխազդեցության օրինակի վրա քննարկենք, թե ինչպիսին է **մեթիլենային կամրջակի** և **տեղակալիչի** փոխադարձ դասավորությունն (կոնֆիգուրացիան) առաջացող երկցիկլիկ միացության մեջ:



Ինչպես ցույց է տվել ռեակցիայի արգասիքների կառուցվածքի ուսումնասիրությունը, այս դեպքում առաջանում է ավելի շատ (գրեթե 3 անգամ) *էնդո*-արգասիք, քան *էկզո*-արգասիք:



Այսպիսով՝ կարելի է ասել, որ *Դիլս-Ալդերի* ռեակցիայի ժամանակ որպես կանոն **գերակշռում է էնդո-**, այլ ոչ թե *էկզո*-միացման արգասիքը:

Ի մի բերելով վերը ասվածը՝ *Դիլս-Ալդերի* ռեակցիային վերաբերող բաժինը նպատակահարմար է եզրափակել հետևյալ դրույթներով:

1. **Դիենը պետք է փոխազդի s-ցիստիդային կոնֆորմացիայով:** Միայն այդ դեպքում դիենի երկու ծայրերը կարող են միաժամանակ փոխազդել դիենոֆիլի երկու ծայրերի հետ:
2. Դիենի և դիենոֆիլի միացումը **տարածականորեն կարգավորված** գործընթաց է, որի պատճառով դիենոֆիլում եղած տեղակալիչների փոխադարձ դասավորությունը պահպանվում է միացման արգասիքի (ադուկտի) մոլեկուլում:

3. Շատ դիենոֆիլներ կրկնակի կապի հարևանությամբ պարունակում են էլեկտրոնակցեպտոր ֆունկցիոնալ խումբ, որը մեծացնում է կրկնակի կապի ռեակցիոնունակությունը և վերջանյութի մոլեկուլում զբաղեցնում է հնարավորինս մոտ դիրք մոլեկուլի դիենային մասում առաջացող կրկնակի կապի նկատմամբ, այսինքն՝ ռեակցիան հանգեցնում է հիմնական *էնդո*-արգասիքի առաջացմանը:

Դասախոսություն 11

Թեմա՝ Վինիլացետիլեն

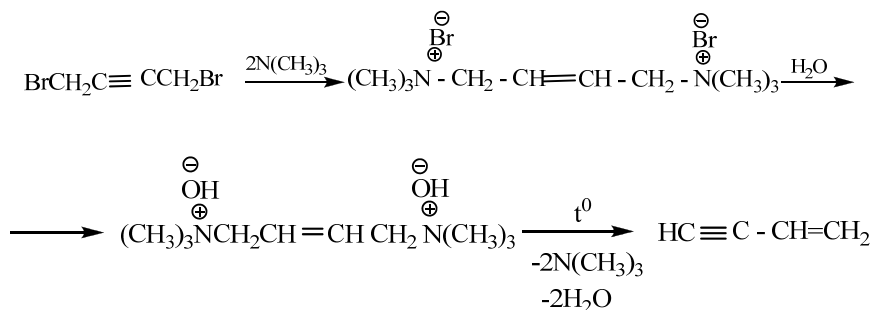
Վինիլացետիլենի և դրա հոմոլոգների ստացման եղանակները.

1. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը ամինների ձեղքման և հալոգենաջրածինների պոկման եղանակով,
2. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը ացետիլենային սպիրտների դեհիդրատացման եղանակով,
3. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը մետաղօրգանական միացությունների օգնությամբ,
4. Ացետիլենի դիմերումը և դիմերման ռեակցիայի մեխանիզմը:

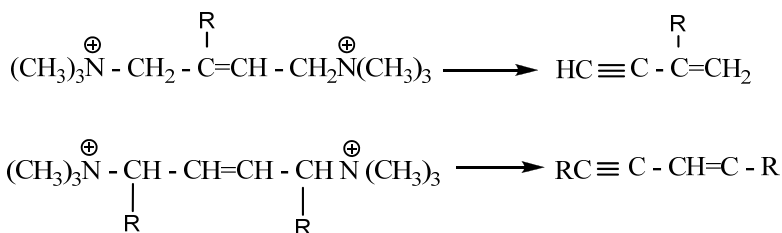
Վինիլացետիլենի և դրա հոմոլոգների ստացման եղանակները

- 1. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը ամինների ձեղքման և հալոգենաջրածինների պոկման եղանակներով**

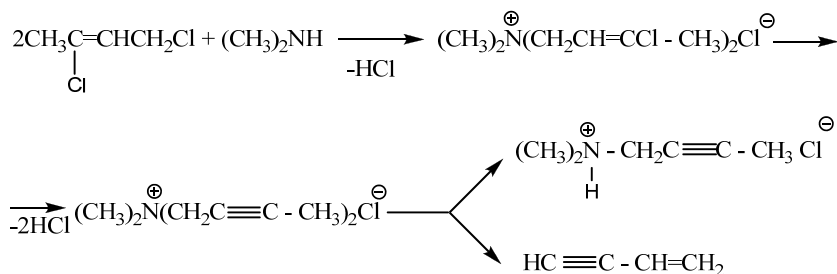
Առաջին անգամ 1913 թ.-ին *Վիլշտետերը* ստացել է **վինիլացետիլեն** 1,4-բիս-ամոնիումային հիմքերի ձեղքմամբ ըստ հետևյալ սխեմայի.



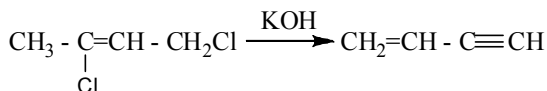
Ենինային ածխաջրածինների հոմոլոգներն ստացվել են չհագեցած 1,4-բիս-ամինների լրիվ մեթիլման արգասիքների ձեռքմամբ:



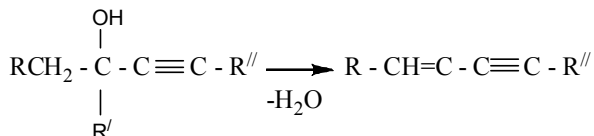
Քլորոպրենի արտադրության կողմնակի արգասիք հանդիսացող **1,3-դիքլորբութեն-2-ի** ամինացման և ստացվող ամոնիումային միացության հետագա ձեռքմամբ հաջողվել է ստանալ վինիլացետիլեն մինչև 70% ելքով.



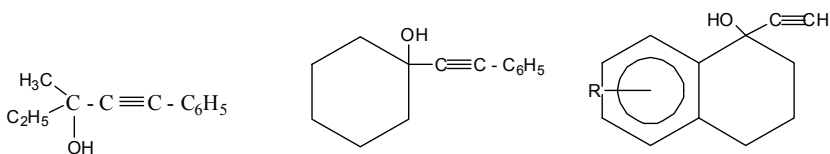
Էթիլենգլիկոլում KOH-ի օգնությամբ 1,3-դիքլորբութեն-2-ի դեհիդրոհալոգենացմամբ նույնպես ստացվել է վինիլացետիլեն:



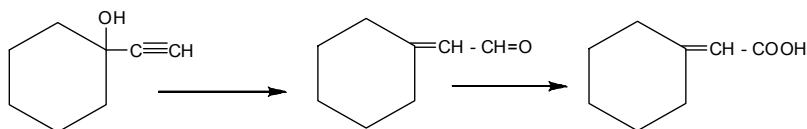
2. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը ացետիլենային սպիրտների դեհիդրատացման եղանակով



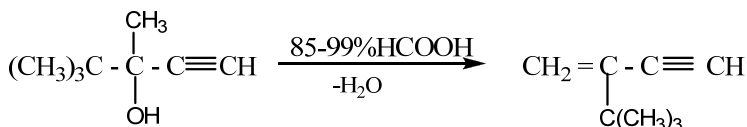
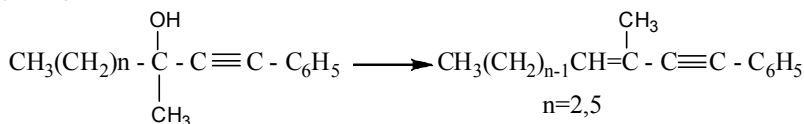
Որոշ երրորդային ացետիլենային սպիրտներ դեհիդրատացվում են թորման ժամանակ: Օրինակ՝



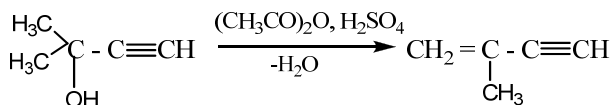
Ացետիլենային սպիրտների դեհիդրատացման համար լայնորեն օգտագործում են անջուր MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlPO_4 190-250°C ջերմաստիճաններում: Դեհիդրատացնելիս ացետիլենային սպիրտները կարող են ենթարկվել նաև ձեղքման՝ առաջացնելով ացետիլեն և համապատասխան կետոնը: Դեհիդրատացման համար պլումինի ֆոսֆատ (AlPO_4) օգտագործելիս տեղի է ունենում ացետիլենային սպիրտի իզոմերում համապատասխան ալդեհիդների (թթուների) կամ կետոնների առաջացմամբ:



Երրորդային ալցետիլենային սպիրտները դեհիդրատացվում են քացախաթթվի անհիդրիդի, օքսալաթթվի կամ մրջնաթթվի օգնությամբ:

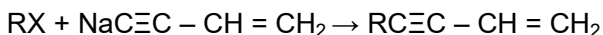


Դիմեթիլէթինիլկարբինոլի դեհիդրատացումը հարթ է ընթանում, եթե այդ նպատակով օգտագործում են քացախաթթվի անհիդրիդ H_2SO_4 -ի ներկայությամբ:

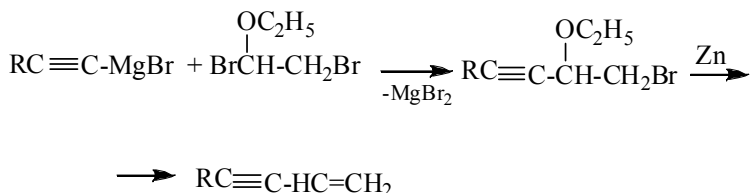
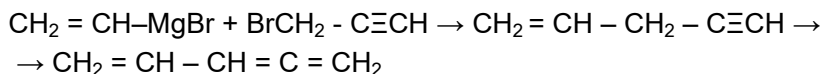
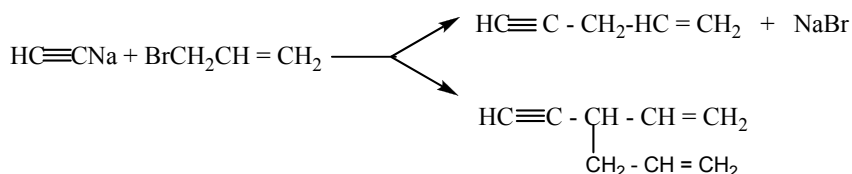
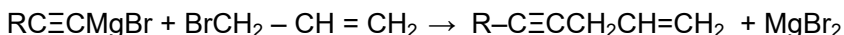
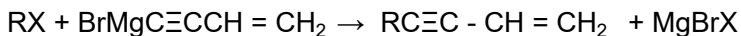


3. Ենինային ածխաջրածինների ստացումը մետաղօրգանական միացությունների օգնությամբ

Վինիլալկիլալցետիլեններ սինթեզելու համար օգտագործվում է վինիլալցետիլենի և դրա հոմոլոգների ալկիլման ռեակցիան, որն իրականացվում է հեղուկ ամոնիակում նատրիումի ամիդի (NaNH_2) օգնությամբ: Որպես ալկիլոդ ռեագենտներ այդ նպատակով սովորաբար օգտագործվում են առաջնային ալկիլհալոգենիդները և դիալկիլսուլֆատները: Երկրորդային և երրորդային ալկիլհալոգենիդների դեպքում այդ ռեակցիան չի ընթանում:



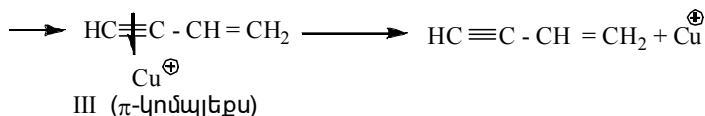
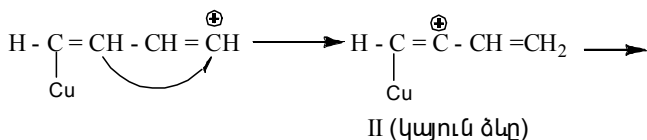
Այս ռեակցիան իրականացնելիս որոշ դեպքերում նկատվել է եռակի կապի տեղաշարժ դեպի մոլեկուլի ծայրը: Նման ձևով է ռեակցիան ընթանում նաև վինիլէթինիլմագնեզիումբրոմիդի հետ:



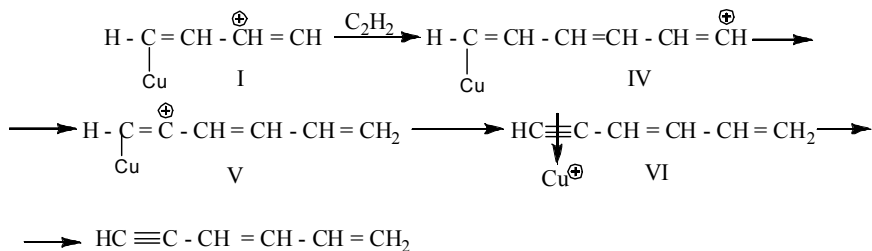
4. Ացետիլենի դիմերումը և դիմերման ռեակցիայի մեխանիզմը

1929 թ.-ին *Նյուլենդը* հայտնաբերել է, որ ացետիլենը NaCl-ի և NH₄Cl-ի ներկայությամբ CuCl-ի թթվային լուծույթով անցկացնելիս առաջանում է դիվինիլացետիլեն: «Դյուպոն» ֆիրման առաջարկել է խորը հետազոտություններ իրականացնել այդ բնագավառում՝ ացետիլենի հիմքի վրա սինթետիկ կաուչուկ ստանալու նպատակով:

Առաջացած կարբկատիոնը (I) մոլեկուլի ծայրին ունի էլեկտրոնային սեքստետ և այդ անկայուն վիճակից անցնում է ավելի կայուն II վիճակին, որը H-ի-ատոմի β-դիրք տեղափոխվելու արդյունքն է: Կարբկատիոնի (II) կայուն ձևը հանգեցնում է վինիլացետիլենի π-կոմպլեքսի (III) առաջացմանը, որը տաքացնելիս քայքայվում է վինիլացետիլենի և պղնձի իոնի (Cu⁺):



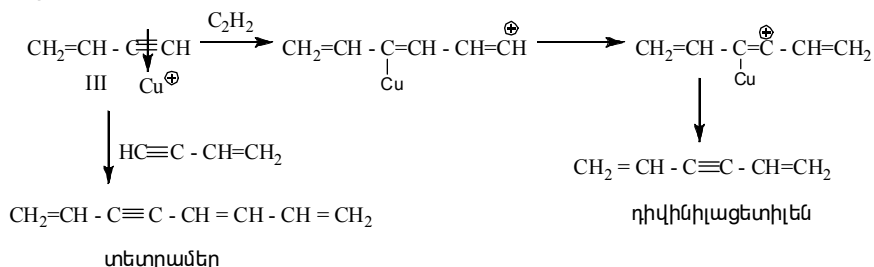
Բացի դիմերման արգասիք համարվող վինիլացետիլենից՝ ռեակցիայի արդյունքում կարող են առաջանալ տրի- և տետրամերման արգասիքները, որոնց ստացումը կարելի է պատկերացնել հետևյալ կերպ՝



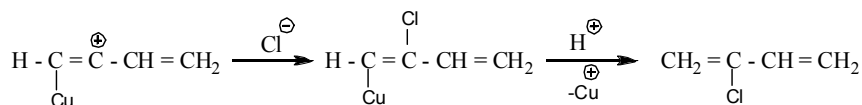
Կարբկատիոն I-ը ացետիլենի մոլեկուլի հետ հանդիպելիս առաջանում է IV կարբկատիոնը, որը նույնպես կայունանում է մոլեկուլի ծայրային ատոմի էլեկտրոնային սեքստետից մեջտեղի ատոմին լիցքի տեղափոխմամբ (V) և ացետիլենդիվինիլի π-կոմպ-

լեքսի առաջացմամբ (VI), որն այնուհետև Cu^+ -իոնի կամ CuCl -ի պոկմամբ առաջացնում է ացետիլենդիվինիլ:

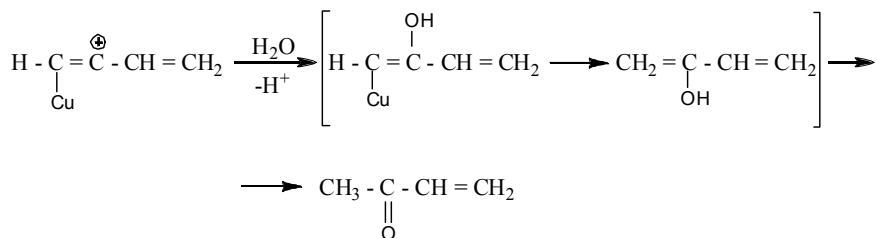
Վինիլացետիլենի π -կոմպլեքսը (III) փոխազդում է ացետիլենի հետ և վերը նշված մեխանիզմով առաջացնում է դիվինիլ-ացետիլեն, իսկ վինիլացետիլենի մոլեկուլի հետ փոխազդելիս՝ տետրամեր.



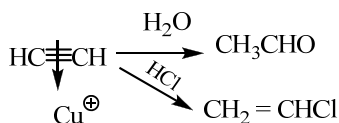
Այս ռեակցիայի ժամանակ այլ կողմնակի փոխարկումների արդյունքում առաջանում են քացախալդեհիդ, վինիլքլորիդ, 2-քլոր-բութադիեն-1,3 և մեթիլվինիլկետոն: Ռեակցիայի՝ նշված կողմնակի արգասիքների չնչին քանակներով առաջացումը բացատրվում է վերը նշված մեխանիզմով: Քլոր-իոնի փոքր կոնցենտրացիայի հետևանքով վերջինս հազվադեպ է հանդիպում II կոմպլեքսին և միանալիս առաջացնում է 2-քլոր-1,3-բութադիեն:



Ջրի և II կոմպլեքսի փոխազդեցությունից առաջանում է մեթիլվինիլկետոն:



Նման ձևով ջուրն ացետիլենի և պղնձի կատիոնի π -կոմպլեքսի հետ առաջացնում է քացախալդեհիդ, իսկ $\text{Cl}^\ominus$ իոնի հետ առաջացնում է վինիլքլորիդ:



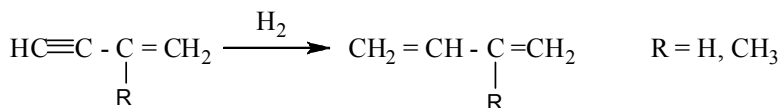
Դասախոսություն 12

Թեմա՝ Վինիլացետիլենի և դրա ածանցյալների քիմիական փոխարկումները

1. Հիդրում
2. Օքսիդացում
3. Հալոգենների միացում
4. Հալոգենա-, ռոդանա- և ցիանաշրաժինների միացումը
5. Սպիրտների, թիոլների, ֆենոլի և օրգանական թթուների միացումը
6. Հիդրատացում և եռակի կապի հիդրատացման ռեակցիայի մեխանիզմը

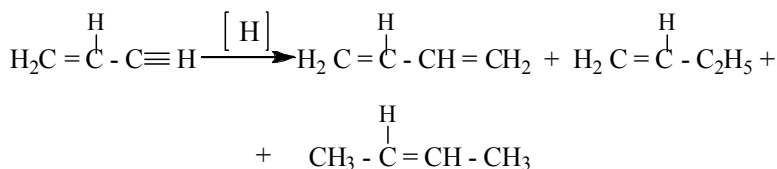
Վինիլացետիլենի և դրա ածանցյալների քիմիական փոխարկումները

1. Հիդրում



Այս հետազոտություններն իրականացվել են ացետիլենի հիմքի վրա դիվինիլ ստանալու նպատակով, քանի որ ացետիլենի դիմերմամբ իրականացվել էր վինիլացետիլենի սինթեզը արդյունաբերական ծավալներով:

Պարզվել է, որ պալադիում, պլատին կամ նիկել կատալիզատորների վրա վինիլացետիլենը հիդրելիս դիվինիլի ելքը կազմում է 75-80%: Որպես կողմնակի նյութեր առաջանում են նաև բութեն-1, բութեն-2 և առաջացող չհագեցած ածխաջրածինների հիդրոպոլիմերման արգասիքները:



Բացի պալադիումից, պլատինից և նիկելից՝ այս ռեակցիաների կատալիզատորներ են քրոմի, պղնձի, կադմիումի աղերը, ցինկ-պղինձ և ցինկ-կադմիում համաձուլվածքները, նատրիումի և կալիումի ամալգամները:

Դիվինիլի ստացման նպատակով վինիլացետիլենի ընտրողական հիդրումն իրականացվում է կատալիզատորների ներկայությամբ սենյակային ջերմաստիճանում և այնպիսի լուծիչում (էթանոլ, էթիլացետատ), որում լավ է լուծվում վինիլացետիլենը, և վատ է լուծվում առաջացող դիվինիլը: Դիվինիլի լուծելիությունը բութանի և բութիլենի խառնուրդի ստացման պատճառ է հանդիսանում: Որպես այս պրոցեսի լավ կատալիզատոր խորհուրդ է տրվում օգտագործել պալադիումի սևը կամ պալադիումը՝ նստեցված ինֆուզոր հողի վրա:

2. Օքսիդացում

Վինիլացետիլենը և դրա հոմոլոգները փոխազդում են օդի թթվածնի հետ՝ առաջացնելով համապատասխան պոլիմերների

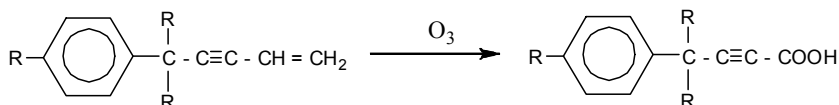
պերօքսիդները, որոնք արագ չորանում են և պայթում հարվածից կամ շփումից: Եթե վինիլացետիլենը և դրա ածանցյալները կայունացվեն պիրոգալոլի, հիդրոքինոնի կամ փայտախեժային հակաօքսիդանտի միջոցով, ապա դրանք կարելի է պահել փակ անոթում մեկ տարի՝ առանց էական փոփոխությունների:

Հայտնի է, որ կրկնակի կապն ավելի ակտիվ է **էլեկտրոֆիլ** ռեագենտների նկատմամբ, բայց **նուկլեոֆիլ** ռեագենտների դեպքում եռակի կապն ավելի ակտիվ է, քան կրկնակի կապը: **Պերթթուների** հետ ակենների և ակինների ռեակցիաների արագությունները կարելի է ներկայացնել հետևյալ շարքով, որում պերթթուներով էթիլենի օքսիդացման ռեակցիայի պայմանական արագությունը հավասար է մեկի՝

$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	$\text{RC}\equiv\text{CR}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{CHR}$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$
շատ	0,1	0,5	1	20	500	6000
դանդաղ						

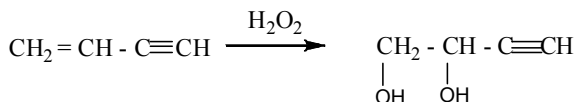
Ինչպես երևում է բերված շարքից, ակիլ խմբերը մեծացնում են օքսիդացման ռեակցիայի արագությունը:

Օգոնը որպես էլեկտրոֆիլ ռեագենտ նախ և առաջ ազդում է վինիլացետիլենի կրկնակի կապի վրա՝ համապատասխան թթվի առաջացմամբ:

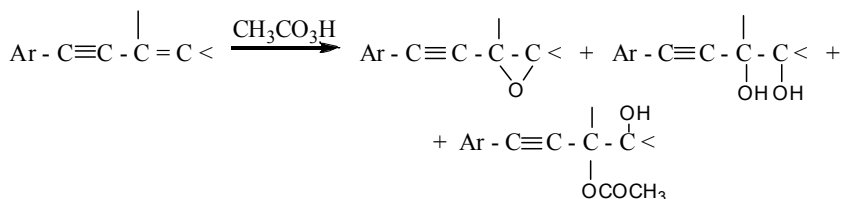


Ցույց է տրվել, որ օլեֆինները ջրածնի պերօքսիդի հետ փոխազդելիս վերածվում են համապատասխան օքսիդների կամ գլիկոլների:

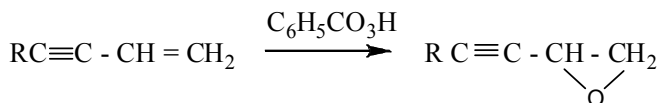
Նման պայմաններում վինիլացետիլենի և դրա ածանցյալների օքսիդացումը հանգեցնում է **ացետիլենային շարքի էպօքսիդների և գլիկոլների** առաջացմանը:



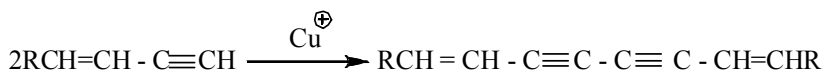
Եթե ռեակցիան իրականացվում է ացետիլ-, բենզոիլ- և ֆտալիլ-հիդրոպերօքսիդների օգնությամբ, ապա եռակի կապը մնում է անփոփոխ, և կրկնակի կապի օքսիդացման արդյունքում միշտ առաջանում են ացետիլենային շարքի էպօքսիդներ կամ գլիկոլների մոնոէսթերներ:



Բենզոիլհիդրոպերօքսիդով ալկիլվինիլացետիլենն օքսիդացնելիս ստացվել են ացետիլենային էպօքսիդներ:



Վինիլացետիլենը և ալկենիլացետիլեններն օքսիդացվում են CuCl -ով՝ բերելով համապատասխան դիվինիլդիացետիլենների առաջացման:



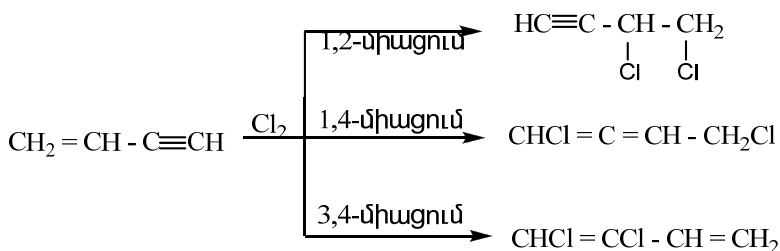
Բոլոր վերը նշված ռեակցիաներն իրականացվում են ցածր ջերմաստիճաններում:

3. Հալոգենների միացումը

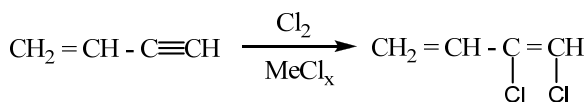
Գրականության մեջ չկան տվյալներ վինիլացետիլենին ֆտորի միացնելու մասին:

Վինիլացետիլենային ածխաջրածինների **քլորացումը** սովորական ջերմաստիճանում չի ընթանում, և սպասված քլորիդների փոխարեն առաջանում են ելային ածխաջրածնի պոլիմերները: Սակայն ավելի բարձր ջերմաստիճաններում հիմնականում առաջանում են համապատասխան **տետրահալոգենիդները**: Եթե վինիլացետիլենի քլորացումն իրականացվում է ճնշման տակ, ապա տեղի են ունենում պայթյուն և մրի առաջացում:

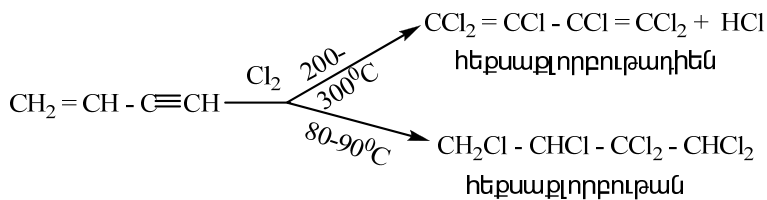
Քլորոֆորմում ցածր ջերմաստիճանում վինիլացետիլենը քլորացնելիս քլորի պակասի դեպքում առաջանում է տարբեր կառուցվածքի **դիքլորիդների** խառնուրդ, որոնց մեջ գերակշռում են ացետիլենային միացությունները: Ըստ *Ա. Ա. Պետրովի*՝ քլորի միացումը վինիլացետիլենին 1,4-դիքլորում տեղի չի ունենում:



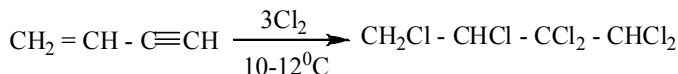
Վինիլացետիլենը տարբեր մետաղների քլորիդների ներկայությամբ քլորացնելիս առաջանում է 1,2-դիքլորբութադիեն:



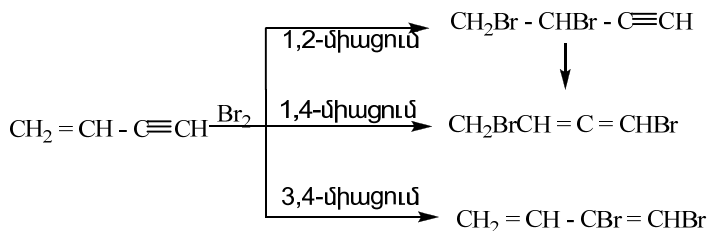
Հեքսաքլորբութան ստանալու նպատակով ռեակցիան իրականացնում են 80–90°C ջերմաստիճանում, իսկ **հեքսաքլորբութադիենն** առաջանում է 200–300°C-ում:



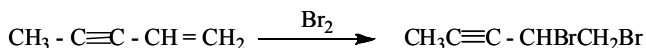
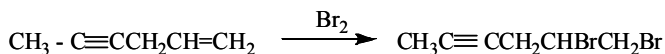
Վինիլացետիլենի քլորացում կարելի է իրականացնել նաև CCl_4 -ում $10-12^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանում կատալիզատորների բացակայությամբ, ընդ որում՝ հաջողվել է ստանալ 1,1,2,2,3,4-**հեքսաքլորբութան** 90% ելքով:

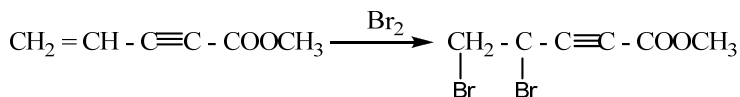
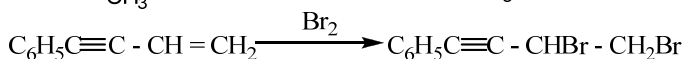
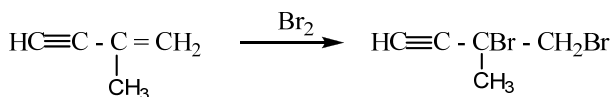


Քլորոֆորմում վինիլացետիլենի **բրոմացումը** հանգեցնում է երեք իզոմեր դիբրոմիդների ստացմանը: Սակայն ռեակցիայի ջերմաստիճանի նվազեցմամբ զուգորդված դիենային դիբրոմիդի ելքն աճում է, հավանաբար, ալենային դիբրոմիդի իզոմերման հետևանքով:



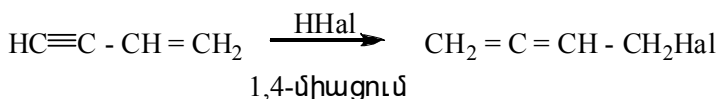
Հաստատվել է, որ մեթալիլացետիլենին, ալկիլվինիլացետիլենին, իզոպրոպենիլացետիլենին, ֆենիլվինիլացետիլենին, վինիլպրոպիոլաթթվի էսթերներին միանալիս բրոմը հիմնականում միանում է $\text{C}=\text{C}$ կրկնակի կապին:



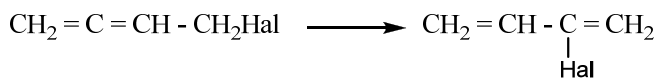


4. Հալոգենա-, ռոդանա- և ցիանաջրածինների միացումը

Կարոգերսը և աշխատակիցները ցույց են տվել, որ **քլորաջրածին** ու մյուս հալոգենաջրածինները միանում են վինիլացետիլենին CuCl -ի բացակայությամբ՝ 1,4-դիբրերում առաջացնելով 1-քլոր-2,3-բութադիեններ:



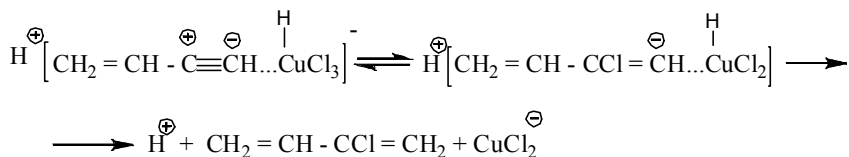
Այս ալենային հալոգենիդները տարբեր կատալիզատորների ներկայությամբ հեշտությամբ ենթարկվում են անդարձելի իզոմերման՝ առաջացնելով այսպես կոչված **հալոպրեններ**՝ 2-հալոգեն-1,3-բութադիեններ:



Հատկապես նշված իզոմերումը դյուրին ընթանում է CuHal -ի ազդեցությամբ համապատասխան հալոգենաջրածնական թթվի ներկայությամբ:

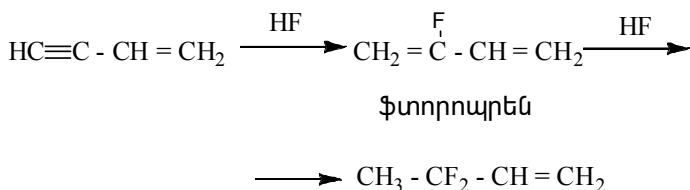
Ենթադրվում է, որ միարժեք պղնձի քլորիդը (CuCl), որը կատալիզատորի հիմնական բաղադրամասն է, ակտիվացնում է ոչ միայն 1-քլոր-2,3-բութադիենի իզոմերումը 2-քլոր-1,3-բութադիենի, այլ նաև ազդում է վինիլացետիլենին քլորաջրածնի միացման

ուղղության վրա, ինչը բացատրվում է CuCl -ի հետ վինիլացետիլենի կոմպլեքսային միացությունների առաջացմամբ:

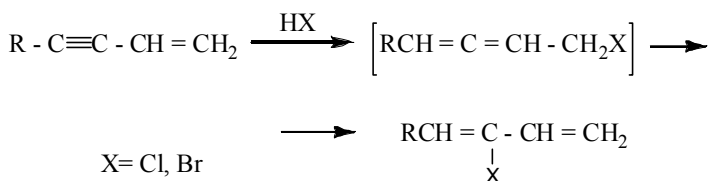


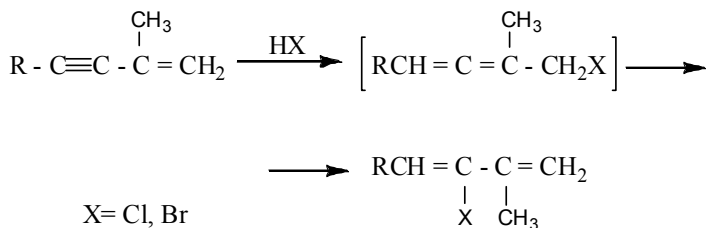
Քլորոպրենը կայունացնում են 0,5-1% հիդրոքսինոնի, պիրոգալոլի, պիրոկատեխինի ավելացմամբ: Կայունացված քլորոպրենը կարելի է պահպանել մի քանի ամիս: Բոլոր կայունացուցիչները պահպանում են քլորոպրենը օքսիդացումից և շղթայական պոլիմերումից, սակայն չեն պահպանում այն **դիմերումից**:

Ֆտորաջրածինը միանում է վինիլացետիլենին սնդիկի աղերի ներկայությամբ՝ առաջացնելով ֆտորոպրեն: Ի տարբերություն մյուս հալոգենաջրածինների, որոնք հիդրոհալոգենացման պայմաններում միանում են առաջացած հալոպրենին՝ 1,4-դիդրքերում 1,4-դիհալո-2-բութենների առաջացմամբ, ֆտորաջրածնի երկրորդ մոլեկուլը միանում է նոր առաջացած կրկնակի կապին:

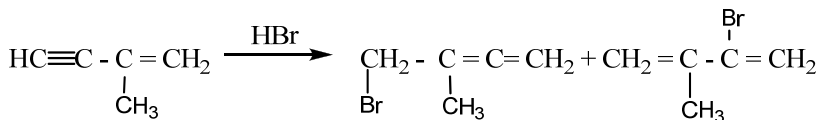


Վինիլացետիլենի հոմոլոգներին հալոգենաջրածինների միացումը կատալիզատորների ներկայությամբ ընթանում է վինիլացետիլենի նման:

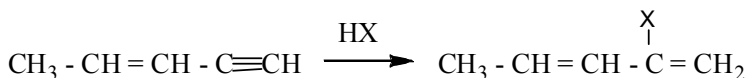




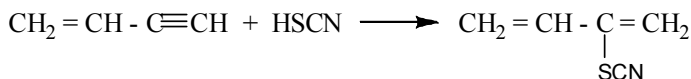
Բրոմաջրածինը կատալիզատորների բացակայությամբ միանում է **իզոպրոպենիլացետիլենին**՝ առաջացնելով ալենային և դիենային բրոմիդներ:



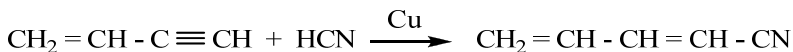
Քլորա- և բրոմաջրածինները կատալիզատորների ներկայությամբ միանում են **պրոպենիլացետիլենի** եռակի կապին՝ առաջացնելով դիենային հալոգենիդներ, իսկ կատալիզատորների բացակայությամբ առաջանում են ալենային և դիենային հալոգենիդների խառնուրդներ:



Ռոդանաջրածինը (HSCN) HgO-ի ներկայությամբ միանում է վինիլացետիլենին՝ ֆտորաջրածնի նման առաջացնելով ռոդանոպրեն (2-ռոդան-1,3-բութադիեն):

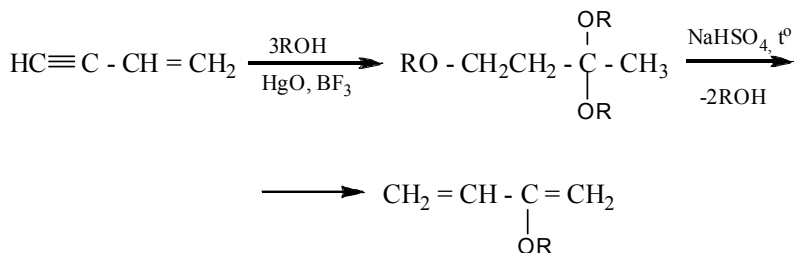


Կապտաթթուն (HCN) պղնձի փոշու ներկայությամբ միանում է վինիլացետիլենին՝ առաջացնելով 1-ցիանո-1,3-բութադիեն:

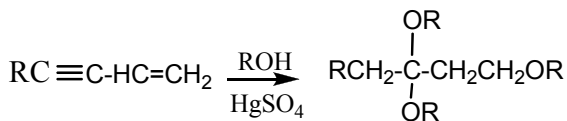


5. Սպիրտների, թիոլների, ֆենոլի և օրգանական թթուների միացումը

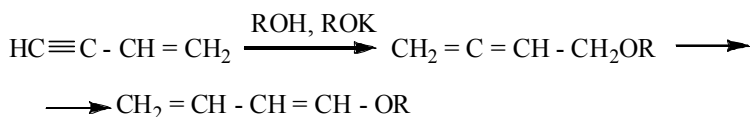
Բորի տրիֆտորիդի (BF_3) և սնդիկի օքսիդի (HgO) կոմպլեքսի ներկայությամբ սպիրտները միանում են վինիլացետիլենին՝ առաջացնելով տրիալկօքսիթերաաներ: Նատրիումի կամ կալիումի հիդրոսուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս տրիալկօքսիթերաաններից երկու մոլեկուլ սպիրտ պոկելով՝ ստացվել են 2-ալկօքսի-1,3-բութադիենները:



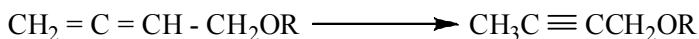
Նազարովը և Բերգելսոնը պարզել են, որ այդ ռեակցիան հարթ է ընթանում մաս HgSO_4 -ի ներկայությամբ:



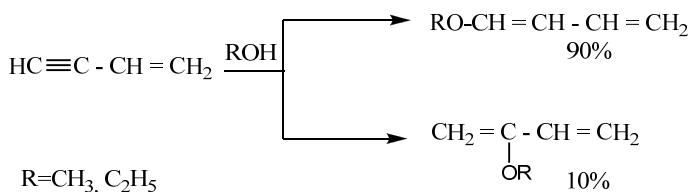
Կալիումի ալկոհոլատների ներկայությամբ սպիրտները միանում են վինիլացետիլենին՝ 1,4-դիրքերում առաջացնելով համապատասխան **ալենային եթերներ**: Վերջիններս ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են ալեն-դիենային վերախմբավորման՝ առաջացնելով 1-ալկօքսի-1,3-բութադիեններ:



Երբ վերը նկարագրված ռեակցիան իրականացվում է ճնշման տակ, սպիրտների միացումը նույնպես ընթանում է 1,4-դիդրքերում, սակայն միջանկյալ **ալենային եթերները** ենթարկվում են ալեն-ացետիլենային վերախմբավորման՝ առաջացնելով **ալկիլ-բութին-2-ի եթերներ**:

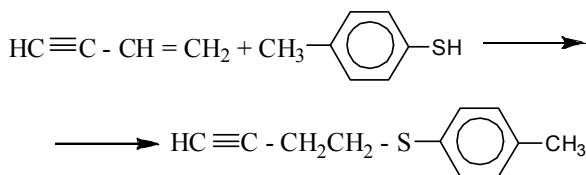


Պարաֆինային յուղի միջավայրում ավտոկլավում KOH-ի ներկայությամբ 140-150°C ջերմաստիճանում վինիլացետիլենին մեթանոլ և էթանոլ միացնելիս առաջանում է 1-մեթոքսի(էթոքսի)-1,3-բութադիենի (90%) և 2-մեթոքսի(էթոքսի)-1,3-բութադիենի (10%) խառնուրդ:



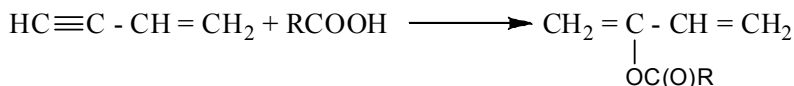
Վինիլացետիլենին սպիրտները միանում են նաև համապատասխան ալկոհոլատների ներկայությամբ 105°-110°C ջերմաստիճանում՝ առանց բարձր ճնշման:

Սերկապտանները միանում են վինիլացետիլենի $\text{C}=\text{C}$ կրկնակի կապին *Մարկովնիկովի* կանոնին հակառակ:



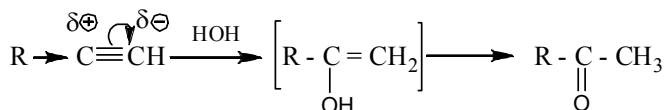
Ֆենոլը նույնպես միանում է վինիլացետիլենին սնդիկային կատալիզատորների ներկայությամբ:

Օրգանական թթուները միանում են վինիլացետիլենին՝ առաջացնելով 2-ացիլօքսի-1,3-բութադիեններ:



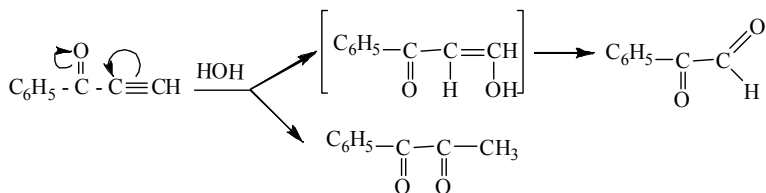
6. Հիդրատացում և եռակի կապի հիդրատացման ռեակցիայի մեխանիզմը

Մ. Գ. Կուլչերովը հայտնագործել և մանրակրկիտ ուսումնասիրել է ացետիլենի և դրա մոնոտեղակալված ածանցյալների հիդրատացման ռեակցիան: Այդ ուսումնասիրությունների արդյունքների համաձայն՝ բոլոր մոնոտեղակալված ածանցյալները սնդիկի աղերի ներկայությամբ հիդրատացնելիս, անկախ տեղակալիչի բնույթից, առաջացնում են բացառապես մեթիլկետոններ, այսինքն՝ բոլոր դեպքերում հիդրատացումն ընթանում է ըստ *Մարկովնիկովի* կանոնի, այլ կերպ ասած՝ այս դեպքում ևս միացման ուղղության որոշողը թերմոդինամիկ գործոնն է:

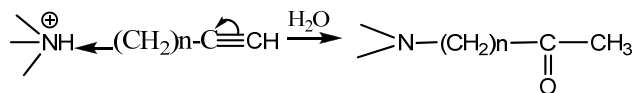


Ալկին-1-երի դեպքում ջրի միացման ուղղությունը լավ համընկնում է մոլեկուլի բևեռացման հետ: Սակայն գրականության մեջ կան տվյալներ, որոնք հակասում են այդ պատկերացմանը:

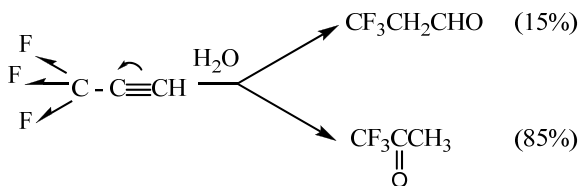
Ցույց է տրվել, որ **բենզոիլացետիլենը** հիդրատացվում է այնպես, որ առաջանում է **α-դիկետոն** α-կետոալդեհիդի փոխարեն, որի ստացումը պետք էր սպասել՝ ելնելով բենզոիլացետիլենի մոլեկուլի բևեռացումից:



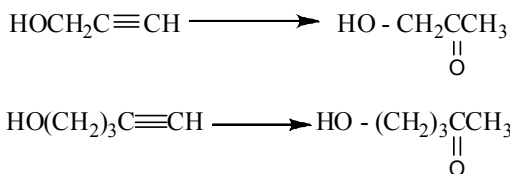
Բոլոր մոնոտեղակալված ամինոացետիլենների ծծմբական թթվում HgSO_4 -ի ներկայությամբ հիդրատացումն ընթանում է այնպես, որ առաջանում են **մեթիլկետոններ** համապատասխան **ալդեհիդների** փոխարեն: Դա բացատրվում է նրանով, որ թթվային միջավայրում այդ ամիններն առաջացնում են օնիումային միացություններ, որոնց մոլեկուլները բեռացված են ըստ հետևյալ սխեմայի՝



Տրիֆտորմեթիլացետիլենը հիդրատացնելիս ստացվել են 15% ալդեհիդ և 85% տրիֆտորացետոն:

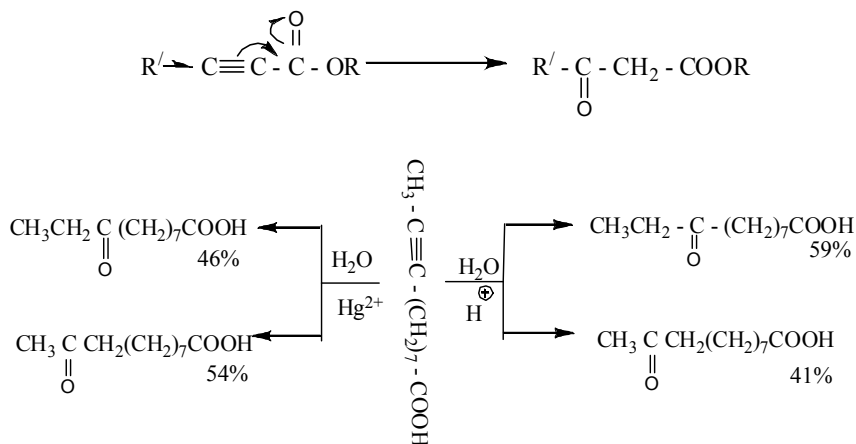


α - և γ -Ացետիլենային սպիրտները հիդրատացվում են նման ձևով, անկախ հիդրօքսիլ խմբի դիրքից՝ առաջանում են միայն **մեթիլկետոններ**:

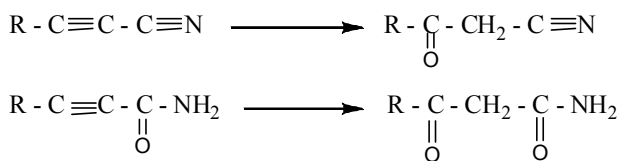


Երկտեղակալված ալգետիլենների հիդրատացման ուղղությունը կախված է երկու տեղակալիչների կառուցվածքից և բնույթից: Այդ մոլեկուլներում եռակի կապը բևեռացվում է տարբեր ուղղություններով, ընդ որում՝ եթե երկու տեղակալիչներն էլ ունեն նույն կամ գրեթե նույն էլեկտրոնոդոնոր բնույթը, հիդրատացումն ընթանում է երկու ուղղություններով, և արդյունքում առաջանում է կետոնների խառնուրդ: Եթե տեղակալիչները խիստ տարբերվում են միմյանցից, ապա գերակշռում է մեկ ուղղությունը:

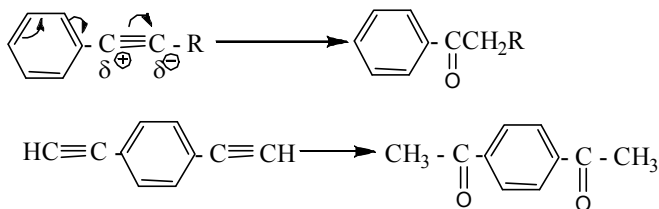
9-Ունդեցինաթթուն հիդրատացվում է երկու հնարավոր ուղղություններով, բայց կախված ռեակցիայի պայմաններից, կատալիզատորի բնույթից՝ սպասվող կետոթթուները ստացվում են տարբեր հարաբերությամբ:



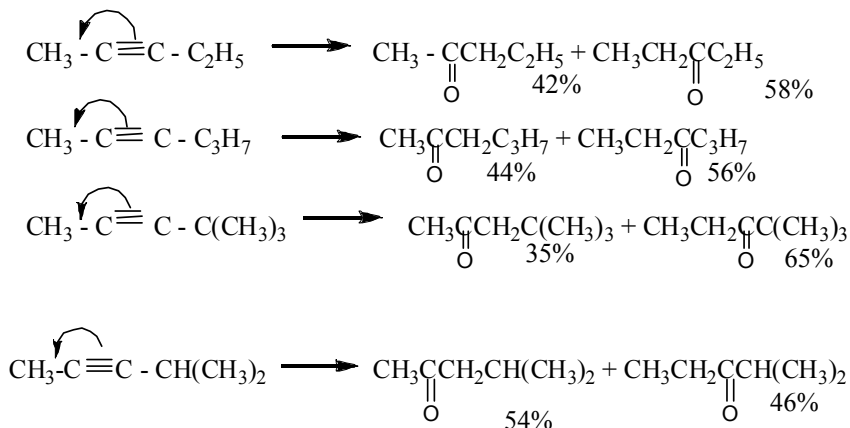
Ալգետիլենային նիտրիլները և ամիդները հիդրատացվում են ըստ հետևյալ սխեմայի՝



Ֆենիլացետիլենի հիդրատացումը

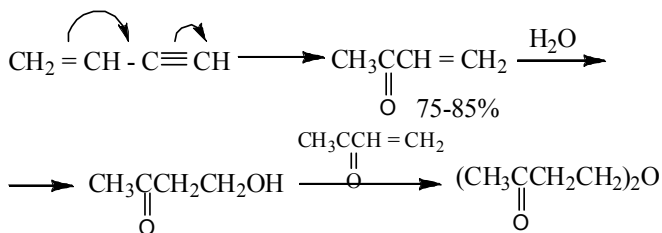


Որոշ ոչ սիմետրիկ երկտեղակալված ալկինների հիդրատացման մանրակրկիտ ուսումնասիրությունը հանգեցրել է հետևյալ արդյունքների.

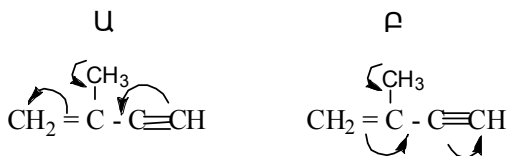


Վինիլացետիլենի հիդրատացումը *Կուլեբովի* ռեակցիայի պայմաններում առաջացնում է **մեթիլվինիլկետոն** կամ նրա հետագա փոխարկումների արգասիքները՝ կետոբութանոլ և β,β-դիկետոբութիլ եթեր:

Մեթիլվինիլկետոնն առաջանում է 75-85% ելքով վինիլացետիլենի 10%-անոց լուծույթը 1,2% HgSO₄-ի ներկայությամբ 25%-անոց ծծմբական թթվի 10-ապատիկ քանակի հետ 4 ժամ թափափարելիս:



Ցույց է տրվել, որ վինիլացետիլենը հիդրատացվում է մեթիլ-վինիլկետոնի առաջացմամբ ծծմբական թթվի լուծույթում Cu_2O -ի ներկայությամբ, ինչպես նաև գազային ֆազում $350\text{-}400^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանում կալցիում-կադմիում ֆուսֆոտային կատալիզատորի ներկայությամբ: **Վինիլացետիլենի** հիդրատացման ուղղությունը համընկնում է մոլեկուլի բևեռացման հետ (Ա): Սակայն **իզոպրոպենիլացետիլենի** դեպքում գոյություն ունեն այդ կանոնից որոշ շեղումներ: Հավանաբար հիդրատացման պրոցեսում մոլեկուլի բևեռացումն ավելի հավանական է ըստ **Բ** կառուցվածքի.

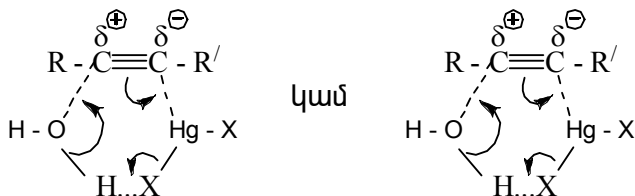


Ռեակի կապի հիդրատացման մեխանիզմը: Համաձայն որոշ հեղինակների պատկերացումների՝ սնդիկի աղերը հիդրատացման ռեակցիայի ընթացքում միանում են ռեակի կապին միջանկյալ կոմպլեքսային միացության առաջացմամբ, որը ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում է հիդրոլիզի՝ առաջացնելով ռեակցիայի արգասիքը՝ համապատասխան կարբոնիլային միացությունը:

Ացետիլենին տարբեր մոլեկուլների միացման ռեակցիան կախման մեջ է ացետիլենի π -էլեկտրոնային զույգի ունեցած շեղվածությունից դեպի կոմպլեքս առաջացնող մետաղի իոնը: Դա հանգեցնում է էլեկտրոնային խտության նվազեցմանը $\text{C}\equiv\text{C}$ կապի

ածխածնային ատոմների մոտ, ինչի արդյունքում դրանք ծեռք են բերում մասնակի դրական լիցք: Այդ հանգամանքը հեշտացնում է միացող մոլեկուլի **նուկլեոֆիլ հարձակումը**:

Ացետիլենի π -կոմպլեքսը Hg^{2+} իոնի, ջրի կամ ծծմբական թթվի մոլեկուլի հետ առաջացնում է վեցանդամանի փոխանցվող ցիկլ, որը նպաստում է ռեակցիայի ընթանալուն:



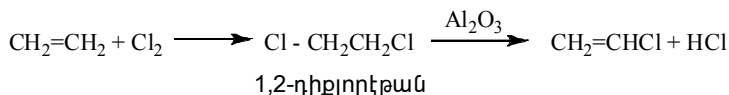
Դասախոսություն 13

Թեմաներ` Չհագեցած ածխաջրածինների հալոգենածանցյալները
 Չհագեցած սպիրտներ, եթերներ և էսթերներ

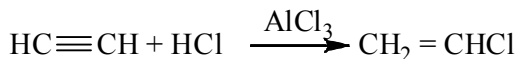
Չհագեցած ածխաջրածինների հալոգենածանցյալները

Ստացումը: Էթիլենի պարզագույն հալոգենածանցյալները վինիլհալոգենիդներն են: Գործնական տեսակետից շատ կարևոր է **վինիլքլորիդը`** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, որը շատ մեծ քանակներով օգտագործվում է **պոլիվինիլքլորիդ** ստանալու համար: Վինիլքլորիդի ստացման արդյունաբերական եղանակներն են.

1. 1,2-Դիքլորէթանի դեհիդրոքլորացումը`

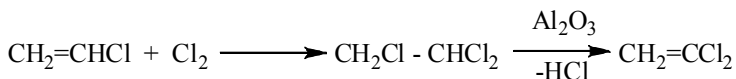


2. Ացետիլենին քլորաջրածնի միացումը: Այս եղանակը կիրառվում է այն երկրներում, որոնք չունեն նավթ, հետևաբար էթիլենը մատչելի չէ:



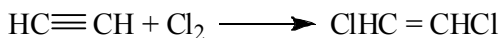
Այս երկու եղանակները կարելի է զուգակցել՝ ացետիլենի հիդրոքլորացման համար օգտագործելով առաջին ռեակցիայի ժամանակ անջատվող քլորաջրածինը:

Վինիլիդեն քլորիդը $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, որը նույնպես օգտագործում են պոլիմեր ստանալու համար, ստանում են ավելալու ներկայությամբ տրիքլորէթանից (ստանում են վինիլքլորիդին քլոր միացնելով) քլորաջրածին պոկելով:

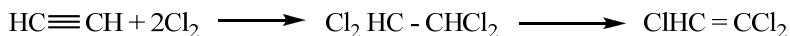


Հալոգենաջրածնի պոկումը ոչ սիմետրիկ հալոգենիդներից տեղի է ունենում ըստ *Ս. Մ. Ջայցկի* կանոնի՝ ջրածնի իոնը պոկվում է այն ածխածնի ատոմից, որին ավելի մեծ թվով հալոգենի ատոմներ են միացած:

Սիմետրիկ դիքլորէթիլենը (1,2-դիքլորէթիլեն) ստանում են ացետիլենին հալասարամուլային քանակով քլոր միացնելով, ընդ որում՝ տեղի է ունենում *տրանս*-միացում, և առաջանում է *տրանս*-1,2-դիքլորէթիլեն:

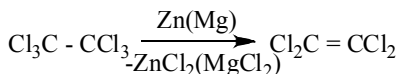


Տրիքլորէթիլենը ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) ստանում են՝ դեհիդրոքլորացման ենթարկելով 1,1,2,2-տետրաքլորէթանը, որն առաջանում է ացետիլենին 2 մոլ քլոր միացնելով:



Տրիքլորէթիլենը չի կարող պոլիմերվել:

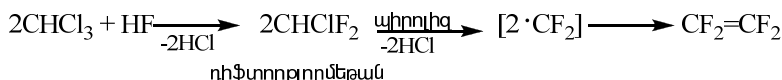
Տետրաքլորէթիլենը ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) կարելի է ստանալ՝ ցինկի կամ մագնեզիումի օգնությամբ պոկելով 1 մոլ քլոր հեքսաքլորէթանից, որը էթիլենի և ացետիլենի քլորացման թափոն է:



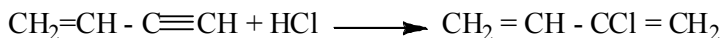
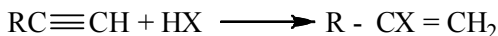
Տետրաքլորէթիլենը նույնպես չի պոլիմերվում:

Էթիլենի ֆտորածանցյալներից առավել մեծ նշանակություն ունեն **տետրաֆտորէթիլենը** ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$) և **տրիֆտորքլորէթիլենը** ($\text{FClC}=\text{CF}_2$), որոնք առաջացնում են յուրահատուկ կայուն պոլիմերներ:

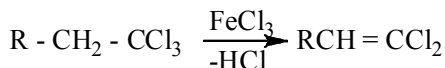
Տետրաֆտորէթիլենը ստանում են քլորոֆորմի (CHCl_3) և ֆտորաջրածնի (HF) կամ SbF_3 -ի փոխազդեցությամբ: Առաջացող դիֆտորքլորմեթանը ենթարկում են պիրոլիզի, ընդ որում՝ դրանից պոկվում է քլորաջրածին (HCl), և մնացած դիֆտորմեթիլենային ռադիկալները զույգվում են՝ առաջացնելով տետրաֆտորէթիլեն:



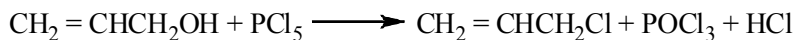
Հալոգենտեղակալված էթիլենների հոմոլոգները նույնպես ստանում են կամ ացետիլենի հոմոլոգներին հալոգենաջրածին միացնելով՝



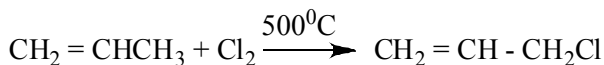
կամ էլ հազեցած պոլիհալոգենածանցյալներից հալոգենաջրածին պոկելով, ինչը տեղի է ունենում, երբ պոլիհալոգենածանցյալները թորվում են ոչ մեծ քանակությամբ FeCl_3 -ի ներկայությամբ (*Ռ. Ֆ. Ֆրեյդլիհնա*):



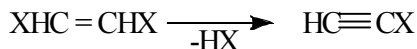
Հագեցած ածխաջրածնի ատոմի մոտ հալոգեն պարունակող չհագեցած միացությունները ստանում են սովորական ձևով, օրինակ՝ **ալիլքլորիդը** ստանում են ալիլ սպիրտից:



Արդյունաբերության մեջ ալիլքլորիդը ստանում են՝ պրոպիլենը քլորացնելով բարձր ջերմաստիճանային պայմաններում (*լվուլի ռեակցիա*): Այս պայմաններում տեղակալումը գնում է միայն մեթիլ խմբում:

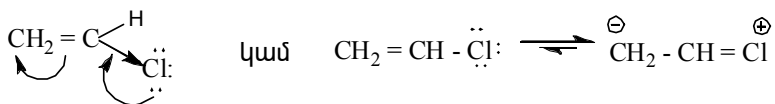


Ացետիլենի հալոգեն ածանցյալները կարելի է ստանալ՝ սիմետրիկ դիհալոգենէթիլենից ալկալիով հալոգենաջրածին պոկելով:



Քիմիական հատկությունները: Միացությունները, որոնցում երկրորդ վալենտային վիճակում (sp^2 -հիբրիդային վիճակ) գտնվող ածխածնի ատոմին միացած է հալոգենի ատոմ, կտրուկ տարբերվում են այն միացություններից, որոնցում հալոգենի ատոմը միացած է ածխածնի հագեցած (sp^3 -հիբրիդային վիճակ) ատոմին:

Քլորը **վինիլքլորիդում** ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), **վինիլիդենքլորիդում** ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) և **1,2-դիքլորէթիլենում** (ինչպես և բրոմը, յոդը) քիչ ունակ է մասնակցելու ալկիլ հալոգենիդներին բնորոշ սովորական տեղակալման ռեակցիաներին: Դա կապված է թույլ մեզոմեր էֆեկտի հետ, որը գործում է $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$ կապի սովորական բեռնացմանը հակառակ ուղղությամբ՝ փոքրացնելով բացասական լիցքը քլորի ատոմի և դրական լիցքը ածխածնի ատոմի վրա և արտահայտվում է հետևյալ սխեմաներով:



Կոր սլաքներով պատկերված է էլեկտրոնների մեզոմեր շեղումը (զուգորդումը), իսկ ուղիղ սլաքով՝ բևեռացումը (ինդուկցիան): **Ուղիղ սլաքների օգնությամբ** վինիլքլորիդը համեմատում են էթիլենի հետ:



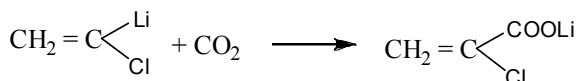
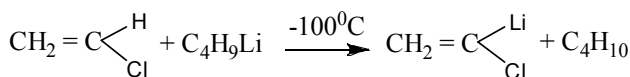
Այս համեմատությունից երևում է, որ բացասական քլորին հարևան ածխածինը պետք է կրի ուժեղ դրական լիցք:

Կոր սլաքների օգնությամբ վինիլքլորիդը համեմատում են էթիլքլորիդի ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) տիպի հագեցած քլորածանցյալների հետ, որտեղ բացակայում է քլորի ատոմի էլեկտրոնային զույգերի փոխազդեցությունը π -կապի էլեկտրոնների հետ: Քլորի ատոմի ազատ էլեկտրոնային զույգի մասնակի տրամադրումը հարևան ածխածնի ատոմին համատեղ օգտագործման համար (+M էֆեկտ) չի կարող չեզոքացնել այդ ածխածնի ատոմի դրական լիցքը: Բայց դրա հետևանքն է քլորի երկկապվածությունը ածխածնի հետ և C—Cl կապի երկարության կրճատումը՝ համեմատած ալկիլ հալոգենիդների հետ, ինչպես նաև օլեֆինային կապի π -էլեկտրոնների տեղաշարժը դեպի ծայրի ածխածինը: Չնայած երկու դեպքերում էլ քլորի հետ կապված ածխածնի ատոմները դրական լիցքավորված են, վինիլքլորիդի մոտ դա արտահայտված է ավելի քիչ չափով, քան եթե չլիներ քլորի +M էֆեկտը, որը մասնակիորեն մարում է այդ դրական լիցքը:

Նկարագրված երևույթը փոքրացնում է վինիլքլորիդի մոլեկուլի դիպոլ մոմենտը ($\mu=1,5\text{D}$ ՝ համեմատած $\mu=2\text{D}$ էթիլքլորիդի դեպքում), C—Cl կապը դարձնում է ավելի քիչ բևեռային և ավելի քիչ

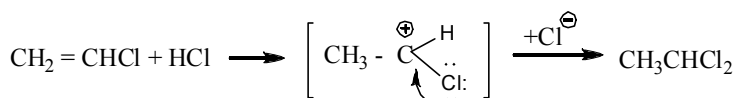
ռեակցիոնունակ նուկլեոֆիլ ($\text{OH}^\ominus$, $\text{CN}^\ominus$ և այլն) հարձակումների հանդեպ, այսինքն՝ քլորը դառնում է պակաս շարժունակ:

Այն կարծիքը, որ վինիլքլորիդում քլորի հարևան ածխածինը կրում է որոշակի դրական լիցք, հաստատվել է *Կեքրիխի* փորձով՝ մոտավորապես -100°C ջերմաստիճանում վինիլքլորիդի և բուտիլ լիթիումի փոխազդեցությամբ.



Ուժեղ հիմքի ազդեցությամբ պոկվում է քլորի հարևան ջրածնի ատոմը պրոտոնի ձևով և կապվելով C_4H_9 -ի հետ՝ առաջացնում է բուտան (C_4H_{10}), որը հաստատում է քլորի հետ կապված ածխածնի ատոմի դրական լիցքը:

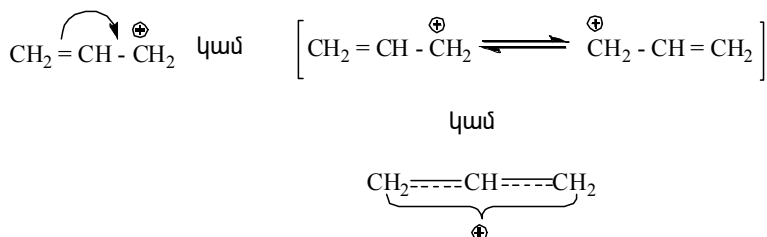
Քլորաջրածնի միացումը վինիլքլորիդին ընթանում է ըստ հետևյալ սխեմայի՝



Առաջացող կատիոնն ավելի կայուն է, քան այն կատիոնը՝ $^+\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ -ը, որը կառաջանար, եթե միացումը գնար հակառակ կարգով: Նշանակում է՝ առաջին ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան զգալիորեն ցածր է, քան մյուս դեպքում, իսկ միջանկյալ կարբկատիոնի համեմատական կայունությունը արդյունք է քլորի էլեկտրոնային զույգերի մասնակցության:

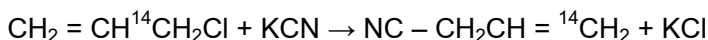
Հակառակ նկարագրվածի՝ հալոգենի ատոմը **ալիլհալոգենիդներում** (և նրանց հոմոլոգներում) **օժտված է տեղակալման ավելի մեծ ունակությամբ**: Դա պայմանավորված է ալիլ քլորիդի (ինչպես նաև նրա նմանակների և հոմոլոգների) դիսոցման ենթարկվելու ունակությամբ, ինչն **ալիլ կատիոնի** ավելի մեծ կայունության արդյունք է՝ համեմատած **ալիլ կատիոնի** հետ: Շնորհիվ մեզոմեր

էֆեկտի ալիլ կատիոնի դրական լիցքը լոկալացված (տեղայնացված) չէ ածխածնի սահմանային ատոմի վրա, այլ մասնակիորեն մարվում է կրկնակի կապի էլեկտրոնների տեղաշարժի հետևանքով, ինչն էլ բերում է դրական լիցքի առաջացմանը ծայրային չհագեցած ածխածնի ատոմի վրա: Այսպիսի դրական լիցքը բաշխվում է ալիլային համակարգի երկու ծայրային ածխածնի ատոմների վրա, որոնք դառնում են բացարձակ հավասարազոր:



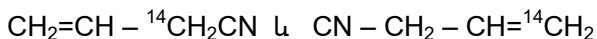
Էլեկտրոնային խտության մեզոմեր (ռեզոնանսային) հավասարեցման բոլոր դեպքերի նման այս երևույթը նույնպես ուղեկցվում է համակարգի էներգիայի նվազեցմամբ և որպես հետևանք համակարգի կայունացմամբ:

Հալոգենի ատոմի տեղակալման փորձերն ալիլ հալոգենիդի ոչ սիմետրիկ հոմոլոգներում կամ նշանակի ածխածնի ատոմ (^{14}C) պարունակող ալիլհալոգենիդներում ցույց են տալիս, որ այդ դեպքերում բավական հաճախ տեղի է ունենում ալիլային վերախմբավորում (*Պրեվո*), որի արդյունքում հալոգենի ատոմը տեղակալող խումբը կապվում է ոչ թե այն ածխածնի ատոմի հետ, որի հետ կապված է հալոգենը, այլ համակարգի երրորդ ածխածնի ատոմի հետ:

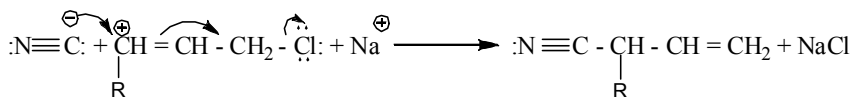


Այն դեպքում, երբ ալիլհալոգենիդի տեղակալումն ընթանում է մոնոմոլեկուլային մեխանիզմով ($\text{S}_{\text{N}}1$), այսինքն՝ ալիլային կարբկատիոնի առաջացմամբ, ապա միշտ էլ հնարավոր է վերախմբա-

վորման արգասիքի առաջացումը, այսինքն՝ ստացվում է **երկու արգասիքների խառնուրդ**՝



Սակայն ալիլային վերախմբավորումն ընթանում է (ընդ որում՝ ամբողջությամբ) նաև այն դեպքերում, երբ տեղակալման ռեակցիան ընթանում է բիմոլեկուլային մեխանիզմով ($\text{S}_{\text{N}}2$), այսինքն՝ ռեակցիայի արագությունը որոշող փուլը ռեագենտների երկու մոլեկուլների բախումն է։ Այդ դեպքում նուկլեոֆիլին ավելի հեշտ է հարձակվել մասնակի դրական լիցք կրող չհագեցած ծայրային ածխածնի ատոմի վրա, քան հալոգենի հետ կապված հագեցած ածխածնի ատոմի վրա, որը էկրանացված է բացասական լիցք կրող հալոգենի ատոմով։ Հարձակվելով մասնակի դրական լիցք կրող ծայրային ածխածնի ատոմի վրա՝ անիոնը π -կապի հեշտ բևեռայնության հետևանքով տեղաշարժում է այդ կապի էլեկտրոնները դեպի հալոգեն կրող ածխածնի ատոմը և դուրս է մղում հալոգենի ատոմը որպես անիոն ($\text{S}_{\text{N}}2'$ - մեխանիզմ)։

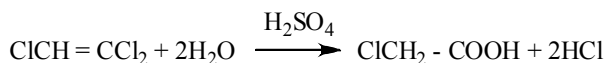


Համակարգը գործում է որպես $\text{C}=\text{C}$ և $\text{C}-\text{Cl}$ զուգորդված կապերով մի ամբողջություն (π, σ -զուգորդում)։ Ձևականորեն այդպիսի հարձակումը կարելի է նկարագրել որպես 1,4-միացում, որը նման է միացման ռեակցիային π, π -զուգորդված համակարգերում։

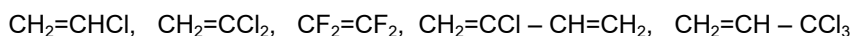
Ինչպես π, π -զուգորդված համակարգերում 1,4-միացման ժամանակ, այստեղ նույնպես խզվում են 1,2- և 3,4- կապերը (տվյալ դեպքում 3,4-ը $\text{C}-\text{Cl}$ պարզ կապն է և այդ պատճառով քլորը պոկվում է), և 2,3 դիրքում առաջանում է π -կապ։

Կիրառությունը։ Այս նյութերն օգտագործվում են որպես կարևոր չայրվող (հրակայուն) լուծիչներ (օր.՝ տրիքլորէթիլենը՝

$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) և միջանկյալ արգասիքներ արդյունաբերական սինթեզներում, օրինակ՝ քլորքացախաթթվի սինթեզը տրիքլորէթիլենից:



Սակայն կարևոր կիրառությունն այն է, որ դրանք **մոնոմերներ են** պոլիմերային նյութեր ստանալու համար: Այդ նպատակի համար պիտանի են միայն այն միացությունները, որոնցում կրկնակի կապը գտնվում է մոլեկուլի ծայրում CH_2 կամ CF_2 խմբի մոտ, օրինակ՝

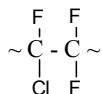


Հատկապես լայնորեն օգտագործվում են վինիլքլորիդի պոլիմերները (պոլիվինիլքլորիդ), որոնք ստացվում են հոմոլիտիկ պոլիմերմամբ: Պլաստիկացված սեբացինա- և այլ երկհիմն թթուների էսթերներով՝ դրանք օգտագործվում են որպես կաշվի փոխարինողներ, գազատար խողովակների, տեխնիկական նշանակություն ունեցող մանրաթելերի արտադրության մեջ, ինչպես նաև որպես պիզմենտի կրիչներ լաքերում և ներկերում: Վինիլիդեն քլորիդը հոմոպոլիմերի տեսքով կամ որպես համապոլիմեր վինիլքլորիդի հետ օգտագործվում է մալուխների մեկուսացման համար:

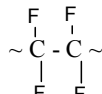
Տետրաֆտորէթիլենի հոմոլիտիկ պոլիմերման արդյունքում ստացվում է **«տեֆլոն»** պոլիմերը, որը ցուցաբերում է աննախադեպ քիմիական կայունություն («օրգանական պլաստիկ»): Դրա վրա չեն ազդում ամենաուժեղ թթուները և ալկալիները անգամ բավական բարձր ջերմաստիճանում, այն բացարձակ կայուն է օքսիդիչների և անգամ «արքայաջրի» նկատմամբ, դիմանում է մինչև 330°C ջերմաստիճանին: Տեֆլոնն օգտագործում են քիմիական մեքենաշինության և սարքաշինության մեջ՝ սարքերի այն մասերը պատրաստելու համար, որոնք պետք է դիմանան բավական ագրեսիվ քիմիական միջավայրի ազդեցությանը: Ածխածնի հետ կապված ֆտորի ատոմի չափազանց փոքր բևեռայնության հետևանքով՝ տեֆլոնը, որի յուրաքանչյուր մոլեկուլը շրջապատված է ֆտորի

ատոմներով, ցուցաբերում է շատ փոքր վան-դեր-վաալսյան ուժեր և այդ պատճառով չի թրջվում հեղուկներով ու չի լուծվում լուծիչներում:

Պոլիքլորտրիֆտորէթիլենն առաջացնում է պլաստմասներ, որոնք նման են տեֆլոնին:



պոլիքլորտրիֆտորէթիլեն

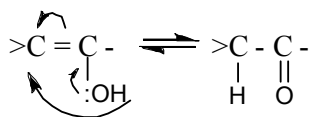


(տեֆլոն)

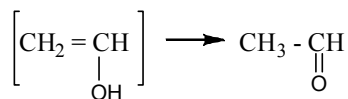
պոլիտետրաֆտորէթիլեն

Չհագեցած սպիրտներ, եթերներ և էսթերներ

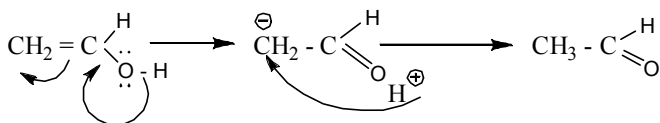
Օլեֆինները չեն կարող երկրորդ վալենտական վիճակում գտնվող ածխածնի ատոմի մոտ (sp^2 -հիբրիդացում) կրել հիդրօքսիլ (OH) խումբ: $>C=C(OH)$ կառուցվածքներն անկայուն են և իզոմերվում են՝ առաջացնելով $>CH-C(O)-$ խմբավորումը (*էլտեկոլ-էրլենմեյերի* կանոն): Միայն որոշ յուրահատուկ դեպքերում նման իզոմերումը նկատելիորեն դարձելի է, և գործում է տաուտոմեր հավասարակշռություն:



Այն կառուցվածքների համար, որոնցում հիդրօքսիլ կրող ածխածնի չհագեցած ատոմը կապված չէ էլեկտրոնոակցեպտոր խմբի հետ ($-C(O)-$, $-NO_2$, $-CN$ և այլն), *էլտեկոլ-էրլենմեյերի* կանոնը լիիրավ ուժ ունի: Այդ պատճառով վինիլ սպիրտը և դրա հոմոլոգները զոյություն չունեն, իսկ դրանք ստանալու փորձեր կատարելիս վերախմբավորվում են՝ առաջացնելով ացետալդեհիդ (կամ դրա համապատասխան հոմոլոգները) կամ էլ կետոններ:



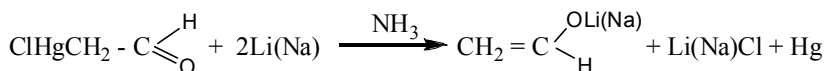
Վերախմբավորման պատճառը, ինչպես վինիլքլորիդում, մեզոմեր էֆեկտն է, բայց այդ դեպքում այն ընթանում է մինչև վերջ՝ մինչև էլեկտրոնային զույգերի լրիվ անցումը, և հետևաբար այդ դեպքում այն կարելի է համարել +T- էֆեկտ (տաուտոմեր էֆեկտ):



Այդ էֆեկտը պրոտոնացնում է հիդրօքսիլ խմբի ջրածինը և ստեղծում է երկրորդ չհագեցած ածխածնի մոտ (որը կրում է մասնակի բացասական լիցք) հարմար տեղ պրոտոնի հարձակման համար: Արդյունքում տեղի է ունենում իզոմերում՝ պրոտոնի անցում թթվածնի ատոմից ածխածնի ատոմին:

Սակայն վինիլ սպիրտի ալկոհոլատները, ինչպես նաև եթերները և էսթերները ոչ միայն գոյություն ունեն, այլև վերջին երկու դեպքերում կիրառվում են որպես մոնոմերներ արդյունաբերական ծավալներով: Ակնհայտ է, որ դրանք ստացվում են անուղղակի ճանապարհով:

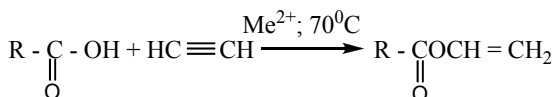
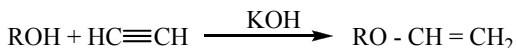
Հեղուկ ամոնիակի լուծույթում ացետալդեհիդի սնդիկային ածանցյալի վրա մետաղական լիթիում կամ նատրիում ազդելիս ստացվել են **վինիլ սպիրտի ալկոհոլատները** (*Ի. Ֆ. Լուցենկո*):



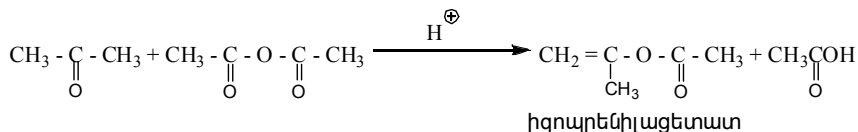
Այս ալկոհոլատները շատ անկայուն են և դրանք ալկիլելու կամ ացիլելու փորձեր կատարելիս սպասված ածանցյալների փոխարեն առաջացնում են **ալդոլ** և **կրոտոն ալդեհիդ** ացետալդեհիդի

հետ միասին, որն անջատվում է լուծիչի (սպիրտի կամ ջրի) միջոցով իրականացվող պրոտոլիզի հետևանքով:

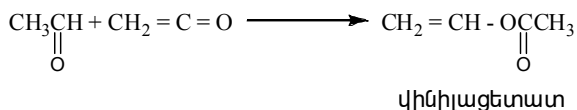
Վինիլային էթերները և էսթերները ստանում են արդյունաբերական ծավալներով՝ ագետիլենին միացնելով **սպիրտներ** (KOH-ի ներկայությամբ) և **կարբոնաթթուներ** (Hg²⁺-ի, Cd²⁺-ի, Zn²⁺-ի աղերի ներկայությամբ):



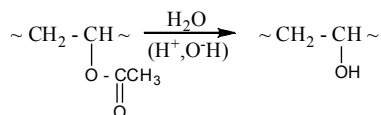
Այստեղ արժե ավելացնել նաև քաղաքացիական անհիդրիդի փոխազդեցությունը կետոնների հետ ծծմբական թթվի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ՝



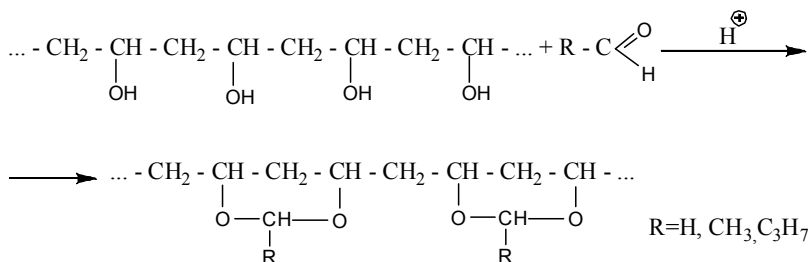
և կետենի փոխազդեցությունը ագետալդեհիդի հետ:



Վինիլային էսթերներից հատկապես կարևոր է **վինիլացետատը**, որը հոմոլիտիկ պոլիմերվում է՝ առաջացնելով **պոլիվինիլացետատ** (ՊՎԱ): Վերջինս օգտագործվում է թափանցիկ **պլաստմասների** ստացման համար, **տրիպլեքս** ապակու արտադրության մեջ (դրանով տոնձում են սիլիկատային ապակին) և **պոլիվինիլ սպիրտի** ստացման համար:



Պոլիվինիլ սպիրտը կիրառվում է կարևոր պոլիմերային նյութերի՝ **պոլիվինիլացետալների** (առավել կարևորը պոլիվինիլբութիրալն է՝ $R=C_3H_7$) ստացման համար:

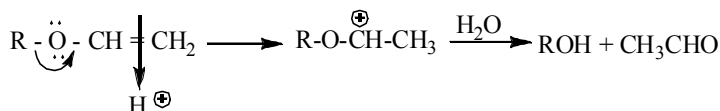


Լայնորեն օգտագործվում են նաև վինիլացետատի համապոլիմերները վինիլբլորիդի հետ:

Ալկիլվինիլեթերները միմյանցից անկախ ստացել են *Ա. Ե. Ֆավորսկին*, *Մ. Ֆ. Շոստակովսկին* և *Ռեպեն*: Ացետիլենը և $RC\equiv CH$ տիպի ացետիլենային միացությունները կալիումի հիդրօքսիդի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ մի քանի մթնոլորտ ճնշման տակ միացնում են սպիրտներ՝ առաջացնելով **ալկիլվինիլ եթերներ**:

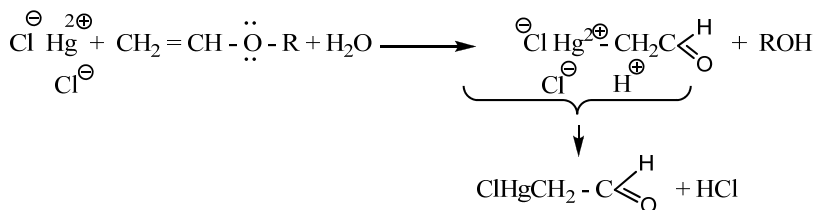


Այս եթերների յուրահատկությունն է **թթվային միջավայրում հեշտ ընթացող հիդրոլիզը** (ի տարբերություն դիալկիլեթերների), ընդ որում վինիլ սպիրտի փոխարեն առաջանում է դրա իզոմերը՝ ացետալդեհիդը:



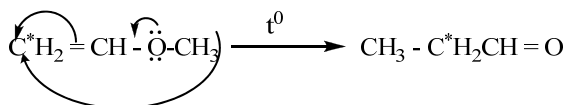
Ռեակցիան սկսվում է պրոտոնի հարձակմամբ ծայրային չհագեցած ածխածնի ատոմի վրա: Համեմայն դեպս այդպես է ընթանում սնդիկ-իոնի հարձակումը, որը հանգեցնում է ալկիլվինիլե-

թերից α -դիրքում ClHg -խմբով տեղակալված ալդեհիդի ստացմանը (Ա. Ն. Նեսմեյանով, Ի. Ֆ. Լուցենկո):

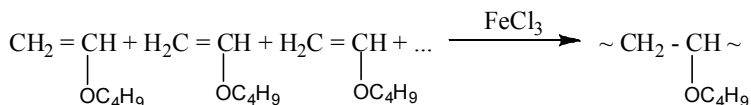


Ալդեհիդից վինիլթերի ստացումը և դրա հիդրոլիզը՝ ալդեհիդի ստանալու նպատակով (ռեակցիաներ, որոնք չեն պահանջում սնդիկային կատալիզատոր, որը անհրաժեշտ է ալդեհիդի ըստ *Կուլեբովի* հիդրատացնելիս), առաջարկվել են որպես **ալդեհիդից ալդեհիդի ստացման անուղղակի եղանակ** (*Ֆավորսկի, Շոստակովսկի*):

Տաքացնելիս ալկիլվինիլ եթերները ենթարկվում են *Կլայզենի* վերախմբավորման՝ առաջացնելով ալդեհիդներ ρ, π -գուգորդված խմբի ուժեղ +T- էֆեկտի հետևանքով:



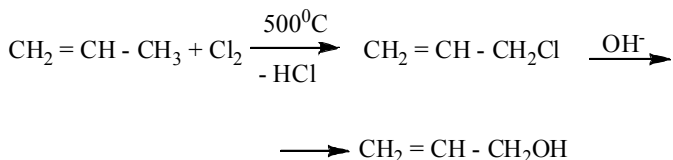
Որոշ վինիլ եթերներ (օրինակ՝ վինիլբութիլ եթերը) հեշտ պոլիմերվում են, ընդ որում՝ հետերոլիտիկ մեխանիզմով, երբ ռեակցիան հարուցվում է *Լյուիսի* թթուներով, օրինակ FeCl_3 -ով:



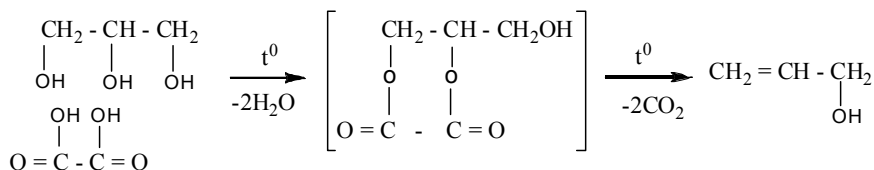
Ստացվում են հեղուկ մածուցիկ պոլիմերներ, որոնք օգտագործվում են որպես խտացնող նյութեր:

Վինիլային եթերներն առաջացնում են նաև պինդ համապոլիմերներ, սակայն դա տեղի է ունենում պերօքսիդներով հարուցվող հոմոլիտիկ պոլիմերման արդյունքում:

Ալիլ սպիրտը ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$), որը պարզագույնն է կրկնակի կապից հիդրօքսիլի հեռացված դիրքով չհագեցած սպիրտներից, իր հիդրօքսիլ խմբի հատկություններով քիչ է տարբերվում ալկանոլներից (հագեցած շարքի սպիրտներից): Ալիլ սպիրտի ստացման արդյունաբերական եղանակն է ալիլ քլորիդի հիդրոլիզը, որը ստացվում է պրոպիլենի քլորացմամբ բարձր (500°C) ջերմաստիճանում (*Լվովի ռեակցիա*):



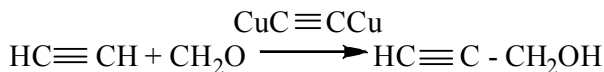
Մինչ այս եղանակի մշակումը ալիլ սպիրտը ստանում էին թրթնջկաթվի հետ գլիցերինը տաքացնելիս (միջանկյալ առաջացող էսթերը պիրոլիզի ենթարկվելիս կորցնում է օքսալատային խմբի մասերը երկու մոլեկուլ ածխաթթու գազի ձևով):



Ացետիլենային սպիրտներ և եթերներ

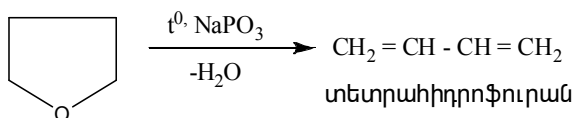
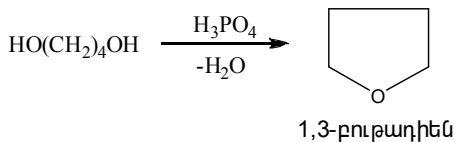
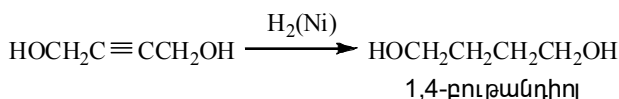
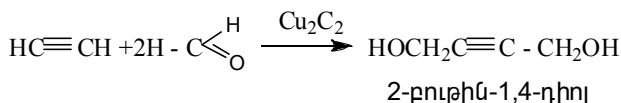
Այս միացություններն առայժմ մեծ նշանակություն և կիրառություն չունեն և համեմատաբար քիչ են ուսումնասիրված: Դրանցից է

պրոպարգիլ (կամ պրոպիոլային) սպիրտը՝ $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, որի ստացման պարզագույն եղանակը *Ռեպեի* եղանակն է:

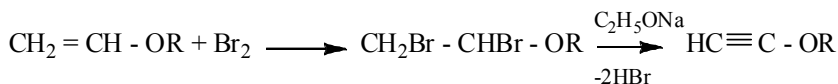


Այն օժտված է OH -խմբին բնորոշ հատկություններով: Ացետիլենային ջրածինը կարող է տեղակալվել մետաղների ատոմներով, մասնավորապես արծաթով և պղնձով:

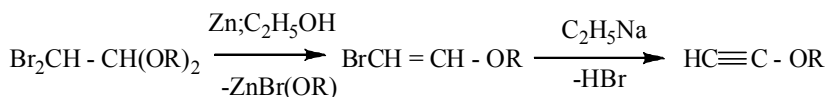
Ացետիլենային սպիրտների հաջորդ կարևոր ներկայացուցիչը **2-բութին-1,4-դիոլն** է, որը որպես միջանկյալ նյութ ստացվում է 1,3-բութադիենի սինթեզի ժամանակ:



Ալկիլ էթինիլային եթերներն առաջին անգամ ստացել է *Մ. Ն. Շուկին* օգտագործելով վինիլ եթերներ:



Ըստ *Յակոբսի*՝ ալկիլէթինիլային եթերները ստանում են դիբրոմացետալդեհիդի ացետալների և ցինկի փոշու փոխազդեցությամբ էթանոլում, այնուհետև միջանկյալ առաջացող ալկիլբրոմվինիլային եթերից բրոմաջրածնի պոկմամբ:



Այս միացությունները կիրառվում են որպես դիենոֆիլներ դիենային սինթեզում, քանի որ հեշտ միանում են դիենների հետ:

Դասախոսություն 14

Թեմաներ՝ Չհագեցած օքսոմիացություններ: Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաներ
Կետեն, դիկետեն

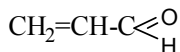
**Չհագեցած օքսոմիացություններ:
Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաներ**

Չհագեցած օքսոմիացություններում կրկնակի կապերը ($\text{C}=\text{C}$ և $\text{C}=\text{O}$) կարող են լինել **զուգորդված**՝ այդ դեպքում դրանք բաժանվում են մեկ պարզ կապով ու ամբողջ խմբավորումն ունի $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ տեսքը, և **իզոլացված**, երբ բաժանված են մեկից ավելի (երկու, երեք, չորս և այլն) պարզ կապերով:

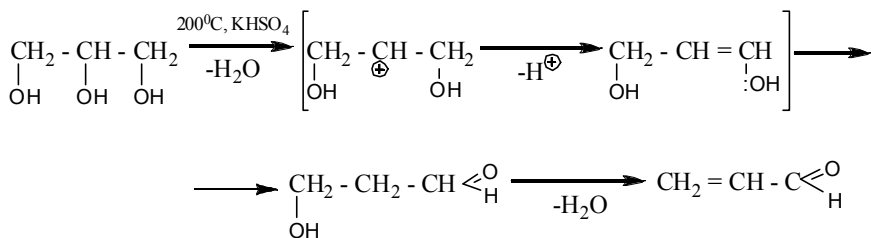
Իզոլացված $\text{C}=\text{C}$ և $\text{C}=\text{O}$ կապերով ալդեհիդները և կետոնները ստանում են ալդեհիդների և կետոնների ստացման սովորական եղանակներով, բայց համապատասխան չհագեցած ռեագենտի մասնակցությամբ: Քիմիական հատկություններով նման են և՛ օքսոմիացությունների, և՛ օլեֆինների քիմիական հատկություններին:

Կիրառական տեսանկյունից առավել հետաքրքրություն են ներկայացնում միայն զուգորդված կապով օքսոմիացությունները:

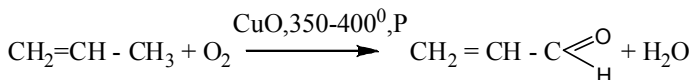
Զուգորդված C=C և C=O կապերով չհագեցած ալդեհիդների սինթեզը: Այս ալդեհիդների շարքում առանձնանում է շարքի առաջին անդամը՝ **ակրոլեինը** (պրոպենալ):



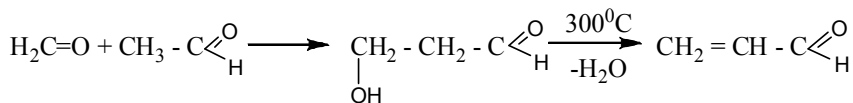
Դրա ստացման հայտնի եղանակ է **գլիցերինի դեհիդրատացումը**, որն իրականացվում է գլիցերինն ալկալիական մետաղների հիդրոսուլֆատների (օր.՝ KHSO_4) հետ մինչև 200°C տաքացնելիս:



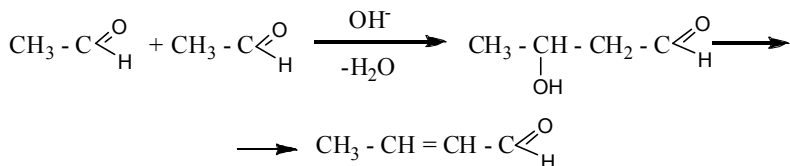
Տեխնիկապես ավելի կարևոր են ակրոլեինի ստացման նոր եղանակները, օրինակ՝ **պրոպիլենի օքսիդացումն օդով** CuO կատալիզատորի ներկայությամբ $350-400^\circ\text{C}$ տաքացման և մթնոլորտային ճնշումից մի փոքր բարձր ճնշման պայմաններում՝



Ֆորմալդեհիդի կոնդենսացումն ացետալդեհիդի հետ ալկալիական սիլիկատի վրա՝ ստացվող β -օքսիպրոպիոն ալդեհիդի դեհիդրատացումով (300°C -ում):



Ակրոլեինի հոմոլոգները ստանում են ալդեհիդների կրոտոնային կոնդենսացումով, օրինակ՝ ացետալդեհիդից ստանում են կրոտոն ալդեհիդ:

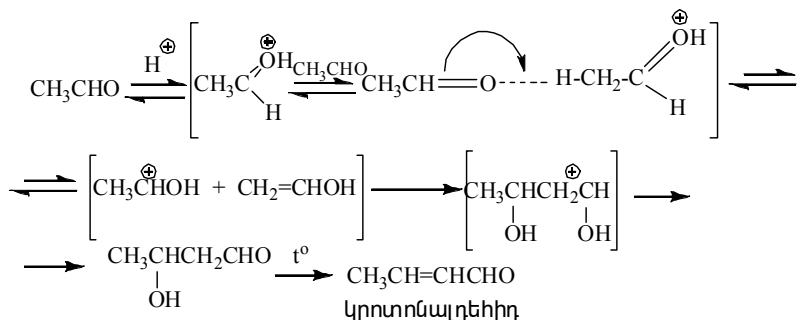


Հայտնի է, որ կրոտոնային կոնդենսացման առաջին փուլը ալդոլի ստացումն է, որը կատալիզվում է և՛ թթվային, և՛ հիմնային կատալիզատորներով.

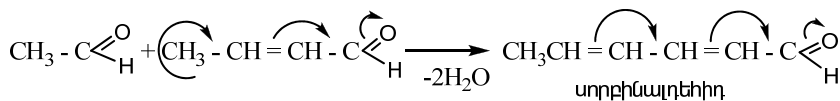
ա) **ալկալիով կատալիզի** դեպքում $\text{OH}^\ominus$ անիոնը պոկում է պրոտոնը H^+ օքսոմիացության α -դիրքից, իսկ ստացված անիոնը հարձակվում է օքսոմիացության մյուս մոլեկուլի կարբոնիլային ածխածնի ատոմի վրա՝



բ) **թթվային կատալիզի** դեպքում ջրածնի իոնն առաջացնում է օքսոմիացության մեկ մոլեկուլի ենդլացում և մյուս մոլեկուլից կարբոնիլային ատոմի վրա՝

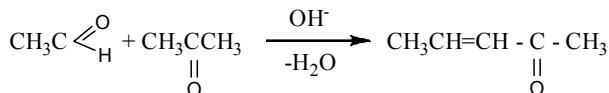
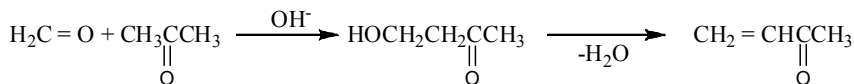


Կրոտոնալդեհիդը, շնորհիվ ազդեցությունը փոխանցող $>C=C-C=O$ կրկնակի կապերի զուգորդված համակարգի, ունի ակտիվ մեթիլ խումբ (պրոտոնացվող ջրածիններ) և իր հերթին կոնդենսանում է ալդեհիդների հետ ըստ կրոտոնային տիպի:

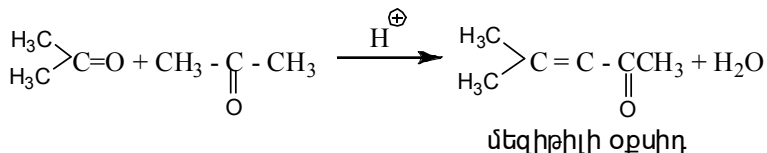


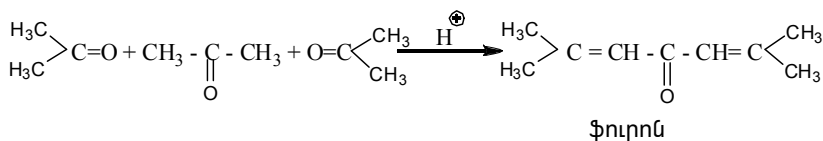
Մեթիլ խմբի ջրածնի ատոմները շարժունակ են նաև սորբին ալդեհիդում (տես վինիլոգիա):

Չհագեցած կետոնների ստացումը: Այս նյութերը ստացվում են կետոնների և ալդեհիդների կոնդենսմամբ (ալդոլ կոնդենսում հետագա կրոտոնացմամբ) կամ էլ կետոնների փոխադարձ կոնդենսմամբ: Կետոնների հետ ալդեհիդների ռեակցիաներում օգտագործում են հիմնային կատալիզատոր, որը բաղկացած է քիչ քանակի ալկալուց և երկրորդային ամինից (պիպերիդին):



Իսկ երբ միմյանց հետ փոխազդում են կետոնները, որպես կատալիզատոր կիրառում են ծծմբական թթուն կամ *Լյուիսի* թթուները:





Ջուգորդված կրկնակի կապերով օքսոմիացությունների հատկությունները

Այս տիպի օքսոմիացությունները շատ ռեակցիոնունակ են և սովորաբար ունեն սուր հոտ: Հատկապես ագրեսիվ է **ակրոլեինը**, որն ուժեղ արցունքաբեր թունավոր հեղուկ է: Օգտագործվել է Առաջին աշխարհամարտի ժամանակ ֆրանսիական բանակում:

Վինիլկետոնները նույնպես ունեն բավական սուր հոտ:

Մեզիթիլի օքսիդը և **ֆորոնի** տիպի կետոնները, ինչպես բարձրագույն չհագեցած ալդեհիդները, օժտված են համեմատաբար դուրեկան հոտերով:

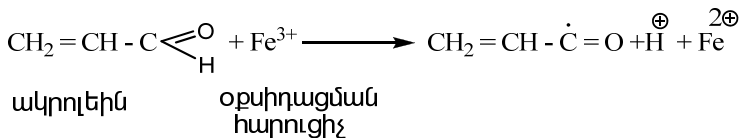
Ջուգորդված ենոններին ($>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) բնութագրական են նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաներ $\text{C}=\text{C}$ կրկնակի կապի հաշվին, ինչպես նաև պոլիմերման ռեակցիաներ, ընդ որում՝ առաջին հերթին դա վերաբերում է չտեղակավված մեթիլենային խմբով համակարգերին՝ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{կամ R})-\text{C}(\text{O})-$:

Օրինակ՝ վինիլկետոնները ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$) հանդիսանում են մոնոմերներ գործնական նշանակություն ունեցող պոլիմերների ստացման համար:

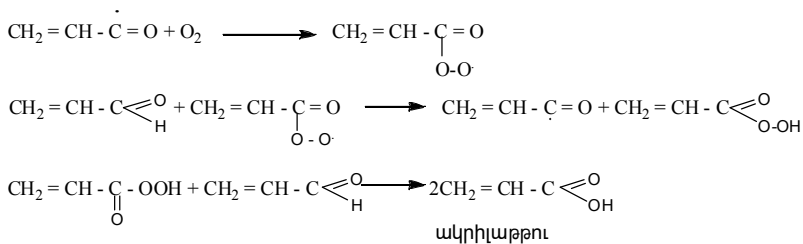
Ակրոլեինը պոլիմերվում է այնքան հեշտ, որ երկար ժամանակ այն չէին կարողանում պահել:

Ֆրանսիացի քիմիկոս *Մուրեն* բացահայտել է ակրոլեինի օքսիդացման և պոլիմերման միջև եղած կապը և ցույց է տվել, որ փոքր քանակի օքսիդացման արգելակիչների (օր.՝ հիդրոխինոնի) ավելացումը դադարեցնում է ոչ միայն օքսիդացումը, այլ նաև պոլիմերումը: Օքսիդացման ժամանակ առաջանում են պերօքսիդ-

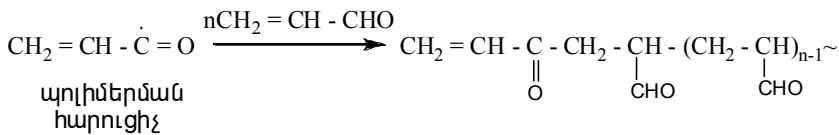
ներ, որոնց մի մասը (ինչպես նաև դրանց քայքայման արգասիքները) օժտված է ազատ ռադիկալների հատկություններով և հարուցում է պոլիմերումը:



ա) Օքսիդացում



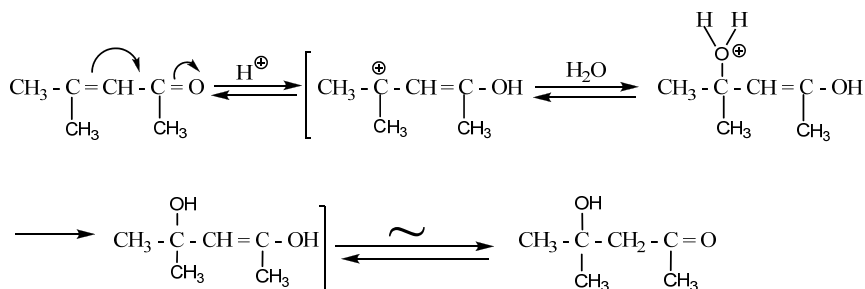
բ) Պոլիմերում



Օքսիդացման արգելակիչի (հակաօքսիդանտի) և պոլիմեր-
ման արգելակիչի (հիդրոլիսինոնի) դերը կայանում է ազատ ռադի-
կալները որսալու և դրանք դեգակտիվացնելու մեջ:

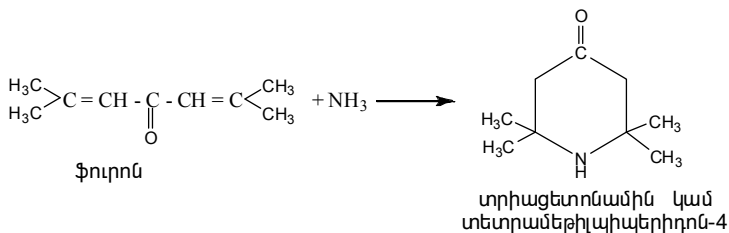
Հիդրոխիմիանով կայունացված ակրոլեինը պահպանվում է շատ երկար:

Բոլոր $>C=C-C=O$ զուգորդված համակարգերն ունակ են թթվային միջավայրում միացնել ջուր, ընդ որում՝ միացումն ընթանում է հակառակ Մարկովնիկովի կանոնի:

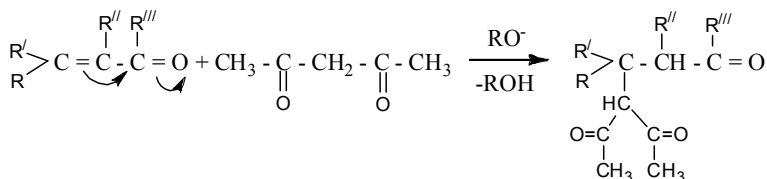


Կարբոնիլային թթվածնին միանում է պրոտոնը՝ H^+ , իսկ ծայրային օւեֆինային ածխածնին՝ H_2O -ն և առաջացած ենուլը իզոմերվում է կարբոնիլային միացության:

$$\text{>C}=\underset{\text{|}}{\text{C}}-\underset{\text{|}}{\text{C}}=\text{O} + \text{HCl} \longrightarrow \left[\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{|}}{\text{>C}}}-\underset{\text{|}}{\text{C}}=\underset{\text{|}}{\text{C}}-\text{OH} \right] \longrightarrow \underset{\text{Cl}}{\underset{\text{|}}{\text{>C}}}-\text{CH}_2-\text{CHO}$$
$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{CH}_3 + \text{NH}_3 & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3 \\ \text{մեզիթիլի օքսիդ} & & \text{դիացետոն ամին} \end{array}$$



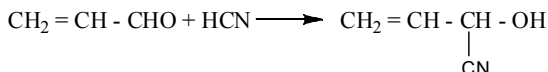
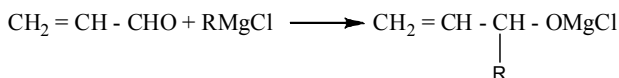
Օրգանական քիմիայում կարևոր նշանակություն ունի *Միխայելի* ռեակցիան, որն ըստ էության հիմնային միջավայրում զուգորդված չհագեցած օքսոմիացություններին շարժունակ (հեշտ պրոտոնացվող) ջրածնի ատոմներ պարունակող միացությունների (օր.՝ մալոնաթթվի էսթեր, β-կետոթթուների էսթերներ, β-դիկետոններ և այլն) միացումն է:



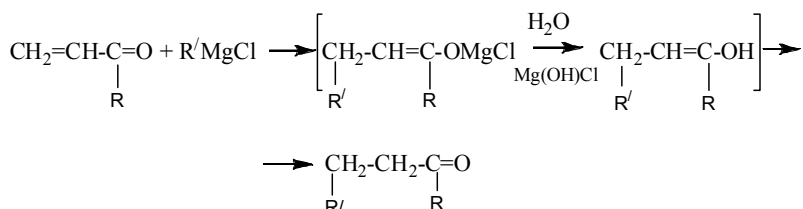
Ըստ *Միխայելի* ռեակցիայի՝ դիկետոնի, β-կետոթթվի էսթերի, մալոնաթթվի էսթերի անիոնը գրոհում է չհագեցած օքսոմիացության β-ածխածնի ատոմի վրա: Ըստ էության **կապտաթթվի (HCN)** միացումը նույնպես պատկանում է ռեակցիաների այդ տեսակին:

Հատուկ հետաքրքրություն է ներկայացնում C=O կրկնակի կապին միանալու ընդունակ ռեագենտների հետ ռեակցիաների ընթացքը: Այստեղ ի հայտ է գալիս բավական **խիստ տարբերություն α,β-չհագեցած ալդեհիդների և կետոնների միջև:**

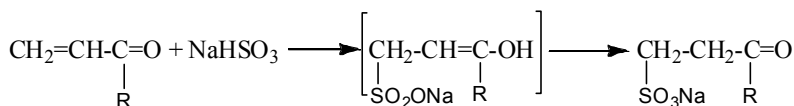
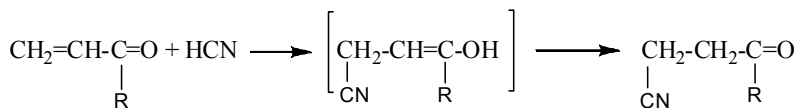
Ալդեհիդները փոխազդում են ըստ >C=O կարբոնիլային խմբի, օրինակ՝



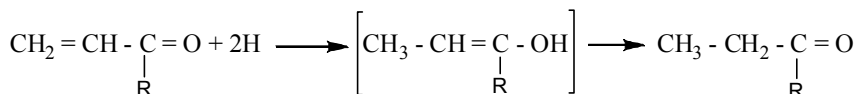
Իսկ **կետոնները** հաճախ (բայց ոչ միշտ) ռեակցում են՝ միացնելով ռեագենտները 1,4-դիրքերում:



Ռեակցիայի նման ընթացքը տեղ ունի նաև շարժուն ջրածնի ատոմ պարունակող ռեագենտների (HCN, NaHSO₃ և այլն) համար, երբ հնարավոր չէ առանձնացնել սկզբնական առաջացող ենուր:



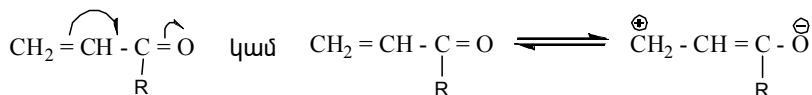
Ի տարբերություն իզոլացված C=C կրկնակի կապի և >C=C-C=C< զուգորդված համակարգի՝ նման **չհագեցած ալդեհիդները և կետոնները վերականգնվում են ջրածնով ծնման պահին**, ընդ որում՝ տեղի է ունենում >C=C< կրկնակի կապի ընտրողական վերականգնում:



Հարկ է նշել, որ բացի այս, ակնհայտորեն հոմոլիտիկ ռեակցիայից՝ բոլոր մնացածները հետերոլիտիկ են: Համակարգի չորրորդ անդամի ատոմը ենթարկվում է նուկլեոֆիլ հարձակման

($^{\ominus}\text{CN}$, $^{\ominus}\text{OH}$, $^{\ominus}\text{HSO}_3$ և այլն), այսինքն՝ տեղի է ունենում նուկլեոֆիլ միացում (Ad_N), ինչը բնորոշ է օլեֆիններին: Սովորաբար միացումը օլեֆիններին սկսվում է էլեկտրոֆիլ հարձակումից (Ad_E , օր.՝ Br_2 , H^+ , Hg^{2+} և այլն):

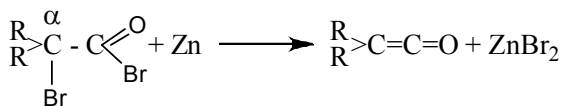
Ջուգորդման հետևանքով բնականաբար տեղի է ունենում կրկնակի կապի ($\text{C}=\text{C}$) էլեկտրոնների տեղաշարժ դեպի ավելի էլեկտրաբացասական կարբոնիլ խմբի կողմը, որի հետևանքով կրկնակի կապը դառնում է **էլեկտրոֆիլ**:

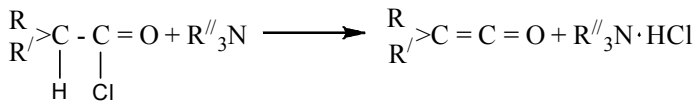


Այլ կերպ ասած՝ π -կապերի էլեկտրոնների վրաժառկը կատարվում է այնպես, որ դրանք ավելի մեծ չափով կենտրոնանում են ավելի բացասական թթվածնի ատոմի վրա, ընդ որում՝ հարձակման պահին այդ էլեկտրոնների անհավասար կենտրոնացումը խիստ ուժեղանում է (ջուգորդման դինամիկ էֆեկտ կամ T-էֆեկտ):

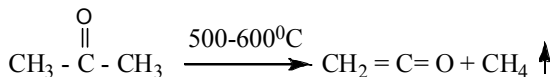
Կետեն, դիկետեն

1905 թ.-ին *Շտաուդինգերը* հայտնագործել է չհագեցած օքսոմիացությունների մի դաս՝ **կետեններ**, որոնք պարունակում են $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ խմբավորումը: Կետենները ստացվել են α -բրոմտեղակալված թթուների բրոմանհիդրիդից ցինկի միջոցով բրոմ պոկելով կամ էլ թթուների քլորանհիդրիդների դեհիդրոհալոգենացմամբ ցինկի կամ երրորդային ամինների միջոցով:



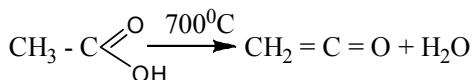


Պարզագույն կետենը ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) կարող է ստացվել

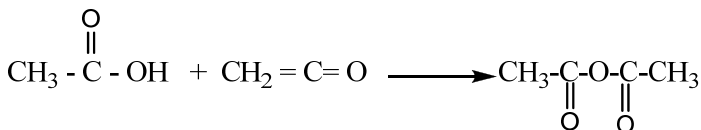


ացետոնի

կամ քացախաթթվի պիրոլիզից՝



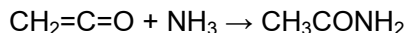
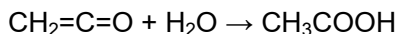
Երկու ռեակցիաներն էլ օգտագործվում են արդյունաբերության մեջ կետեն ստանալու համար, որն այնուհետև փոխակերպվում է քացախաթթվի անհիդրիդի:



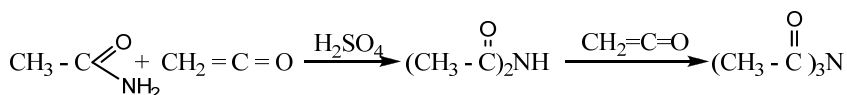
Կետեններ առաջանում են նաև որոշ վերախմբավորումների արդյունքում:

Կետենը՝ $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ -ն գազ է, եռման ջերմաստիճանը՝ -41°C , հալման ջերմաստիճանը՝ -135°C : **Դիմեթիլկետենը**՝ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -ն, բաց դեղնավուն հեղուկ է, եռման ջերմաստիճանը՝ 34°C , հալման ջերմաստիճանը՝ -98°C :

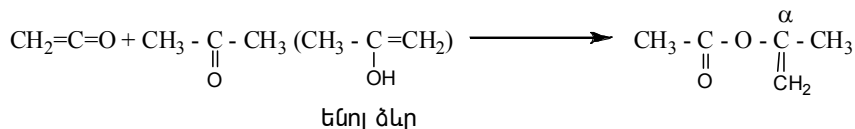
Կետենները կարելի է դիտարկել որպես օրգանական թթուների անհիդրիդներ: Իսկապես, փոխազդելով ջրի հետ՝ դրանք անմիջապես վերածվում են **թթուների**, սպիրտների հետ՝ **էսթերների**, ամոնիակի և ամինների հետ՝ **ամիդների** և տեղակալված ամիդների, թթուների հետ՝ **անհիդրիդների**:



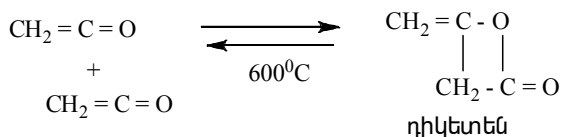
Դրանք ացիլում են նաև թթուների ամիդները՝ փուլ առ փուլ առաջացնելով **դիացիլամիններ** (իմիդներ) և **տրիացիլամիններ** (4. Ա. Կոչեշկով):



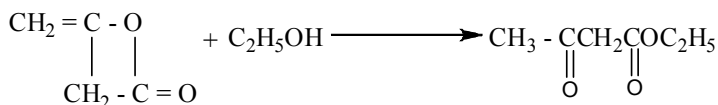
Կետեններն ացիլում են նաև չտեղակալված α -մեթիլենային խմբով օքսոմիացությունները՝ առաջացնելով ենով ձևի ացիլ ածանցյալներ:



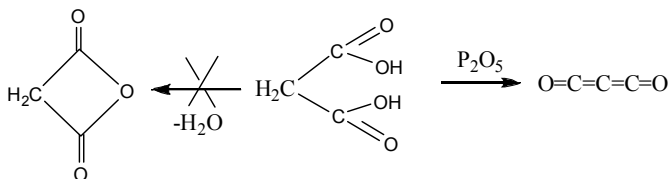
Կետենները հեշտությամբ ինքնաբերաբար դիմերվում են՝ առաջացնելով **դիկետեններ**, որոնցից 600°C-ում իրականացվող պիրոլիզով կարելի է վերստին ստանալ կետեններ:



Էթանոլի ազդեցությամբ վերածվում է ացետոքացախաթթվի էսթերի:



Բիս-դիկետենը կամ **ածխածնի թերօքսիդը**՝ $O=C=C=C=O$ -ն մալոնաթթվի ջրազրկման արգասիքն է և իրեն պահում է որպես մալոնաթթվի յուրօրինակ անհիդրիդ։ Ի դեպ, մալոնաթթուն սովորական անհիդրիդ չի առաջացնում։



Դասախոսություն 15

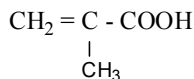
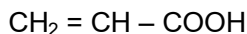
Թեմաներ՝ Ջուգորդված կապերով էթիլենային շարքի միահիմն կարբոնաթթուներ
Պոլիմերային նյութեր ակրիլոնիտրիլի, մեթակրիլատի և α -մեթիլմեթակրիլատի հիմքի վրա
Ցիանէթիլման ռեակցիա
Իզոլացված կրկնակի կապերով թթուներ

Ջուգորդված կապերով էթիլենային շարքի միահիմն կարբոնաթթուներ

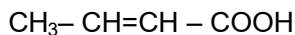
Կարբոնիլային և էթիլենային զուգորդված կրկնակի կապերով α, β -չհագեցած թթուները կտրուկ տարբերվում են իզոլացված կրկնակի կապերով թթուներից և՛ ստացման եղանակներով, և՛ հատկություններով։

Ջուգորդված կապերով պարզագույն և կարևորագույն թթուներն են **ակրիլաթթուն** ու դրա հոմոլոգները՝ **α -մեթիլակրիլաթթու (մեթակրիլաթթու)** և **β -մեթիլակրիլաթթու (կրոտոնաթթու)**։

Ակրիլաթթու
 α -Մեթիլակրիլաթթու
 (մեթակրիլաթթու)



β -Մեթիլակրիլաթթու
 (կրոտոնաթթու)

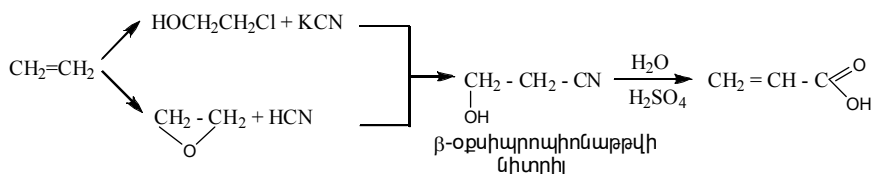


Ստացումը

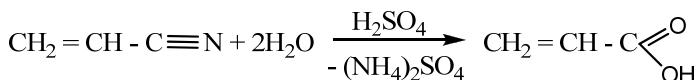
Տեխնիկական մեծ նշանակություն ունեցող ակրիլա- և մեթակրիլաթթուները ստացվում են հետևյալ արդյունաբերական եղանակներով:

Ակրիլաթթու

1. Էթիլենքլորիդրինից կամ էթիլենի օքսիդից ստացվող β -օքսիպրոպիոնաթթվի նիտրիլի հիդրոլիզով և խիտ ծծմբական թթվի ներկայությամբ կատարվող միաժամանակյա դեհիդրատացմամբ:

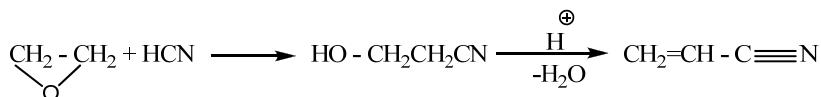


2. Ակրիլոնիտրիլի հիդրոլիզով`



Ակրիլոնիտրիլը արդյունաբերության մեջ ստանում են ըստ հետևյալ ռեակցիաների:

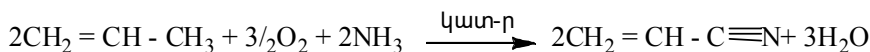
ա.



բ.



գ.

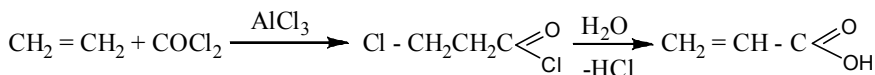


Վերջին եղանակը, որն առաջարկել է ռուս քիմիկոս *Անդրուսովը*, հանդիսանում է ամենաշահավետը և հեռանկարայինը:

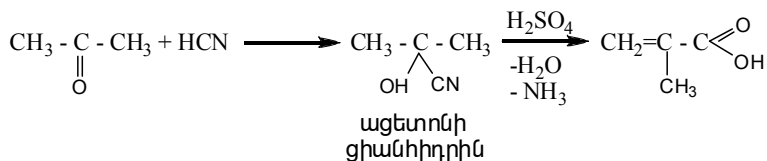
3. Ացետիլենից *Ռեպեի* ռեակցիայով՝



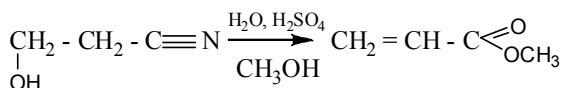
4. Էթիլենին ֆոսգենի միացմամբ AlCl_3 -ի ներկայությամբ՝



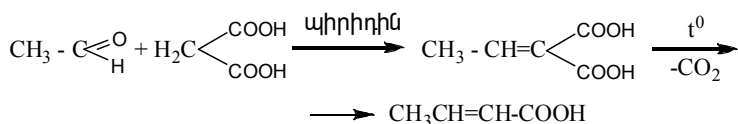
Մեթակրիլաթթուն սովորաբար ստանում են ացետոնի և կապտաթթվի փոխազդեցությունից՝



Քանի որ կիրառվում է ոչ թե մեթակրիլաթթուն, այլ դրա մեթիլ էսթերը, գործնականում ացետոնի ցիանհիդրինի և ծծմբական թթվի խառնուրդի մեջ ավելացնում են մեթանոլ և միանգամից ստանում են **մեթիլմետակրիլատ** (նման եղանակով պրոպիոնաթթվի β-օքսի-նիտրիլից նույնպես կարելի է անմիջապես ստանալ մեթիլակրիլատ):



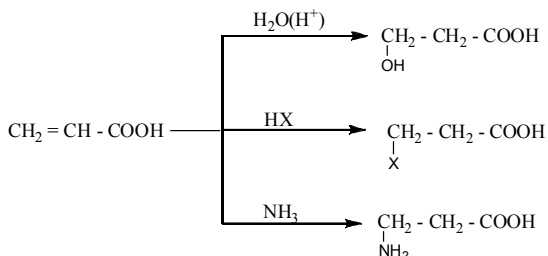
Կրոտոնաթթուն, բացի կրոտոն ալդեհիդի օքսիդացումից, կարելի է ստանալ նաև պիրիդինի միջավայրում մալոնաթթվի և ացետալդեհիդի կոնդենսումով (*Կնեպենագելի* ռեակցիա):



Քիմիական հատկությունները

α,β-Չհագեցած թթուները որոշ ռեակցիաներում իրենց պահում են ինչպես զուգորդված կապերով ալդեհիդներն ու կետոնները: Դրանք են >C=C< կրկնակի կապին **ջրի** (թթվային միջավայրում), **հալոգենաջրածինների**, **ամոնիակի** և այլ նուկլեոֆիլների միացման ռեակցիաները:

Բոլոր այս ռեակցիաների արդյունքում առաջանում են β-տեղակալված պրոպիոնաթթուներ:



Ապացույցներ չկան, որ այս ռեակցիաները ընթանում են որպես 1,4-միացում, սակայն այդ ենթադրությունը շատ հավանական է:

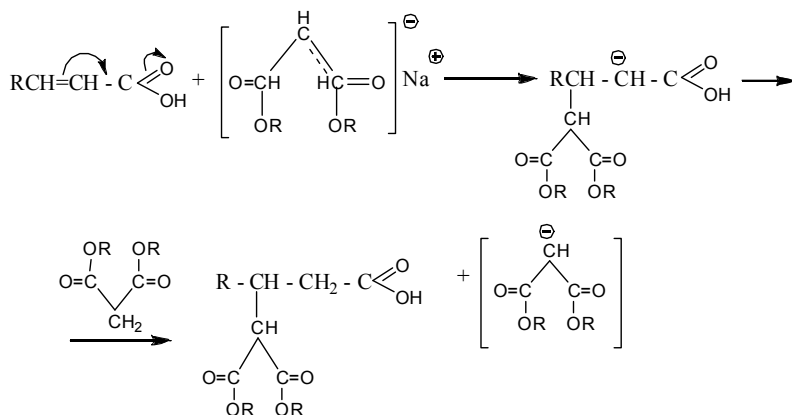
Քանի որ կարբօքսիլի կարբոնիլ խումբը չի միացնում HCN, NaHSO₃ և այլն, ապա այդ ռեակցիաները բնորոշ չեն նաև չհագեցած թթուներին: Չի հաջողվել իրականացնել նաև *Գրինյարի* ռեակտիվի 1,4-միացումն այդ թթուների էսթերներին:

α,β-Չհագեցած թթուներին 1,4-միացման ապացույցների բացակայությունը թույլ է տալիս դիտարկել ջրի, ամոնիակի, հալոգենաջրածինների միացումները որպես >C=C< կրկնակի կապին հակամարկովնիկովյան 1,2-միացումներ: Համենայն դեպս ռեակցիան սկսվում է անիոնի նուկլեոֆիլ հարձակմամբ C=C կրկնակի կապով կապված, էլեկտրոններով համեմատաբար աղքատ ածխածնի ատոմի, այսինքն՝ β-ածխածնի ատոմի վրա (նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիա, Ad_N):

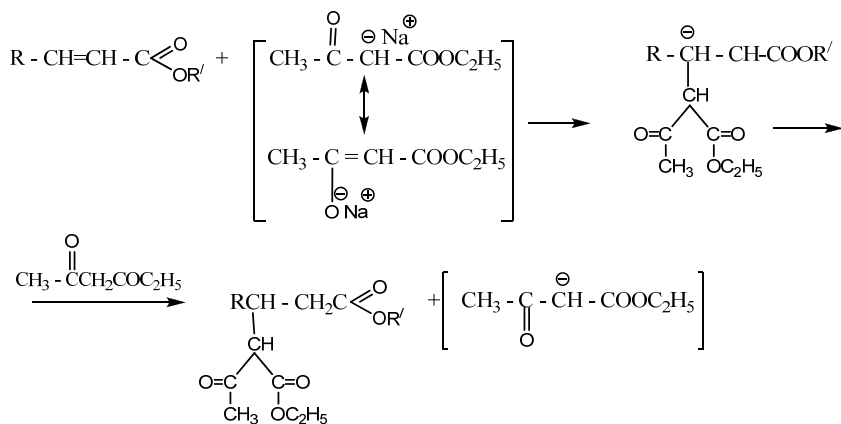
Սինթետիկ օրգանական քիմիայում, ինչպես վերը նշվեց, կարևոր ռեակցիաների թվին է պատկանում *Միխայելի* ռեակցիան, որի մասնավոր դեպքերն են հանդիսանում ուժեղ հիմնային միջավայրում որոշ C—H թթուների՝ ացետոքացախաթթվի, մալոնաթթվի էսթերների, ացետիլացետոնի և նմանատիպ այլ միացությունների միացումը α,β-չհագեցած թթուներին և դրանց ածանցյալներին: Ռեակցիայի իմաստը կայանում է նրանում, որ այդ նյութերի մեզոմեր անիոնները նուկլեոֆիլ հարձակում են կատարում α,β-չհագեցած թթուների (ինչպես նաև օքսոմիացությունների) էլեկտրոններով աղքատացած կապի վրա՝ հանգեցնելով հարձակվող անիոնի հակամարկովնիկովյան կողմնորոշմանը: Ռեակցիան ավարտվում է միացման արդյունքում միջանկյալ առաջացած անիոնի կողմից C—H թթվի նոր մոլեկուլից պրոտոնի պոկմամբ:

Օրինակ՝

ա.



բ.



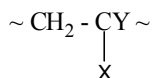
α,β -Չհագեցած թթուները հանդիսանում են նաև դիենոֆիլներ դիենային սինթեզի (*Դիլս-Ալդերի*) ռեակցիաներում:

Պոլիմերային նյութեր ակրիլոնիտրիլի, մեթակրիլատի և α-մեթիլմեթակրիլատի հիմքի վրա

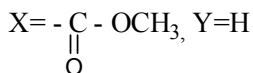
α,β-Չհագեցած թթուների ածանցյալները հեշտ պոլիմերվում են ռադիկալային մեխանիզմով (հարուցիչներ են պերօքսիդները և այլ ազատ ռադիկալներ ծնող միացությունները): Լայն տարածում են գտել ակրիլաթթվի և մեթակրիլաթթվի մեթիլ էսթերների պոլիմերները, որոնք առաջացնում են թափանցիկ, անգույն պլաստմասաներ (պոլիմեթիլակրիլատ և պոլիմեթիլմեթակրիլատ), այսպես կոչված «օրգանական ապակի», որը փափկում է մոտավորապես 100⁰C-ում և կարող է ընդունել ցանկացած ձև:

Առավել կարևոր են **ակրիլոնիտրիլի պոլիմերները**, որոնք օգտագործում են բրդի լավագույն փոխարինող հանդիսացող **օրլոն, նիտրոն** քիմիական մանրաթելերի ստացման համար, ինչպես նաև ակրիլոնիտրիլի համապոլիմերները բութադիենի հետ, որոնք առաջացնում են բենզինակայուն սինթետիկ կաուչուկներ (**«բունա N»** կամ **«պերբունան»**):

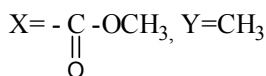
Ակրիլատների կամ ակրիլոնիտրիլի պոլիմերները, ինչպես և բոլոր «վինիլային պոլիմերներն» ունեն հետևյալ ընդհանուր կառուցվածքը՝



պոլիակրիլոնիտրիլ



պոլիմեթիլակրիլատ

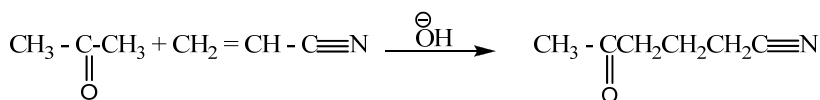


**պոլիմեթիլմեթակրիլատ,
պլեքսիգլաս, «օրգանական ապակի»**

Ցիանէթիլման ռեակցիա

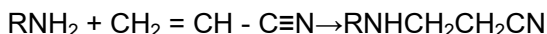
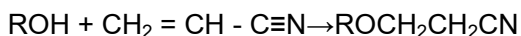
Հատուկ արժեք ունի ակրիլոնիտրիլի այն հատկությունները, որոնք կարևոր են սինթետիկ օրգանական քիմիայի համար:

Այն ընդունակ է հիմնային միջավայրում իր մոլեկուլի $>C=C<$ կրկնակի կապին միացնել միացություններ շարժուն (պրոտոնացվող) ջրածնի ատոմով (ներառյալ պրոտոնացվող C-H-խմբերը), օրինակ՝



Ըստ էության հարձակումն իրականացվում է ռեագենտի անիոնով ակրիլոնիտրիլի β -ածխածնի վրա: Ռեակցիան չի սահմանափակվում ակրիլոնիտրիլի մեկ մոլեկուլի հետ միացումով: Ռեակցիայի արդյունքում շարժուն ջրածնի տեղը ներմուծվում է $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ խմբավորումը, և այդ պատճառով այս ռեակցիան կրում է **ցիանէթիլման ռեակցիա** անվանումը:

Ակրիլոնիտրիլին հեշտ են միանում սպիրտները, ամինները և բազմաթիվ այլ նուկլեոֆիլներ:

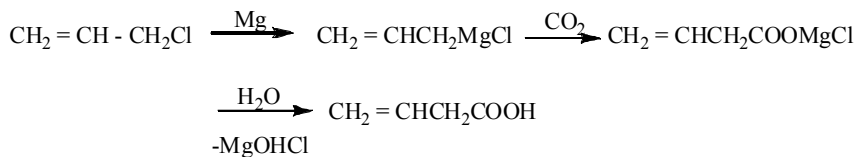


Այսպիսով՝ $-\text{C}=\text{C}-\text{C} \equiv \text{N}$ կապերի գուգորդումն արտահայտվում է համակարգի հատկությունների վրա նույն ուղղությամբ, ինչ և գուգորդումը $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ համակարգում:

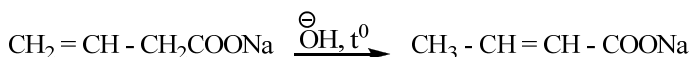
Ցիանէթիլման ռեակցիան (*Քրուսոն*) զարգացվել է *Ա. Պ. Տեռենտևի* և աշխատակիցների կողմից:

Իզոլացված կրկնակի կապերով կարբոնաթթուներ

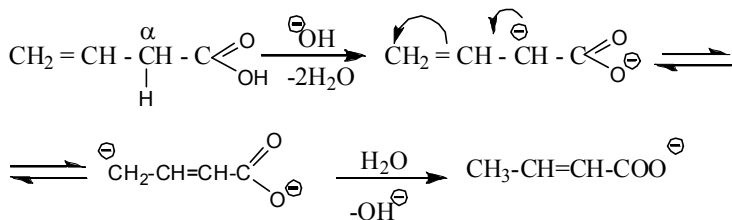
Իզոլացված (մեկուսացված) C=C կրկնակի կապով չհագեցած թթուներից պարզագույնը վինիլքացախաթթուն է՝ CH₂=CH-CH₂COOH-ը: Այն կարող է ստացվել ալիլ մագնեզիում քլորիդի և CO₂-ի փոխազդեցությունից:



Ալկալու հետ տաքացնելիս վինիլքացախաթթվի աղերը ենթարկվում են իզոմերման՝ առաջացնելով կրոտոնաթթվի համապատասխան աղերը՝



Ալկալու ազդեցությամբ կրկնակի կապի տեղաշարժը դեպի զուգորդված վիճակ բավական տարածված երևույթ է և պայմանավորված է վերջինիս թերմոդինամիկ կայունությամբ: Կապի տեղաշարժման մեխանիզմը կայանում է նրանում, որ հիմքը (OH[⊖]) պոկում է կարբոքսիլի նկատմամբ α-դիրքում և միևնույն ժամանակ ալիլային դիրքում գտնվող պրոտոնը, որը հենց այդ պատճառով հեշտ անջատվում է:

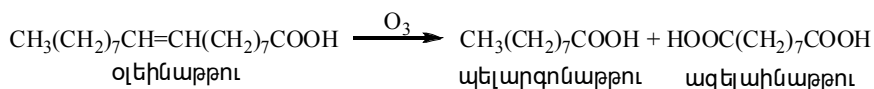


Դասախոսություն 16

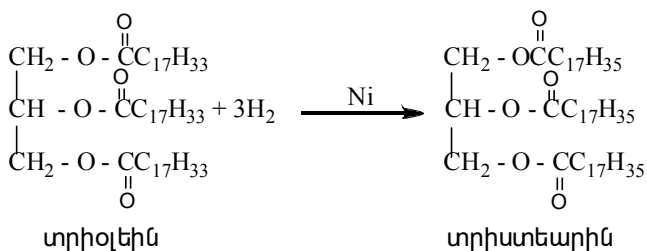
Թեմաներ՝ Բարձրագույն չհագեցած ճարպաթթուներ
Էթիլենային շարքի երկհիմն կարբոնաթթուներ
Ացետիլենային շարքի կարբոնաթթուներ
Վինիլոգիա և $C=C$ կրկնակի կապի T (տաուտոմեր)
էֆեկտը

Բարձրագույն չհագեցած ճարպաթթուներ

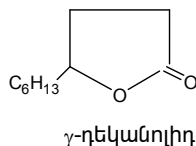
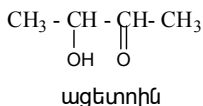
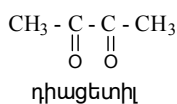
Հատկապես կարևոր են բարձրագույն չհագեցած ճարպաթթուները, որոնք մտնում են ճարպերի՝ գլիցերինային էսթերների բաղադրության մեջ: Դրանցից պարզագույնը **օլեինաթթուն** է: Ջիթապտղի յուղի հիդրոլիզով («օճառաքմամբ») ստացվում է $C_{17}H_{33}COOH$ բաղադրությամբ հեղուկ **օլեինաթթուն**, որը կատալիտիկ հիդրման (H_2/Ni) ժամանակ կլանում է 1 մոլ ջրածին՝ առաջացնելով ստեարինաթթու $C_{17}H_{35}COOH$: Այստեղից պարզ են դառնում այս երկու թթուների կմախքների նույնությունը և 1 կրկնակի կապի առկայությունը օլեինաթթվում: Այդ կապի դիրքը որոշվել է օզոնացման ռեակցիայի արդյունքում ստացվող արգասիքների հիման վրա: Օզոնացումը հանգեցնում է պելարգոնա- և ազելաինաթթուների առաջացմանը՝



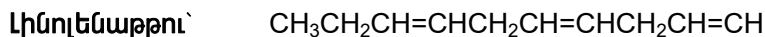
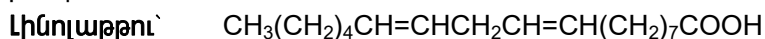
Այսպիսով՝ ծիթապտղի յուղը, ինչպես և շատ հեղուկ ճարպեր (յուղեր)՝ հիմնականում բուսական ծագման, պարունակում են հեղուկ տրիգլիցերիդ՝ տրիօլեին, որը նիկել կատալիզատորի վրա ջրածնով հիդրելիս առաջացնում է պինդ հագեցած տրիստեարին:



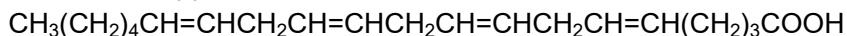
Այս և նման փոխարկումներն ընկած են «յուղերի պնդացման» հիմքում, այսինքն՝ չհագեցած բուսական հեղուկ յուղերից ստացվում է պինդ ***մարգարին***, որին կարագի հոտ տալու համար ավելացնում են համապատասխան հոտավետ հավելանյութեր, օրինակ՝



Հեղուկ բուսական յուղերի բաղադրության մեջ մտնում են նաև էլ ավելի չհագեցած ճարպաթթուներ, քան օլեինաթթուն, մասնավորապես՝



Արախիդոնաթթու՝

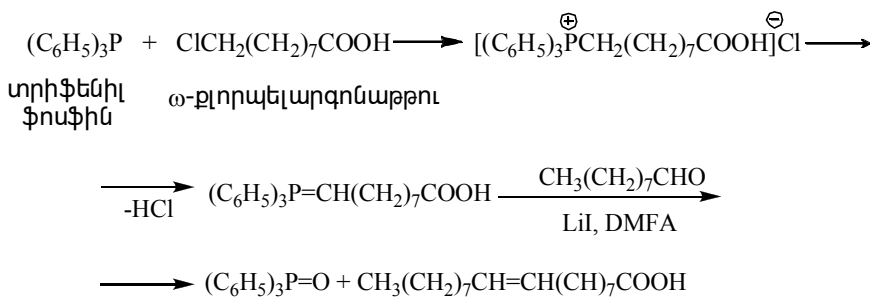


Բացի նշվածներից՝ հեղուկ բուսական յուղերի բաղադրության մեջ մտնում են 18-20 ածխածնի ատոմ պարունակող մոտավորապես 40 տարբեր ճարպաթթուներ, որոնք տարբերվում են կրկնակի կապերի թվով և դիրքով։ Գլիցերիդների ձևով այդ ճարպաթթուները

գտնվում են *վուշի, կանեկի, արևածաղկի, ընկույզի* և այլ, այսպես կոչված «չորացող» յուղերում:

Պարզվել է, որ հենց այդ գերչիագեցած ճարպաթթուները կամ համապատասխան յուղերը ոչ մեծ քանակներով (~5 գ օրական) անհրաժեշտ են մարդու կենսագործունեության համար՝ կատարելով յուրահատուկ վիտամինի դեր (այն տարբերությամբ, որ իրական վիտամիններն անհրաժեշտ են անհամեմատ քիչ քանակությամբ): Այս ճարպաթթուների կառուցվածքները պարզվել են (ինչպես վերը նշվեց) օգոնոլիզով: Դրանք ստացվել են նաև սինթետիկ ճանապարհով:

Սեծ ուշադրության է արժանի *Լ. Դ. Բերգելսոնի և Մ. Մ. Շենյակինի* իրականացրած այդ թթուների սինթեզը *Վիտիզի* ռեակցիայով՝ ռեակցիոն խառնուրդ ներմուծելով լիթիումի յոդիդ (LiI):



Ճարպերը, կուտակվելով օրգանիզմի հյուսվածքներում, կատարում են էներգետիկ պաշարի և սննդի դեր: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ կապերի համակարգով չհագեցած ճարպաթթուները, ի տարբերություն չհագեցած օլեինաթթվի, մարդու օրգանիզմը սինթեզել չի կարող և պետք է ստանա պատրաստի՝ սննդի հետ (ինչպես և վիտամինները):

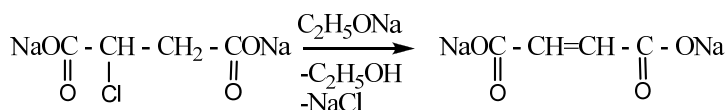
Այդ թթուներից են կառուցվում բջիջների պատերի լիպիդները և մեծ դեր են խաղում այդ պատերը կիսաթափանցելի դարձնելու

գործում, ինչը թույլ է տալիս դրանց անցկացնել օրգանիզմի համար անհրաժեշտ նյութերը, իսկ ոչ ցանկալիները՝ ոչ:

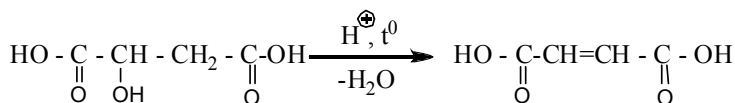
Օլեինաթթուն ունի *ցիս*-կոնֆիգուրացիա, և դրա երկրաչափական իզոմերն է հանդիսանում պինդ և ավելի կայուն **էլաիդինաթթուն** (*տրանս*-իզոմերը): Երկու թթուների կառուցվածքն էլ նույնն է, քանի որ դրանք առաջացնում են միևնույն օքսիդացման արգասիքները: Օլեինաթթուն փոխարկվում է էլաիդինաթթվի, երբ դրա միջով անցկացնում են ազոտի օքսիդ:

Էթիլենային շարքի երկհիմն կարբոնաթթուներ (մալեինա- և ֆումարաթթուներ)

Քլորսաթաթվի վրա ալկալու սպիրտային լուծույթով ազդելիս պոկվում է քլորաջրածին, և առաջանում է **ֆումարաթթու** (նատրիումական աղի ձևով):

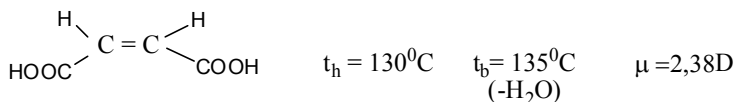


Այդ նույն թթուն առաջանում է խնձորաթթվի (օքսիսաթաթվի) դեհիդրատացման ժամանակ, երբ այն թորում են թթվի ներկայությամբ:

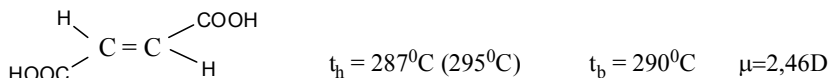


Ֆումարաթթուն պարունակվում է մի շարք բույսերում, այդ թվում՝ *fumaria* լատիներեն անվանումն ունեցող բույսի մեջ, որից էլ ծագել է նրա անունը:

Խնձորաթթվի շատ զգույշ և դանդաղ դեհիդրատացում իրականացնելիս առաջանում է ֆումարաթթվի իզոմեր **մալեինաթթուն**, որը խիստ տարբերվում է իր հատկություններով:

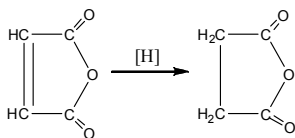


մալեինաթթու կամ
ghu-1,2-էթիլենդիկարբոնաթթու

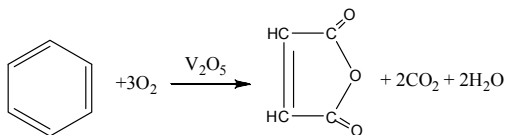


ֆումարաթթու կամ
տրանս-1,2-էթիլենդիկարբոնաթթու

Այս երկու թթուների հիմնական քիմիական տարբերությունը կայանում է նրանում, որ մալեինաթթուն տաքացնելիս առաջանում է ցիկլիկ մալեինային անհիդրիդ, որի կառուցվածքը կարելի է ապացուցել՝ այն հիդրելով մինչև սաթաթթվի անհիդրիդ: Ֆումարաթթուն անհիդրիդ չի առաջացնում՝

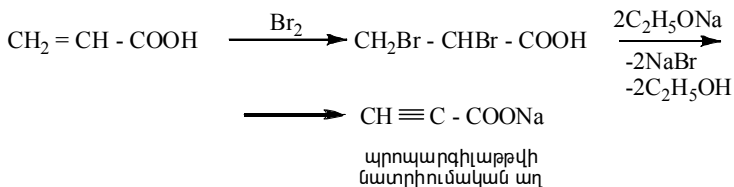


Մալեինային անհիդրիդ արդյունաբերության մեջ ստանում են՝ բենզոլը օքսիդացնելով թթվածնով կատալիզատորի՝ վանադիումի (V) օքսիդի (V₂O₅) ներկայությամբ:

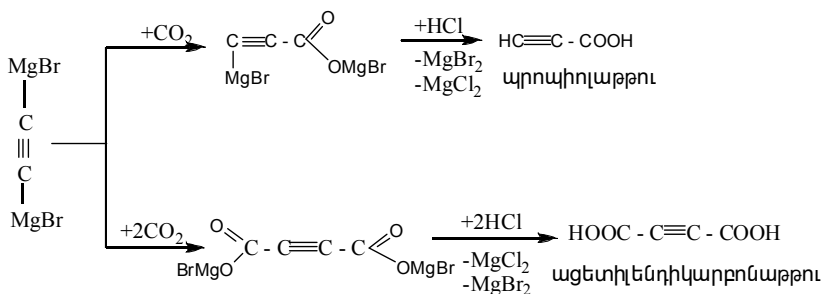


Ացետիլենային շարքի կարբոնաթթուներ

Ացետիլենային շարքի կարբոնաթթուները կարելի է ստանալ համապատասխան էթիլենային թթուներից, օրինակ՝

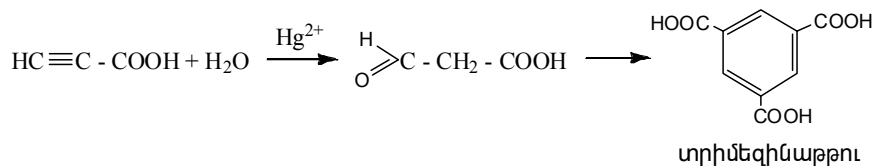


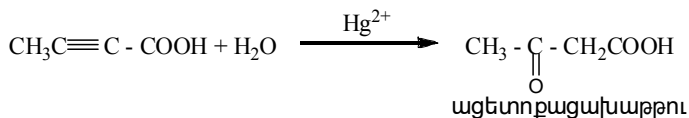
Այս շարքի թթուների այն անդամները, որոնցում կարբօքսիլ խումբը և ացետիլենային ածխածինը հարևան դիրքերում են, կարելի է ստանալ ացետիլենի մետաղօրգանական միացություններից (*հոդիչի* ռեագենտ):



Նման ճանապարհով պրոպինից ստանում են **տետրոլաթթու**՝ $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$:

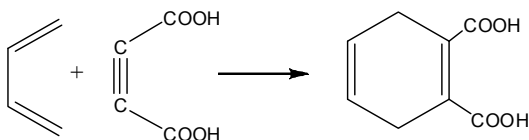
Հատկությունները: Ացետիլենային թթուները, համեմատած հազեցած թթուների հետ, օժտված են ավելի բարձր թթվայնությամբ: Դրանք միացնում են 2 կամ 4 ատոմ ջրածին (Fe, Pd կամ Ni կատալիզատորների ներկայությամբ), երկու մոլեկուլ հալոգեն կամ հալոգենաջրածին, իսկ Hg^{2+} կատալիզատորների ներկայությամբ՝ ջուր (*Կուլեբրովի* ռեակցիա):





Ինչպես և կարելի էր սպասել, արոպիոլաթթվի ացետիլենային ջրածինը ընդունակ է տեղակալվել մետաղների ատոմներով՝ Ag, Cu(I):

Ացետիլենդիկարբոնաթթուն, ինչպես և մալեինաթթուն ու դրա անհիդրիդը, հանդիսանում է դիենոֆիլ և ընդունակ է մասնակցել դիենային սինթեզի ռեակցիաներին:

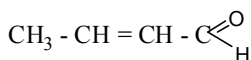


Վինիլոգիա և C=C կրկնակի կապի T (տաուտոմեր) էֆեկտը

Նյութը, որը մեկ այլ նյութից տարբերվում է ածխածնային շղթայի մեջ ներմուծված $-\text{CH}=\text{CH}-$ խմբավորմամբ, համարվում է նրա **վինիլոգը**: Օրինակ՝ կրոտոն- և սորբինալդեհիդները՝

կրոտոնալդեհիդ

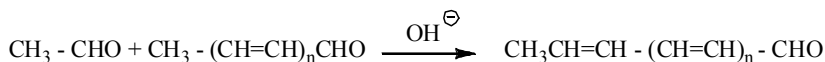
սորբինալդեհիդ



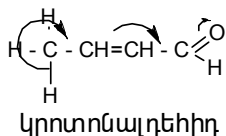
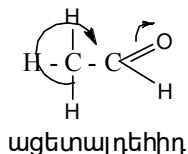
հանդիսանում են ացետալդեհիդի (CH_3CHO) վինիլոգները, իսկ $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} = \text{CHCl}$ միացությունը հանդիսանում է քացախաթթվի քլորանհիդրիդի CH_3COCl **վինիլոգը**: Վինիլոգ տերմինը վերցված է *հոմոլոգ* տերմինի նմանությամբ, բայց հոմոլոգները, ինչպես հայտնի է, իրարից տարբերվում են CH_2 հոմոլոգիական տարբերությամբ: Սակայն միայն դրանում չէ, որ հոմոլո-

գիան տարբերվում է վինիլոգիայից: Բանն այն է, որ ինչպես $-CH=CH-$ խումբը, այնպես էլ ո թվով $-CH=CH-$ խմբերից բաղկացած զուգորդված համակարգերը ունակ են երկար հեռավորությունների վրա շղթայով փոխանցել $+T$ և $-T$ (տաուտոմեր) էֆեկտները: Այդ պատճառով $-CH=CH-$ խմբերի շղթայով $X-(CH=CH)_n-Y$ մոլեկուլի մեջ կապված X և Y մասնիկների փոխազդեցությունը պահպանում է գրեթե նույն բնույթը, ինչ որ անմիջական $X-Y$ կապի դեպքում:

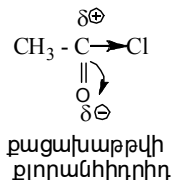
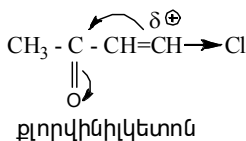
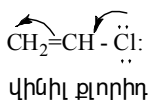
Վերը նշված ալդեհիդների շարքում յուրաքանչյուրն ընդունակ է ացետալդեհիդի հետ կոոտոնային կոնդենսման՝ ի հաշիվ ծայրային մեթիլ խմբի:



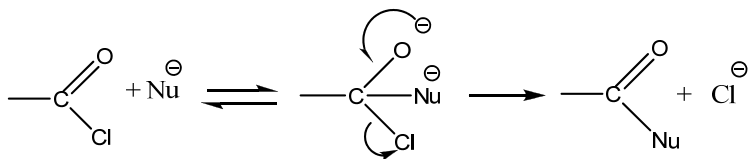
Այնպես որ՝ ակնհայտ է ալդեհիդային կարբոնիլի $-T$ ազդեցության փոխանցումը ծայրային մեթիլ խմբի ածխածնին, ընդ որում՝ այդ ազդեցությունը նույնն է, ինչ անմիջականորեն կապված մեթիլ և կարբոնիլ խմբերի դեպքում (ացետալդեհիդ):



Քլորվինիլկետոններում վինիլ խմբի մոտ կանգնած քլորի ատոմը բոլորովին նման չէ վինիլքլորիդում անշարժ քլորի ատոմին: Հակառակը, այն գրեթե նույնքան հեշտ է տեղակալվում $-CN$, $-N(CH_3)_2$, $-NO_2$ և այլ խմբերով նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաներում, ինչպես քլորը թթվի քլորանիդիդում:

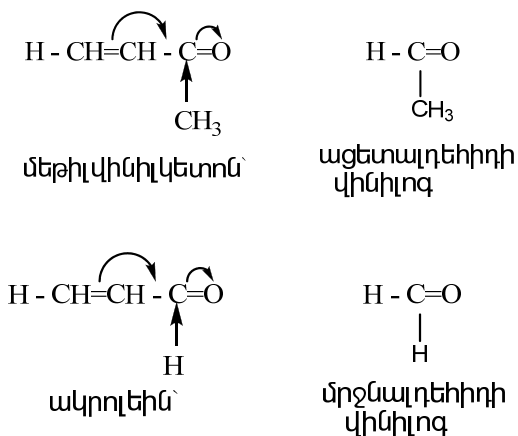


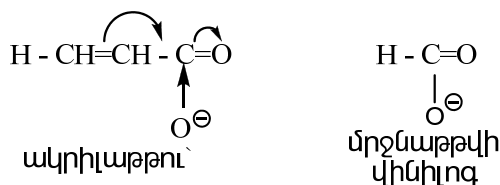
Դրա պատճառն ակնհայտ է. քլորը թթվի անհիդրիդում իր ռեակցիոնունակությամբ պարտական է կարբոնիլի ածխածնի վրա եղած համեմատաբար մեծ դրական լիցքին, և դրա շնորհիվ անիոնների ու այլ նուկլեոֆիլ մասնիկների միացումը կարբոնիլ խմբին կատարվում է բավականին հեշտ (այսպիսի համակարգերում տեղակալումը ընթանում է միացում-տեղակալում տարբերակով):



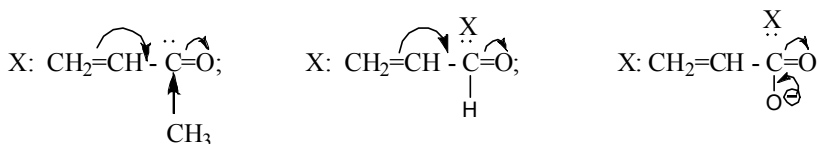
Քլորվինիլկետոնում -T-էֆեկտը և դրա ստատիկ մասը՝ մեզոմեր -M-էֆեկտը, δ^+ լիցք են հաղորդում վինիլ խմբի β -ածխածնին, որի մոտ գտնվում է քլորը: Այդ ածխածնի վրա է տեղաշարժվում կարբոնիլի ռեակցիոն կենտրոնը, որը մասնակիորեն նվազում է ի հաշիվ —CH=CH— խմբի π -էլեկտրոնային զույգի տեղափոխման:

Ակնհայտ է, որ վինիլոգիայի երևույթով են պայմանավորված նաև $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ զուգորդված համակարգով չհագեցած ալդեհիդների, կետոնների և կարբոնաթթուների յուրահատուկ հատկությունները:



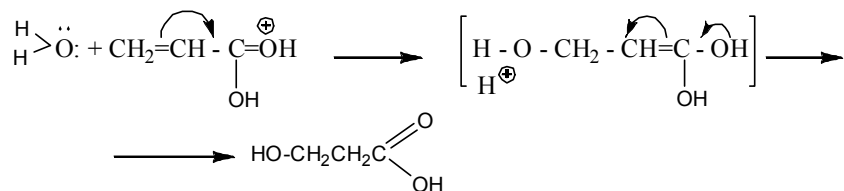


Պատկերացնենք, որ $\text{X}^\ominus$ անիոնը փոխազդում է յուրաքանչյուր բերված մոլեկուլի և՛ ծայրային CH_2 խմբի, և՛ կարբոնիլի ածխածնի հետ:



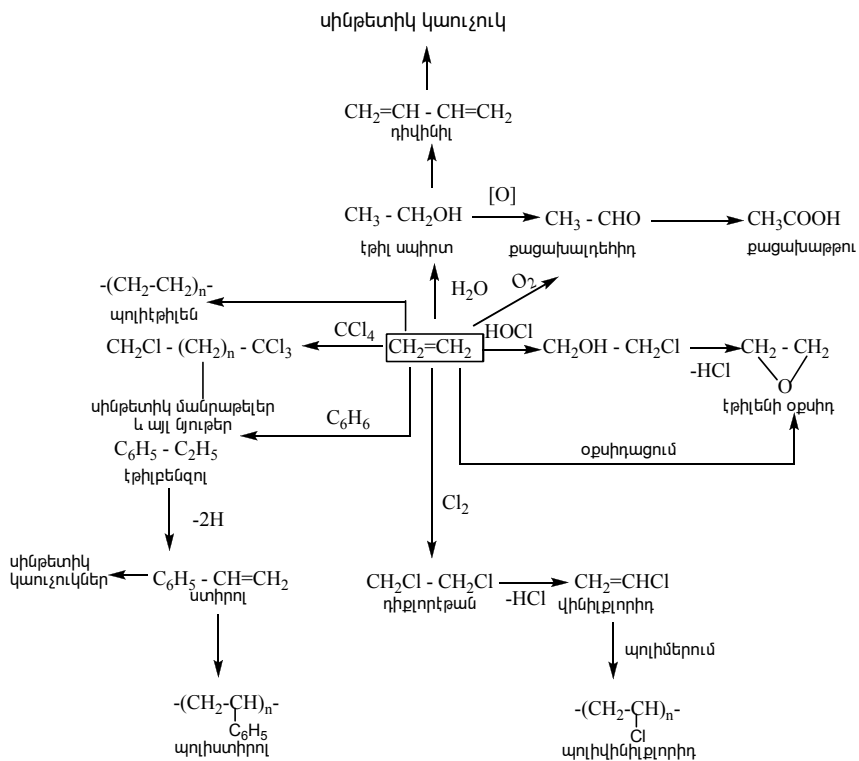
Երբ $\text{X}^\ominus$ անիոնը հարձակվում է **կետոնի CH_2 խմբի վրա**, երկու զուգորդված π -կապերի էլեկտրոնային զույգերը սինխրոն տեղաշարժվում են սլաքների ուղղությամբ և $\text{X}^\ominus$ -ը: առանց որևէ խոչընդոտի միանում է CH_2 խմբին: Իսկ եթե $\text{X}^\ominus$ -ի հարձակումը ընթանում է **ըստ կարբոնիլային ածխածնի**, ապա այդ հարձակմանը որոշ չափով խոչընդոտում է (համեմատած ալդեհիդի հետ) մեթիլ խմբի +I-էֆեկտը, որը, տրամադրելով էլեկտրոններ, մասնակիորեն նվազեցնում է կարբոնիլի ածխածնի δ^+ լիցքը: **Ալդեհիդի** մոտ այդ խոչընդոտը չկա, և այս դեպքում հարձակումը ուղղված է հենց կարբոնիլի ածխածնի վրա (օրինակ՝ RMgX -ի հետ փոխազդեցությունը): Եվ վերջապես դիտարկենք $\text{X}^\ominus$ անիոնի փոխազդեցությունը **α, β -չհագեցած թթվի** հետ հիմնային միջավայրում: Այս պայմաններում գոյանում է կարբօքսիլատ անիոնը, որում բացասական լիցքավորված թթվածնի ատոմը դառնում է լավ դոնոր, ինչի պատճառով մասնակի դրական լիցքը ածխածնի ատոմի վրա կտրուկ փոքրանում է, և նուկլեոֆիլների միացումը դառնում է անհնար: Հասկանալի է, որ ավելի ուժեղ թթվի ներկայությամբ (թթվային միջավայրում) չհագեցած կարբոնաթթուների վրա որոշ ռեագենտների (H_2O , HX) հարձակումները ըստ ծայրային CH_2 -խմբի ընթանում են շնորհիվ H^+ իոնի աջակցության: Այս պարագայում պրոտոնը կատարում

է երկու ֆունկցիա. նախ՝ գրեթե արգելակում է դիսոցումը, և երկրորդ՝ դոնոր-ակցեպտորային փոխազդեցությամբ մեծացնում է դրական լիցքը կարբոնիլային ածխածնի ատոմի վրա:



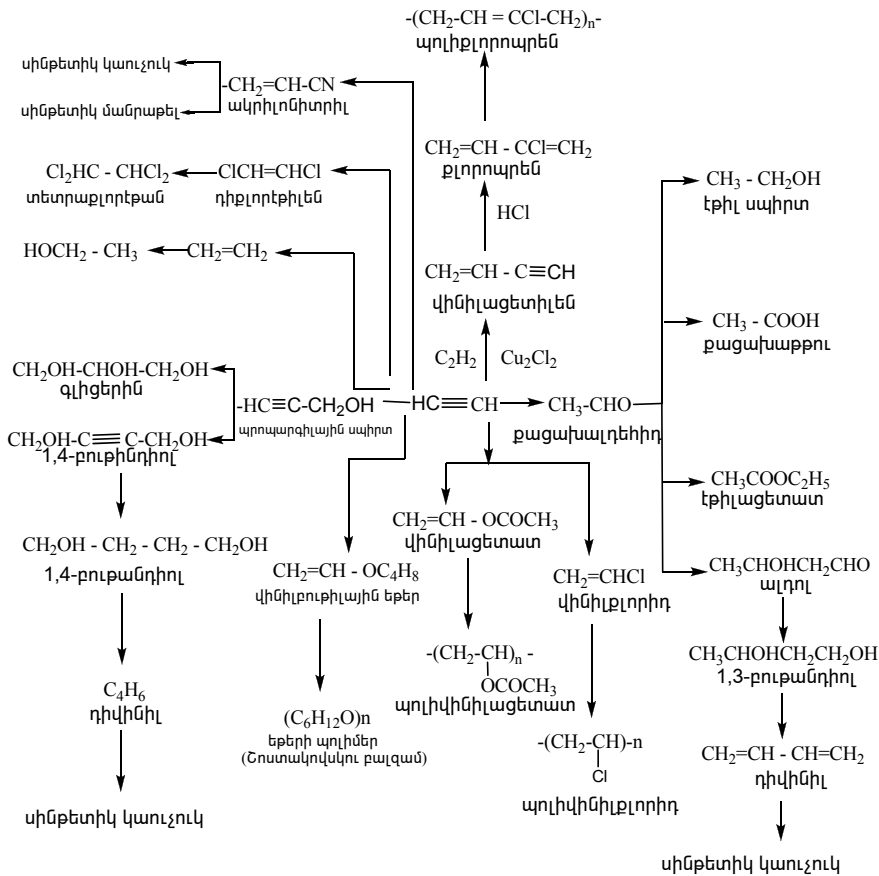
Հավելված 1

Արդյունաբերական սինթեզներ էթիլենի հիմքի վրա



Հավելված 2

Արդյունաբերական սինթեզներ ացետիլենի հիմքի վրա



ОБЩАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. **А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов**, Начала органической химии, т.т.1 и 2 (главы по непредельным соединениям), "Химия", Москва, 1974.
2. **А. Терней**, Современная органическая химия, т.т.1 и 2 (главы по непредельным соединениям), "Мир", Москва, 1981.
3. **В. Ф. Травень**, Органическая химия, т.т. 1 и 2 (главы по непредельным соединениям), ИКЦ "Академкнига", Москва, 2005.
4. **Г. Беккер**, Введение в электронную теорию органических реакций, "Мир", Москва, 1977.
5. **О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Будин**, Органическая химия, в 4-х частях (главы по непредельным соединениям), Москва, Бином "Лаборатория знаний", МГУ им. М. В. Ломоносова, 2004.
6. **П. Сайкс**, Механизмы реакций в органической химии, "Химия", Москва, 1991.
7. **Р. Моррисон, Р. Бойд**, Органическая химия, "Мир", Москва, 1974.
8. **Ш. Бакстон, С. Робертс**, Введение в стереохимию органических соединений, "Мир", 2005.
9. **J. Clayden, N. Greeves, S. Warren**, Organic chemistry, 2nd edition. Oxford University Press, 2012.
10. **M. B. Carey, R. A. Sundberg**, Advanced organic chemistry, Reactions mechanism and structure. 6th edition, Wiley, 2006.
11. **M. B. Smith, J. March**, March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms and structure, 6th Edition. Wiley, 2007.
12. **P. Y. Bruice**, Organic chemistry, 6th edition, Prentice Hall, 2010.
13. **R. Brueckner**, Mechanism reactions, stereochemistry and synthesis, First edition, Wiley-Black well, 2008.

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Գ. Գ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ, Լ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

**ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՔԻՄԻԱ**

Դասախոսությունների շարք

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. սրբագրումը՝ Հ. Ասլանյանի

Տպագրված է «Վարդան Մկրտչյան» ԱԶ տպագրատանը:
Երվանդ Քոչար 7-62

Չափսը՝ 60x84 ¹/₁₆: Տպ. մամուլ 14.25:
Տպաքանակը՝ 100 օրինակ:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1