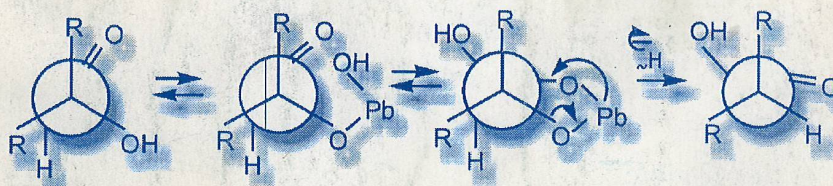


547(045.8)

8-25 რ. ბახოკიძე, მ. გვერდნითელი,  
ა. ბახოკიძე

# ბიოორგანულ რეაქციათა მექანიზმები



547(0758)  
8-25

რ . ბახოკიძე, მ. გვარდუთელი, ა. ბახოკიძე

სსიპ-ს  
საინფორმაციო-კომუნიკაციო  
სამსახურის  
განყოფილება

# ბიორგანულ რეაქციათა მექანიზმები

## სახელმძღვანელო საბუნებისმეტყველო და მედიცინის ფაკულტეტების სტუდენტთათვის

(დამტკიცებულია თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
საგამომცემლო კოლეგიის მიერ)



თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა  
თბილისი 2006

წიგნში განხილულია ფუნდამენტური საკითხები: ორგანულ ნაერთთა აღნაგობის თეორია, ქიმიური ბმები, ჩამნაცვლებლის ეფექტები, ორგანულ რეაქციათა უმთავრესი კლასები და მათი მექანიზმები; განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა უმნიშვნელოვანეს ბიოორგანული რეაქციების მექანიზმების ანალიზს.

ნაშრომი გამიზნულია სახელმძღვანელოდ უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტის სტუდენტებისათვის.

რედაქტორი: საქ. მეცნ. აკად. აკადემიკოსი  
**გ. კვესიტაძე**

რეცენზენტები: პროფ. **ჯ. ლალიძე**  
პროფ. **ნ. ლეკიშვილი**

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2006

ISBN 99940-33-38-3

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გამომცემლობა  
2006 იმპრინტი



## შ ე ს ა ვ ა ლ ი

ბიოორგანული ქიმია შეისწავლის კავშირს ორგანულ ნაერთთა აღნაგობასა და მათ ბიოლოგიურ ფუნქციებს შორის. ბიოორგანული ქიმიის კვლევის ობიექტს წარმოადგენს ბიოლოგიურად მნიშვნელოვანი ბუნებრივი და სინთეზური ნაერთები, ხოლო კვლევის საშუალებებს – ორგანული და ფიზიკური ქიმიის მეთოდები, ასევე მრავალრიცხოვანი ფიზიკური და მათემატიკური კონცეფციები.

დამოუკიდებელ დისციპლინად ბიოორგანული ქიმია ჩამოყალიბდა XX საუკუნის მეორე ნახევარში ბიოქიმიისა და ორგანული ქიმიის მიჯნაზე.

ბიოორგანული ქიმიის ცენტრალური პრობლემაა იმ ქიმიური რეაქციების შესწავლა, რომლებიც საფუძვლად უდევს ბიოორგანული ნაერთების სინთეზსა და მათ ქიმიურ გარდაქმნებს. რეაქციის ქიმიურად შესწავლა კი, თავის მხრივ, გულისხმობს მისი მექანიზმის დეტალურ ცოდნას. აქედან გამომდინარე, ბიოორგანული რეაქციების მექანიზმების კვლევა შესაძლებელია მხოლოდ, ასე ვთქვათ, ორთოდოქსული ორგანული რეაქციების მიმდინარეობის სპეციფიკის ცოდნის საფუძველზე.

რეაქციათა მექანიზმები ქიმიის თეორიის ერთ-ერთი ძირითადი ნაწილია. მექანიზმების შესწავლა გვეხმარება ქიმიურ ნივთიერებათა გარდაქმნების რთულ და მოჩვენებით უწყესრიგო მრავალფეროვნებაში დავინახოთ ზოგადი კანონზომიერებანი..

არსებობს ოთხი ძირითადი მიზეზი, რომელიც მოითხოვს რეაქციათა მექანიზმების შესწავლას.

1. **ოპტიმიზაცია.** ინდივიდუალურ რეაქციათა მექანიზმისა და სინქარების ცოდნა გვეხმარება განსაზღვრული პროდუქტის გამოსავლიანობის ოპტიმიზაციის საუკეთესო პირობების გამოვლენაში.

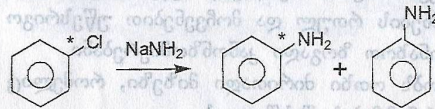
2. **სისტემატიზაცია.** ქიმიურ რეაქციათა მექანიზმების კვლევა ავლენს მსგავსებას სხვადასხვა რეაქციებს შორის. ცნობილია ქიმიურ რეაქციათა ტიპების შეზღუდული რაოდენობა და ათასობით რეაქცია. ამ ტიპებით შესაძლებელია მათი უმრავლესობის დავჯეფება და წესრიგის შეტანა ამ სფეროში.

3. **წინასწარმეტყველება.** ქიმიური რეაქციის მექანიზმების ცოდნა შესაძლებლობას გვაძლევს ვიწინასწარმეტყველოთ პირობების (მაგალითად, ჩამნაცვლებლები, გამსხნელი, ტემპერატურა და ა.შ.) ცვლილებების გავლენა მის მიმდინარეობაზე. ასევე შეიძლება ვიწინასწარმეტყველოთ სრულიად ახალი რეაქციებიც. მაგალითად, ჩვენი წარმოდგენები  $S_N2$  ტიპის რეაქციების შესახებ, რომელიც დაფუძნებულია მრავალრიცხოვან მაგალითზე, შესაძლებლობას გვაძლევს გარკვეული ალბათობით ვიწინასწარმეტყველოთ ამ ტიპის ახალი რეაქციები.

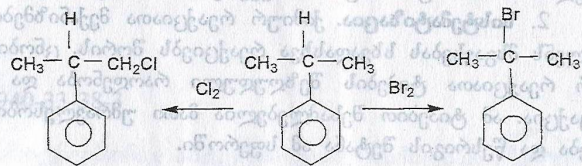
4. **ცნობისმოყვარობა.** მოლეკულურ დონეზე ქიმიურ რეაქციასა საფეხურებრივი გამოკვლევა გვეხმარება ბუნების კანონზომიერებათა დრმად წვდომაში, რაც მნიშვნელოვან ინტელექტუალურ კმაყოფილებას იძლევა.

რეაქციის მექანიზმის შესწავლით შეიძლება ავხსნათ, თუ რატომ მიმდინარეობს მოულოდნელი მიმართულებით ზოგიერთი ქიმიური გარდაქმნა.

ერთი შესწავლით, ქლორბენზოლში ამინის ჯგუფის ჩანაცვლება უნდა მოხდეს ქლორის ატომთან დაკავშირებულ ნახშირბადთან, მაგრამ სინამდვილეში ამინის ჯგუფი ნიშანდებულ ქლორბენზოლში ჯდება როგორც ჰალოგენის ადგილას, ისე მეზობელ მდგომარეობაში:



კუმილის ბრომირება ხდება მხოლოდ მესამეულ C-H ჯგუფთან, ხოლო ქლორირება — ძირითადად  $\text{CH}_3$  ჯგუფთან:



ჰექსოზების ეპიმერიზაცია მიმდინარეობს ენოლური ფორმის წარმოქმნით, ხოლო პენტოზებისა — ჰიდრიდული გადაჯგუფებით.

ქიმიური კვლევის ყველაზე რთული ამოცანაა, ჩავწვდეთ ნივთიერების გარდაქმნის პროცესს, შევიცნოთ ქიმიური რეაქციის არსი, დავაკვირდეთ მის სტადიებს, ე.ი. დავადგინოთ მოლეკულის შინაგანი ცვლილების მექანიზმი. მისი მიღწევა კი შესაძლებელია ფიზიკური და ქიმიური მეთოდებით.

ქიმიური პროცესი, ჩვეულებრივ, მიმდინარეობს არა ერთ, არამედ რამდენიმე სტადიად. მის დასადგენად დიდი მნიშვნელობა აქვს რეაქციის საშუალოდ პროდუქტების დაჭერას, რაც ყოველთვის იოლი არ არის.

თეორიული ქიმიის საშუალებით, შესაძლებელია მატერიის აგებულების დრმა საიდუმლოებებში წვდომა. ქიმიური პროცესების მექანიზმების შეცნობა არსებითად შეუწყობს ხელს მოლეკულური ბიოლოგიის განვითარებას, სადაც ქიმიზმი ვლინდება ყველაზე უფრო განვითარებული, რთული ფორმით.

ბიორგანული რეაქციის მექანიზმების ცოდნა აუცილებელია სიცოცხლის ბუნების შესაცნობად, და ქიმიკოს-ბიორგანიკოსთა ამოცანაა ზუსტად მიუთითოს იმ გზებზე, რომლითაც მიმდინარეობს ქიმიური ცვლილებანი მარტივ მოლეკულებში, რაც წარმოადგენს მყარ საფუძველს რთულ ორგანიზმთა შესასწავლად.

წინამდებარე წიგნში მნიშვნელოვანი ადგილი დაეთმო თეორიული ორგანული ქიმიის ისეთ კლასიკურ საკითხებს, როგორცაა: იზომერია, ქიმიური ბმების ბუნება, ჩამნაცვლებლის ეფექტები, ორგანულ რეაქციათა თერმოდინამიკური და კინეტიკური განხილვა, კორელაციური განტოლებები და სხვა.

ცალკე თავები მიეძღვნა უმნიშვნელოვანესი ბიორგანული რეაქციების მექანიზმების სპეციფიკის ანალიზს.

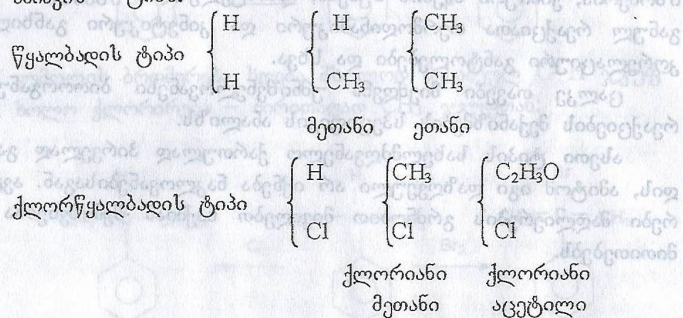
ასეთი ტიპის სახელმძღვანელო ქართულად პირველად გამოდის, ამიტომ იგი დაზღვეული არ იქნება ნაკლოვანებისაგან. ავტორები მადლიერების გრძნობით მივიღებთ საქმიან შენიშვნებსა და მითითებებს.

# 1. ორგანულ ნაერთთა აღნაგობის თეორია

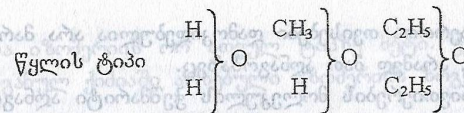
## 1.1. რადიკალებისა და ტიპების თეორიები

პირველ თეორიულ მოძღვრებას ორგანულ ქიმიასში წარმოადგენდა რადიკალების თეორია, რომელიც ჩამოყალიბდა XIX საუკუნის 30-იან წლებში (ა. დიუმა, ი. ლიბიხი, ი. ბერცელიუსი). ეს თეორია ეყრდნობოდა იმ ექსპერიმენტულ ფაქტებს, რომ ატომთა გარკვეული დაჯგუფებები (თანამედროვე ტერმინოლოგიით — მოლეკულის გარკვეული სტრუქტურული ფრაგმენტები) უცვლელად გადადიან ერთი სახის მოლეკულიდან მეორეში. ეს თეორია, თავისი ბუნებით, დუალისტური იყო, რადგან ნებისმიერ მოლეკულას იხილავდა როგორც ორი ნაწილისაგან შემდგარ სისტემას — რთული ორგანული რადიკალი და მარტივი არაორგანული ნაშთი. რადიკალების თეორიის პოზიცია კარგად აისახა იმ ფაქტში, რომ ი. ბერცელიუსი ორგანულ ქიმიას განმარტავდა როგორც “რთული რადიკალების ქიმიას”. ამ მოძღვრების ყველაზე სუსტ მხარეს წარმოადგენდა რადიკალების ჩათვლა აბსოლუტურად უცვლელ — გარდაქმნის უნარმოკლებულ — სისტემებად.

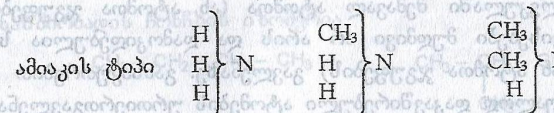
რადიკალების თეორია 40-იან წლებში შეცვალა ტიპების თეორიამ (ო. ლორანი, შ. ფერარი). ამ მოძღვრების მამები ორგანულ ნაერთთა მთელ სიმრავლეს განიხილავდნენ როგორც ოთხი\* არაორგანული ნივთიერების — წყალბადის, წყლის, ქლორწყალბადის და ამიაკის — ტიპს:



\* მესუე — “მეთანის ტიპი” მოგვიანებით შემოიტანა ა. კეკულემ.



მეთილის დიეთილეთერი  
სპირტი



მეთილამინი დიმეთილამინი

ამ თეორიის პრინციპული სისუსტე მდგომარეობდა დაშვებაში, რომ მოლეკულის აღნაგობა შეუცნობადია — რომ ნივთიერებას იმდენი ფორმულა შეიძლება გააჩნდეს, რამდენ რეაქციაშიც მონაწილეობს. სწორედ ამას გულისხმობს შ. ფერარის სიტყვები: “ნაერთის ფორმულა მისი რეაქციების მოკლე ჩანაწერია”.

ამგვარად, დაბეჯითებით შეიძლება ითქვას, რომ XIX საუკუნის 60-იან წლებამდე ორგანული მოლეკულების აღნაგობის ინტერპრეტაცია ლოგიკურად ერთიანი, მწყობრი სისტემის ფარგლებში ვერ მოხერხდა. ეს ისტორიული მისია შეასრულა აღნაგობის თეორიამ, რომელიც ჩამოყალიბდა ბუტლეროვის, კუპერი, კეკულეს შრომების საფუძველზე.

## 1.2. ორგანულ ნაერთთა აღნაგობის თეორია

ორგანულ მოლეკულათა სტრუქტურის შესახებ პირველ მწყობრ მოძღვრებას წარმოადგენს ორგანულ ნაერთთა აღნაგობის თეორია, რომელსაც თანამედროვეობის უდიდესმა ქიმიკოსმა რობერტ ვუდვორმმა “ორგანულ ქიმიასში მომხდარი პირველი დიდი რევოლუცია” უწოდა.

ამ თეორიის ძირითადი დებულებებია:

1. ორგანულ მოლეკულაში შემავალი ატომები ერთმანეთს უკავშირდებიან მათი ვალენტობის შესაბამისად გარკვეული თანმიმდევრობით, რასაც ქიმიური აღნაგობა ეწოდება.

2. ორგანულ ნაერთთა თვისებები დამოკიდებულია არა მარტო მათ შედგენილობაზე, არამედ მათ აღნაგობაზეც.

3. მოცემული ნივთიერების მოლეკულის ჭეშმარიტი აღნაგობა შეიძლება გამოისახოს გარკვეული ფორმულით და ეს ფორმულა ერთადერთია მოცემული ნაერთისათვის.

4. მოლეკულაში შემავალ ატომთა (ან ატომთა ჯგუფების) ქიმიური თვისებები მუდმივი არ არის და დამოკიდებულია სხვა ატომების (ან ატომთა ჯგუფების) გავლენაზე. განსაკუთრებით არსებითია უშუალოდ დაკავშირებული ატომების ურთიერთგავლენა.

5. რადგან ქიმიურ რეაქციებში იცვლება ნაერთის განსაზღვრული ნაწილი, ქიმიური გარდაქმნის პროდუქტების შესწავლით შესაძლებელია მისი აღნაგობის დადგენა.

მიუხედავად იმისა, რომ აღნაგობის თეორიის დებულებები თითქმის საუკუნუნახევრის წინ იქნა ჩამოყალიბებული, იგი დღესაც არ კარგავს თავის მნიშვნელობას. უფრო მეტიც, აღნაგობის თანამედროვე კლასიკური თეორია\*, კვანტურ-მექანიკური წარმოდგენების პარალელურად, მნიშვნელოვან როლს ასრულებს მოლეკულათა აღნაგობისა და რეაქციისუნარიანობის თეორიული შესწავლის საქმეში.

### 1.3. იზომერია და პოპოლოგია

ტერმინი “იზომერი” პირველად 1830 წელს გამოიყენა ბერცელისმა, მაგრამ იზომერიის მოვლენის არსის ახსნა მხოლოდ აღნაგობის თეორიაში გახდა შესაძლებელი (1.2.-ში მოყვანილი ამ თეორიის II დებულება პირდაპირ წინასწარმეტყველებს იზომერიის მოვლენას).

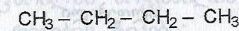
კლასიკური განმარტების მიხედვით, იზომერები ეწოდებათ ნივთიერებებს, რომელთაც გააჩნიათ ერთნაირი თვისებრივი და რაოდენობრივი შედგენილობა, მაგრამ სხვადასხვა აღნაგობა და, აქედან გამომდინარე, სხვადასხვა თვისებები. დღეისათვის აღმოჩენი-

\* არსებობს თანამედროვე თეორიული ქიმიის ახალი დარგი — მოლეკულური მექანიკა.

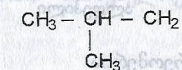
ლია იზომერიის ორ ათეულ ტიპზე მეტი. ქვემოთ ჩამოთვლილია ორგანულ ქიმიაში არსებული იზომერიის ზოგიერთი ტიპი.

#### I. სტრუქტურული იზომერია

1. ნახშირბადის ჩონჩხის იზომერია

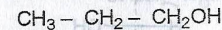


ბუტანი

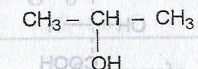


2-მეთილპროპანი

2. მდებარეობის\* იზომერია

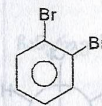


პროპანოლ-1

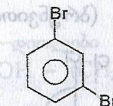


პროპანოლ-2

3. ურთიერთმდებარეობის იზომერია



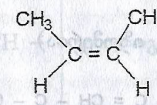
1,2-დიბრომბენზოლი



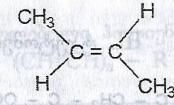
1,3-დიბრომბენზოლი

#### II. სივრცითი იზომერია

1. გეომეტრიული იზომერია



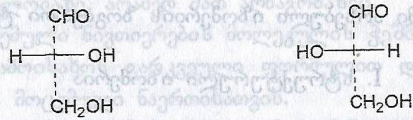
ცის-ბუტენ-2  
(Z-ბუტენ-2)



ტრანს-ბუტენ-2  
(E-ბუტენ-2)

\* „მდებარეობის“ ქვემ იგულისხმება ჯერადი ბმებისა და ფუნქციური ჯგუფების მდებარეობა.

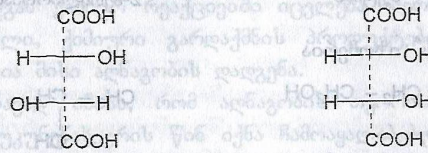
2. ობტიკური იზომერია



D (+) გლიცერინის  
ალდეჰიდი

L (-) გლიცერინის  
ალდეჰიდი

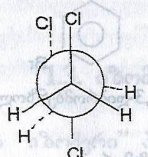
3. დიასტერეომერია



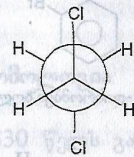
D (+) ღვინის  
მუავა

მეზოღვინის  
მუავა

4. კონფორმერია (ბრუნვითი იზომერია)



ჩამოფარებული  
(დარღვილი)  
1,2-დიქლორეთანი



დამუხრუჭებული  
1,2-დიქლორეთანი

III. ტაუტომერია (დინამიური იზომერია)



აცეტომჰრის ეთერის  
კეტონური ფორმა

აცეტომჰრის ეთერის  
ენოლური ფორმა

შევესხთ აღნაგობის კლასიკურ თეორიაში გამოყენებულ კიდევ ერთ ცნებას - ჰომოლოგიას. ტრადიციული განმარტების მი-

ხედვით, ჰომოლოგები ეწოდებათ მსგავსი თვისებების მქონე ისეთ ნაერთებს, რომელთა შედგენილობა ერთმანეთისაგან განსხვავდება  $\text{CH}_2$  ჯგუფით;  $\text{CH}_2$ -ს ჰომოლოგიური სხვაობა ეწოდება.

თანამედროვე განმარტებით, ჰომოლოგები ეწოდება ფუნქციურად ეკვივალენტურ ნაერთებს, რომელთა სტრუქტურა განსხვავდება ერთმანეთისაგან n-ჯერ აღებული გარკვეული U მოდულით. პირველ ცხრილში მოყვანილია ზოგიერთი მნიშვნელოვანი ჰომოლოგიური რიგების ტიპები:

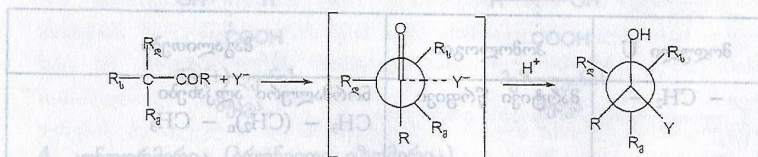
ცხრილი 1

ჰომოლოგიური რიგების ტიპები

მოდული U	ჰომოლოგია	მაგალითები
- $\text{CH}_2$ -	მარტივი წრფივი	ნორმალური ალკანები $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_2$ -	ჩანერგვის	$\alpha, \omega$ -დიოლები $\text{CH}_2\text{OH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{CH}_2$ -	ციკლური	ციკლოალკანები $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2$
- $\text{CHOH}$ -	კარბინოლოგია	ნახშირწყლები $\text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_n - \text{CHO}$
- $\text{CH}=\text{CH}$ -	ვინილოგია	შეუღლებული პოლიენები $\text{R} - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{R}$

#### 1.4. ასიმეტრული ინლუქცია

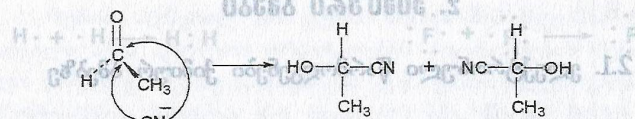
თუ ნახშირბადის ატომთან, რომელიც იმყოფება  $sp^2$ -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში, მდებარეობს ასიმეტრიული ცენტრი, მაშინ ორმაგ ბმასთან მიერთებისას წარმოიქმნება ახალი ასიმეტრიული ცენტრი და უპირატესად მიიღება ორი შესაძლო დიასტერეომერიდან ერთ-ერთი. სტერეოსელექტიურობა იმით აიხსნება, რომ ყველაზე ხელსაყრელი გარდამავალი მდგომარეობა წარმოიქმნება კონფორმერზე რეაგენტის ანტიპარალელური შეტევის შედეგად ჩამნაცვლებელთა მინიმალური ურთიერთმოქმედებით მოლეკულაში (კრამის წესი). მაგალითად, შემდეგი რეაქციის დროს:



შეტევა ანტიპარალელურად მიმართულია დიდი ჩამნაცვლებელისაკენ  $R_2$  ისეთ კონფორმაციაში, სადაც  $R$  განლაგებულია მცირე ჩამნაცვლებლის  $R_3$  გვერდით, ხოლო კარბონილი - საშუალო ჩამნაცვლებლის  $R_1$  გვერდით.

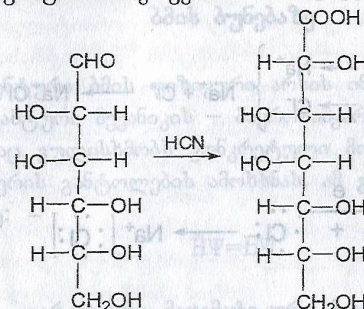
კრამის წესის თანახმად, ლითიუმის ალუმინჰიდრიდით შემდეგი კეტონის  $C_6H_5COCH(CH_3)C_6H_5$  აღდგენის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს ერიტრო-იზომერი (თანაფარდობა ერიტრო : ტრეო > 4).

ასიმეტრიული ცენტრების არათანაბარი რაოდენობით წარმოქმნას ასიმეტრიული ინლუქცია ეწოდება. ამ ტიპის რეაქციათა კლასიკური მაგალითია კლიანის სინთეზი, რომელსაც იყენებენ ნახშირწყლებში ჯაჭვის დასაგრძელებლად. ჩვეულებრივ, ალდეჰიდებზე ციანიდ-იონის მიერთებით წარმოიქმნება რაცემატი:



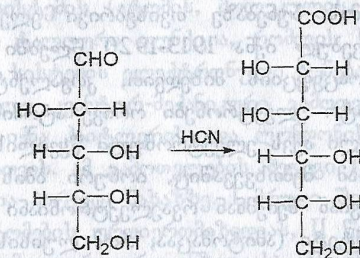
ზოგიერთ ალდოზაზე, მაგალითად, მანოზაზე ციანიდის მოქმედებით მხოლოდ ერთი ეპიმერი წარმოიქმნება. ამ მოვლენას 100%-იანი ასიმეტრიული ინლუქცია ეწოდება.

ასიმეტრიული ინლუქციის შემთხვევაში ჰიდროქსილის ჯგუფები C-3-თან და ახალ ასიმეტრიულ ცენტრთან ყოველთვის ტრანს-კონფიგურაციაში იმყოფება:



მანოზა

მანოგალაჰეპტოზა



არაბინოზა

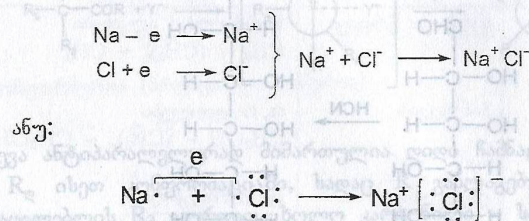
მანონის მჟავა  
(ძირითადი პროდუქტი)

## 2. ქიმიური ბმები

### 2.1. ელექტრონული წარმოდგენები ქიმიურ ბმებზე

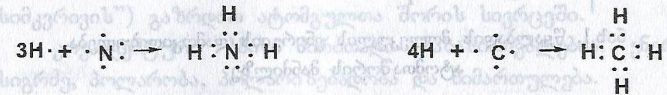
ვალტერ კოსელმა 1916 წელს წამოაყენა ჰიპოთეზა, რომლის მიხედვით ქიმიური ბმის წარმოქმნა ხდება ერთი ან რამდენიმე ელექტრონის გადასვლით ერთი ატომიდან მეორეზე, რის შედეგად მიღებული დამუხტული ნაწილაკები (იონები) ერთმანეთს მიიზიდავენ (კულონის კანონის შესაბამისად). ამასთანავე, იონური ბმის წარმოქმნისას ატომები — ელექტრონების გაცემის ან შექმნის გზით — “მიიღვიან” შეიქმნან ინერტული აირების ანალოგიური რვაელექტრონიანი სტაბილური გარე გარსი.

ნატრიუმის ქლორიდის შემთხვევაში იონური ბმის წარმოქმნა შემდეგი სქემით აღიწერება:



კოსელის თეორიის მიხედვით იონური ბმა წარმოიქმნება ტიპურ მეტალებსა და არამეტალებს შორის.

კოვალენტური ბმის ბუნებაზე თვისებრივი ელექტრონული წარმოდგენები შემუშავებულ იქნა 1913-1920 წლებში ჯილბერტ ლუისის მიერ. ამ კონცეფციის მიხედვით, კოვალენტური ბმის წარმოქმნისას სავალენტო ელექტრონები ორივე ატომისათვის საზიარო ხდება და ადგილი აქვს ელექტრონული წყვილის (ან წყვილების) წარმოქმნას. ამ შემთხვევაშიც, იონური ბმის მსგავსად, ელემენტები მიისწრაფვიან შეიქმნან რვაელექტრონიანი სტაბილური გარსები — ე.წ. ოქტეტი (ამიტომაცაა, რომ ლუისის მოძღვრებას ზოგჯერ “ოქტეტურ თეორიასაც” უწოდებენ). ქვემოთ მოყვანილია კოვალენტური ბმის წარმოქმნის რამდენიმე მაგალითი:



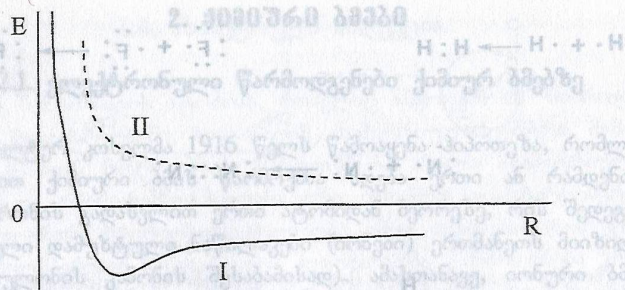
### 2.2. თანამდროვე წარმოდგენები კოვალენტური ბმის ბუნებაზე

კოვალენტური ბმის ფიზიკური არსის ინტერპრეტაცია შესაძლებელია კვანტური მექანიკის — მიკროსამყაროს მექანიკის — საზღვრებში, რაც გულისხმობს კონკრეტული მოლეკულის შესატყვისი შრედინგერის განტოლების ამოხსნას. ამ განტოლებას ზოგადად გააჩნია სახე:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

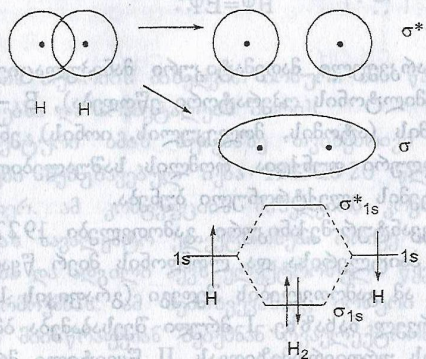
სადაც:  $\hat{H}$  — გარკვეული მათემატიკური მანიპულაციების ერთობლიობაა (მას ჰამილტონის ოპერატორი ეწოდება),  $E$  — შესაბამისი ქიმიური სისტემის (ატომის, მოლეკულის, იონის) ენერჯიაა, ხოლო  $\Psi$  — ტალღური ფუნქცია, რომლის საშუალებით აღიწერება მოცემული სისტემის ელექტრონული ბუნება.

პირველი კვანტურ-მექანიკური გამოთვლები 1927 წელს ჩატარებულ იქნა ჰაიტლერისა და ლონდონის მიერ წყალბადის მოლეკულისათვის. ამ გამოთვლების შედეგი (გრაფიკის სახით) წარმოდგენილია პირველ ნახაზზე. I მრუდი შეესაბამება ბმის წარმოქმნას — ატომების ურთიერთმიზიდვას, II წვეტილი მრუდი შეესაბამება ატომთა ურთიერთგანზიდვას; აბსცისა შეესაბამება წყალბადის ატომებს შორის მანძილს, ორდინატა — სისტემის ენერჯიას:



ნახ.1. წყალბადის მოლეკულის ენერჯის დამოკიდებულება ატომთაშორის მანძილზე

თანამედროვე კვანტური ქიმიის უმთავრესი მეთოდის — მოლეკულური ორბიტალების (მო) მეთოდის ტერმინოლოგიით, ატომების მიზიდვა დაკავშირებულია ატომური ორბიტალებისაგან შემდგომი მოლეკულური ორბიტების წარმოქმნასთან, ატომთა განზიდვა — გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნასთან. მე-2 ნახაზზე მოტანილია წყალბადის ატომური ორბიტალებისაგან შემდგომი მოლეკულური ორბიტების წარმოქმნის სქემა და შესაბამისი ენერგეტიკული დიაგრამა:



ნახ. 2. წყალბადის შემდგომი და გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა და შესაბამისი ენერგეტიკული დიაგრამა

ზემოთ აღწერილ და ყველა მსგავს შემთხვევაში, როდესაც ადგილი აქვს ატომური ორბიტალების ატომგულეების შემადგენელი წრფის გასწვრივ გადაფარვას (ე.წ. ფრონტალურ გადაფარვას) წარმოიქმნება მარტივი ანუ სიგმა (σ) ბმა. (მეორე ტიპის ე.წ. პი (π) ბმას ჰიბრიდიზაციის დახასიათებისას განვიხილავთ).

კოვალენტური ბმის წარმოქმნის მიზეზია ელექტრონთა პოტენციალური ენერჯის შემცირება, რაც განპირობებულია ელექტრონების ყოფნის ალბათობის (ე.წ. “ელექტრონული ღრუბლის სიმკვრივის”) გაზრდით ატომგულთა შორის სივრცეში.

კოვალენტური ბმის ძირითადი მახასიათებლებია: ენერჯია, სიგრძე, პოლარობა, პოლარიზებადობა და მიმართულება.

კოვალენტური ბმის წარმოქმნისას გამოიყოფა ენერჯია და მას ბმის ენერჯია (ბმის ენთალპია) ეწოდება; სქემატურად პროცესი შეიძლება შემდეგნაირად ჩაიწეროს:



ცხადია, რაც უფრო მეტი ენერჯია გამოიყოფა, მით უფრო მტკიცეა წარმოქმნილი კოვალენტური ბმა. მე-2 ცხრილის მეორე სვეტში მოცემულია ზოგიერთი კოვალენტური ბმის ენერჯია.

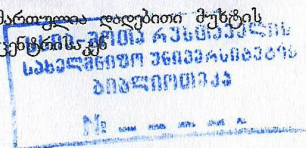
კოვალენტურ ბმას გააჩნია გარკვეული სიგრძე, რომელიც ამ ბმის წარმოქმნილი ელემენტების ატომგულთა ცენტრებს შორის მანძილის ტოლია. მე-2 ცხრილის მესამე სვეტში მოცემულია ზოგიერთი კოვალენტური ბმის სიგრძე.

როდესაც კოვალენტური ბმა წარმოიქმნება სხვადასხვა ელექტროუარყოფითობის მქონე ელემენტებს შორის, იგი იქნეს პოლარობას, რომლის რაოდენობრივი მახასიათებელია მისი დიპოლური მომენტი\*:

$$\mu = qr$$

სადაც: q — მუხტია, r — მანძილი მუხტებს შორის. ქიმიური ბმების დიპოლური მომენტები დებაიში (D) იზომება.  $1D = 10^{-18}$  ელ. სტ. ერთ.  $= 3,336 \cdot 10^{-30}$  კ.მ. მე-2 ცხრილის მეოთხე სვეტში მოცემულია ზოგიერთი ბმის პოლარობა (დიპოლური მომენტი).

\* დიპოლური მომენტი ვექტორული სიდიდეა და მიმართულია დადებითი მუხტის სიძიმის ცენტრიდან უარყოფითი მუხტის სიძიმის ცენტრისკენ.



კოვალენტურ ბმას ახასიათებს პოლარიზებადობა, რომელიც წარმოადგენს ქიმიური კავშირის პოლარობის შეცვლის უნარს გარეშე ზემოქმედების (ელექტრომაგნიტური ველის, რეაქციის პროცესში მიახლოებული ნაწილაკის და ა.შ.) შედეგად. მე-2 ცხრილის მეხუთე სვეტში მოცემულია ზოგიერთი ბმის პოლარიზებადობა.

კოვალენტურ ბმას გააჩნია გარკვეული მიმართულებაც. ამ საკითხზე ჰიბრიდიზაციის კონცეფციის განხილვის დროს შეეჩერდებით.

ცხრილი 2

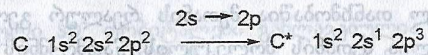
კოვალენტური ბმების ენერგია, სიგრძე, პოლარობა და პოლარიზებადობა

ბმის ტიპი	ენერგია, კჯ/მოლი	სიგრძე, ნმ	პოლარობა, დებაი	პოლარიზებადობა, სმ <sup>3</sup>
C-C	350	0,154	0	1,3
C=C	620	0,133	0	4,2
C≡C	810	0,120	0	6,2
C-N	290	0,147	0,45	1,6
C=N	615	0,127	1,4	3,8
C≡N	880	0,115	3,1	4,8
C-O	340	0,143	0,7	1,5
C=O	710	0,121	2,4	3,3
C-F	485	0,140	1,39	1,4
C-Cl	330	0,176	1,47	6,5
C-Br	280	0,191	1,42	9,4
C-I	240	0,212	1,25	14,6
H-C	415	0,109	0,4	1,7
H-O	465	0,096	1,51	1,7
H-N	390	0,101	1,31	1,8

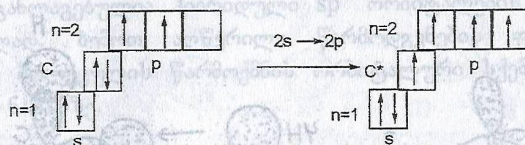
2.3. ჰიბრიდიზაციის ტიპები და ჯერადი ბმები

ჰიბრიდიზაციის კონცეფცია ჩამოყალიბებულია 1931 წელს პოლინგის, სლეტერის და, მათგან დამოუკიდებლად, მალიკენისა და ჰუნდის მიერ, მეთანის გეომეტრიის ასახსნელად.

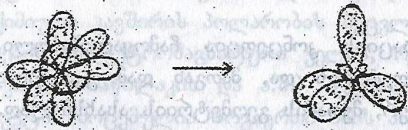
ნახშირბადის ელექტრონული კონფიგურაციის ძირითადიდან აღგზნებულში (სავალენტოში) გადასვლა, პირობითად ასე შეიძლება ჩაიწეროს:



ან:

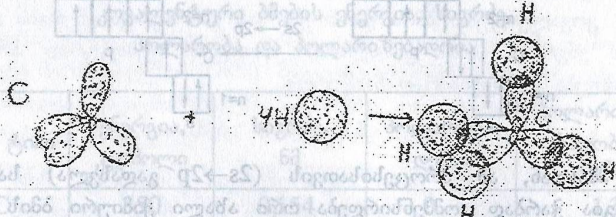


ამასთან, ამ პროცესისათვის ( $2s \rightarrow 2p$  გადასვლა) საჭირო ენერგია ჭარბად კომპენსირდება ორი ახალი ქიმიური ბმის წარმოქმნით (როგორც ვიცით, ბმის წარმოქმნა დაკავშირებულია ენერგიის გამოყოფასთან). ზემო სქემის მიხედვით, ნახშირბადატომმა სამი ბმა უნდა წარმოქმნას ერთმანეთის მიმართ მართობული 2p ორბიტალებით, ხოლო ერთი ბმა - სფერული 2s ორბიტალით. ეს წარმოსახვითი სურათი სრულ შეუსაბამისობაშია მეთანის რეალურ გეომეტრიასთან. ამ შეუსაბამისობას ბოლო მოუღეს ჰიბრიდიზაციის კონცეფციის ავტორებმა დაშვებით, რომ ნახშირბადი ქიმიური ბმებს წარმოქმნის არა "სუფთა" 2p და 2s ორბიტალებით, არამედ მათი გადანაწილების ("შერევის") შედეგად მიღებული ოთხი ეკვივალენტური ჰიბრიდული ორბიტალით, რომლებიც მიმართულია ტეტრაედრის ცენტრიდან (ნახშირბადის ატომიდან) მისი წვეროებისაკენ. მე-3 ნახაზზე მოყვანილია sp<sup>3</sup> ჰიბრიდიზაციის სქემა. ჰიბრიდიზაციის ამ სახეობას ტეტრაედალური ჰიბრიდიზაცია ეწოდება:



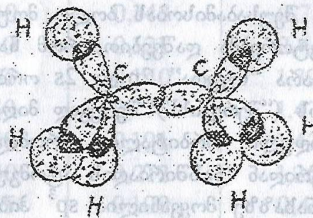
ნახ.3.  $sp^3$  ჰიბრიდიზაციის სქემა

კუთხე  $sp^3$  ჰიბრიდულ ორბიტალებს შორის  $109^{\circ}28'$ -ის ტოლია, რაც სრულ თანხმობაშია მეთანის რეალურ გეომეტრიასთან. ქვემოთ მოყვანილია მეთანის მოლეკულის წარმოქმნის ორბიტალური სქემა.



ნახ.4. მეთანის მოლეკულის წარმოქმნის ორბიტალური სქემა

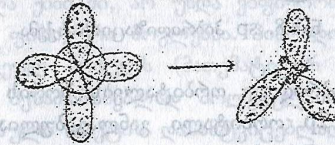
ამგვარად, მეთანში მყარდება ოთხი  $\sigma_{C-H}$  ბმა. ანალოგიურად, ეთანში მყარდება ერთი  $\sigma_{C-C}$  და ექვსი  $\sigma_{C-H}$  ბმა (მე-5 ნახაზი).



ნახ.5. ეთანის მოლეკულის ორბიტალური სქემა

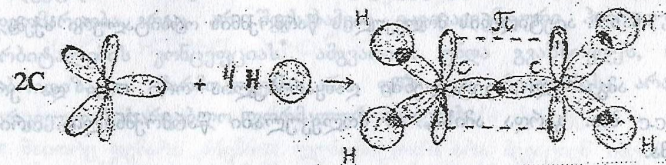
ორმაგი ნახშირბად-ნახშირბად ბმის შემცველ ნაერთებში ადგილი აქვს  $sp^2$  ჰიბრიდიზაციას. ამ დროს ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობს ორი  $2p$  და ერთი  $2s$  ორბიტალები, მე-6 ნახაზზე მოყვანი-

ლია  $sp^2$  ჰიბრიდიზაციის სქემა. ჰიბრიდიზაციის ამ სახეობას ტრიგონალური ჰიბრიდიზაცია ეწოდება.



ნახ. 6.  $sp^2$  ჰიბრიდიზაციის სქემა

ჰიბრიდული  $sp^2$  ორბიტალები განლაგებულია ერთ სიბრტყეში და კუთხე მათ შორის  $120^{\circ}$ -ის ტოლია, დარჩენილი ერთი  $2p$  ორბიტალი განლაგებულია ჰიბრიდული  $sp^2$  ორბიტალების სიბრტყის მართობულად. ზემოთ აღწერილი წარმოდგენების ფარგლებში, ეთილენის მოლეკულის წარმოქმნის ორბიტალური სქემა მოტანილია მე-7 ნახაზზე.

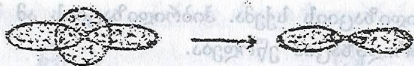


ნახ.7. ეთილენის მოლეკულის წარმოქმნის ორბიტალური სქემა

ამგვარად, ეთილენში დამყარებულია ოთხი  $\sigma_{C-H}$  და ერთი  $\sigma_{C-C}$  ბმა. გარდა ამისა,  $2p$  ორბიტალების გვერდითი გადაფარვით, ამ მოლეკულაში წარმოქმნილია ერთი  $\pi$ -ბმა.

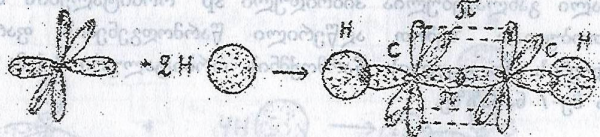
განმარტების მიხედვით, ბმას, რომელიც ატომებულების შემადგენელი ღერძის ორივე მხარეზე წარმოიქმნება პი ( $\pi$ ) ბმა ეწოდება.

დაბოლოს, განვიხილოთ  $sp$  ჰიბრიდიზაცია, რომელიც გვხვდება სამმაგი ბმის შემცველ ნაერთებში, ამ დროს ჰიბრიდიზაციაში მონაწილეობენ ერთი  $2p$  და ერთი  $2s$  ორბიტალები, მე-8 ნახაზზე მოცემულია  $sp$  ჰიბრიდიზაციის სქემა. ჰიბრიდიზაციის ამ ტიპს ლიგონალური, ანუ წრფივი ჰიბრიდიზაცია ეწოდება.



ნახ.8. sp ჰიბრიდიზაციის სქემა

კუთხე sp ჰიბრიდულ ორბიტალებს შორის  $180^{\circ}$ -ის ტოლია. დარჩენილი ორი 2p ორბიტალი განლაგებულია ჰიბრიდული sp ორბიტალების შუა წრფის ურთიერთპერპენდიკულარულ ორ სიბრტყეში, ზემოთ აღწერილი მიდგომის ფარგლებში, აცეტილენის მოლეკულის წარმოქმნის ორბიტალური სქემა მოცემულია მე-9 ნახაზზე.



ნახ.9. აცეტილენის მოლეკულის წარმოქმნის ორბიტალური სქემა

ამგვარად, აცეტილენში დამყარებულია ორი  $\sigma_{C-H}$  და ერთი  $\sigma_{C-C}$  ბმა. გარდა ამისა, ამ მოლეკულაში წარმოქმნილია ორი  $\pi$  ბმა.

ლ. პოლინგმა შეიმუშავა ჰიბრიდიზაციის პირობითი კრიტერიუმი, რომელიც ემყარება მოსაზრებას, რომ კოვალენტური ბმის სიმკვრივე ატომური ორბიტალების გადაფარვის ხარისხის პროპორციულია. აღმოჩნდა, რომ ჰიბრიდული ორბიტალებით წარმოქმნილი ბმები უფრო მტკიცეა, ვიდრე "სუფთა" ორბიტალებით წარმოქმნილი. მე-3 ცხრილში მოცემულია ორბიტალების ტიპი და მათი მონაწილეობით წარმოქმნილი ბმების ფარდობითი სიმტკიცე.

ცხრილი 3

ორბიტალების ტიპი და მათი მონაწილეობით წარმოქმნილი ბმების ფარდობითი სიმტკიცე

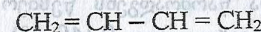
ორბიტალების ტიპი	s	p	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
ბმის ფარდობითი სიმტკიცე	1,000	1,432	1,932	1,991	2,000

თუმცა ჰიბრიდიზაციის კონცეფციამ უაღრესად ნაყოფიერი როლი შეასრულა ქიმიაში, არ უნდა ვიფიქროთ, რომ იგი რეალურად არსებული ფიზიკური მოვლენაა. ჰიბრიდიზაცია წარმოადგენს მხოლოდ გარკვეულ მოდელს (მათემატიკურ ხერხს) თეორიული წარმოდგენების შესათანხმებლად მოლეკულათა რეალურ გეომეტრიასთან. აღნიშნული ფაქტის დასამტკიცებლად ერთი არგუმენტიც საკმარისია: ჰიბრიდიზაცია რომ რეალური ფიზიკური მოვლენა იყოს, მეთანის მოლეკულაში უნდა არსებობდეს ოთხი ერთნაირი ორბიტალი, რომლებსაც შეესაბამება ოთხი ეკვივალენტური ენერგეტიკული დონე. ამგვარად, მეთანს უნდა გააჩნდეს იონიზაციის პირველი პოტენციალის (ე.ი. ორბიტალიდან ელექტრონის მოხლეჩვის ენერჯიის) მხოლოდ ერთი მნიშვნელობა. ქსპერიმენტულად დადგენილია, რომ მეთანს გააჩნია იონიზაციის პირველი პოტენციალის ორი მნიშვნელობა: 13,2 ევ. და 22,4 ევ. ამგვარად, მეთანის მოლეკულაში არსებობს ორი ენერგეტიკულად განსხვავებული მდგომარეობა, რაც არ შეესაბამება ეკვივალენტური ჰიბრიდული ორბიტალების კონცეფციას\*. ამგვარად, უნდა გვანსოვდეს, რომ ჰიბრიდიზაცია წარმოადგენს არა ფიზიკურ რეალობას, არამედ გარკვეულ სასარგებლო ფორმალურ მოდელს.

#### 2.4. დელოკალიზებული ბმები; შეუღლებული და არომატული სისტემები

ჯერადი ქიმიური ბმების შემცველი ორგანული მოლეკულები პირობითად შეიძლება დაიყოს ორ კლასად: დელოკალიზებული ბმების შემცველ და დელოკალიზებული ბმების შემცველ სისტემებად. ამ უკანასკნელს მიეკუთვნება შეუღლებული და არომატული მოლეკულები.

თუ განვიხილავთ დივინილის მოლეკულის სტრუქტურას:

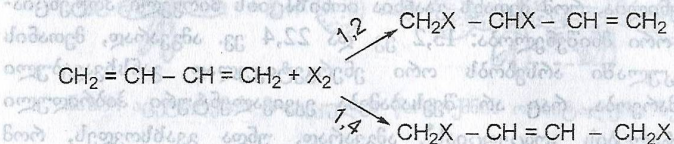


\* ეს ფაქტი ცალსახა ინტერპრეტაციას იძენს მოლეკულური ორბიტალების მეტოდის ფარგლებში.

განხავთ, რომ ორმაგი C=C ბმები უფრო გრძელია, ვიდრე ეთილენში, ხოლო ერთმაგი C-C ბმა უფრო მოკლეა, ვიდრე ეთანში. გარდა ამისა, ჰიდროგენიზაციის სიბოროს შესწავლამ აჩვენა, რომ დივინილის მოლეკულა 14,6კჯ/მოლით უფრო სტაბილურია, ვიდრე ორი იზოლირებული ორმაგი ბმის შემცველი ნაერთი, მაგალითად, პენტადიენ-1,4:



გარდა ამისა, დივინილი აკლენს მთელ რიგ სპეციფიკურ ქიმიურ თვისებებს; მაგალითად, პირობების მიხედვით, მას ახასიათებს როგორც 1,2-, ისე 1,4-მიერთება:



ამ ფაქტების ახსნა მოხერხდა დაშვებით, რომ შეუძლებელი ნაერთები შეიცავენ არა იზოლირებულ π-ბმებს, არამედ ერთიან π-ელექტრონულ დელოკალიზებულ სისტემას. რეზონანსის მეთოდის ფარგლებში ამ ფაქტის ასახვა შეიძლება ე.წ. ზღვრული (უკიდურესი) რეზონანსული სტრუქტურების საშუალებით:

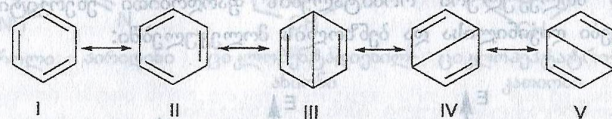


ზემოთ აღნიშნული კანონზომიერება უფრო მკვეთრად იჩენს თავს ბენზოლის მოლეკულის შემთხვევაში.

აქ ადგილი აქვს ექვსივე ქიმიური ბმის სიგრძის გათანაბრებას (ბენზოლის მოლეკულა წარმოადგენს წესიერ ექვსკუთხედს, რომლის წიბოს სიგრძეა დაახლოებით 0,140 ნმ). რაც შეეხება ბენზოლის ჰიდროგენიზაციის სიბოროს შესწავლის შედეგებს, დადგენილია, რომ ბენზოლი 160,4კჯ/მოლით უფრო სტაბილურია, ვიდრე სამი იზოლირებული ბმის შემცველი ჰიპოთეზური ციკლოჰექსატ-

რიენ-1,3,5 (აქვე აღვნიშნავთ, რომ დივინილისა და ბენზოლის სტაბილურობის ენერგიებს დელოკალიზაციის ანუ რეზონანსის ენერგია ეწოდება). რაც შეეხება ქიმიურ თვისებებს, ფორმალურად უჯერი სტრუქტურის მიუხედავად ბენზოლისათვის უფრო დამახასიათებელია ჩანაცვლების რეაქციები, ვიდრე მიერთების პროცესები. ბენზოლის ზემოთ ჩამოთვლილ ყველა თვისების ერთიანობას პირობითად "არომატულობა" უწოდებს.

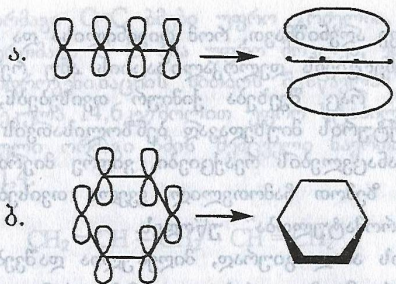
დივინილის ანალოგიურად, მიღებულია დაშვება, რომ ბენზოლი შეიცავს არა 3 იზოლირებულ π-ბმას, არამედ ერთიან π-ელექტრონულ დელოკალიზებულ სისტემას ე.წ. π-ელექტრონულ სექსეტეს. რეზონანსის მეთოდის ფარგლებში ეს ფაქტი აისახება ბენზოლის 5 რეზონანსული სტრუქტურის საშუალებით:



I და II სტრუქტურებს კეკულეს სტრუქტურები, ხოლო III, IV და V-ს დიუარის სტრუქტურები ეწოდებათ.

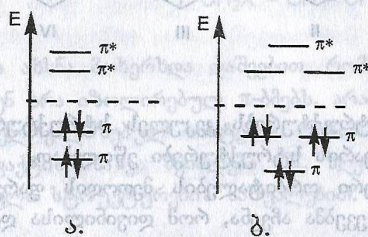
მოლეკულური ორბიტალების მეთოდის ფარგლებში ჩატარებული გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ დივინილისა და ბენზოლის უმდაბლესი შემაკავშირებელი მოლეკულური ორბიტალები აკავშირებენ მოლეკულაში შემავალ ყველა ატომს. ამგვარად, დივინილის შემთხვევაში მიიღება ოთხცენტრიანი შემაკავშირებელი მ(1), ბენზოლის შემთხვევაში — ექვსცენტრიანი. ამ ორბიტალების სქემები მოტანილია მე-10 ნახაზზე.

\* თეორიულ ქიმაში არსებობს არომატულობის დაახლოებით ორი ათეული განმარტება.



ნახ.10. დივინილისა (ა) და ბენზოლის (ბ) უდაბლესი ენერგეტიკული მქონე შემაკავშირებელი მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნის სქემა

მე-11 ნახაზზე ნაჩვენებია  $\pi$  შემაკავშირებელი და  $\pi^*$  გამთიშველი მოლეკულური ორბიტალების ფარდობითი ენერგეტიკული დონეები დივინილისა და ბენზოლის მოლეკულებში:

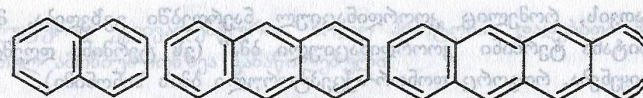


ნახ. 11.  $\pi$  და  $\pi^*$  მ(°)-ს ფარდობითი ენერგეტიკული დონეები ა. დივინილში; ბ. ბენზოლში

აქვე მოგვყავს ჰიუკელის წესი, რომელიც ციკლური ნახშირწყალბადების არომატული ბუნების პროგნოზირების საშუალებას იძლევა.

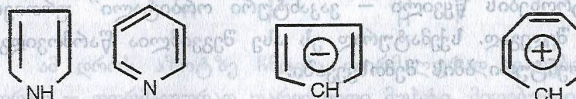
ბრტყელი კონდენსირებული სისტემა არომატულია, თუ ის შეიცავს  $(4n+2)$   $\pi$ -ელექტრონს, სადაც  $n=1,2,3...$

ამ პრინციპიდან გამომდინარე, არომატულია შემდეგი პოლიციკლური ნაერთები:

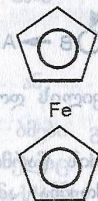


ნაფტალინი ანტრაცენი ტეტრაცენი

დასასრულ, აღვნიშნავთ რომ არსებობს არაბენზოლური არომატული სისტემებიც (ე.ი. მოლეკულები, რომელთა სტრუქტურა არ შეიცავს ექვსწევრიან - ბენზოლის ანალოგიურ - ციკლებს). ასეთ მოლეკულებს მიეკუთვნება ზოგიერთი ჰეტეროციკლური ნაერთი, იონური ტიპის ნაერთები, მეტალოცენები და სხვა; მაგალითად:



პიროლი პირიდინი ციკლოპენტადიენილ-ანიონი ციკლოჰეპტატრიენილ-კათიონი



ფეროცენი

## 2.5. ქიმიური ბმების სპეციფიკური ტიპები

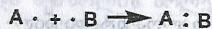
განვიხილოთ ქიმიური ბმის ორი სპეციფიკური ტიპი: დონორ-აქცეპტორული და წყალბადური ბმა.

დონორ-აქცეპტორული ბმის ცნება ქიმიაში შემოტანილია 1893 წელს შვეიცარიელი ქიმიკოსის ალფრედ ვერნერის მიერ, რომელიც კოორდინაციულ (კომპლექსურ) ნაერთთა აღნაგობის პირველი თეორიული მოძღვრების ავტორია. დონორ-აქცეპტორული

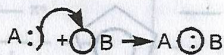
ბმისათვის, რომელიც კოორდინაციულ ნაერთებში გვხვდება, მან შემოიტანა ტერმინი "კოორდინაციული ბმა" (ეს ტერმინი დღემდე გამოიყენება, როგორც დონორ-აქცეპტორული ბმის სინონიმი).

განმარტების მიხედვით, ქიმიურ ბმას, რომელიც ერთ-ერთი ატომის გაუზიარებელი ელექტრონების წყვილის ხარჯზეა დამყარებული, დონორ-აქცეპტორული ეწოდება.

დონორ-აქცეპტორული ბმა კოვალენტური ბმის ისეთი კერძო შემთხვევაა, როდესაც ორ ატომს შორის ქიმიური ბმის წარმოქმნისათვის საჭირო ელექტრონულ წყვილს ერთი ატომი — დონორი გაიღებს. ამგვარად, თუ ჩვეულებრივი კოვალენტური ბმა შეიძლება განვიხილოთ როგორც "ელექტრონი — ელექტრონი" ურთიერთქმედების შედეგი, დონორ-აქცეპტორული ბმა მიიღება "თავისუფალი ელექტრონების წყვილი — ვაკანტური ორბიტალი" ურთიერთქმედების შედეგად. სქემატურად ეს ასე შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ კოვალენტური ბმის შემთხვევაში:

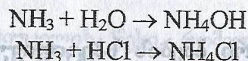


დონორ-აქცეპტორული ბმის შემთხვევაში:



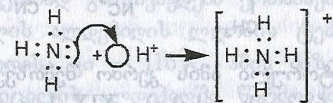
A — ელექტრონული წყვილის დონორია, B — ელექტრონული წყვილის აქცეპტორი.

დონორ-აქცეპტორული ბმის წარმოქმნის კლასიკური მაგალითია ამონიუმის იონის წარმოქმნა ამონიუმის ჰიდროქსიდში და ამონიუმის მარილებში:

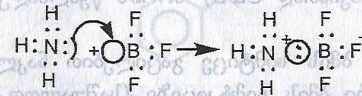


ამ პროცესების მექანიზმი შემდეგნაირად შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ. პროტონს (წყალბადის კათიონს) არ გააჩნია ელექტრონული შრე. პროტონი უნიკალური ქიმიური სისტემაა, იგი "შიშველი" ატომებულია. აზოტს გააჩნია თავისუფალი ელექტრონული წყვილი, რომლის ხარჯზეც ხდება პროტონის ამიაკთან მიერთება და მიიღება ამონიუმის იონი, რომელშიც ოთხივე N-H ბმა აბსო-

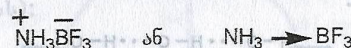
ლუტურად ეკვივალენტურია, ხოლო პროტონის დადებითი მუხტი მთელ ამონიუმ-იონზეა განაწილებული:



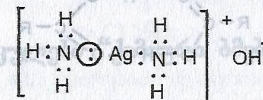
დონორ-აქცეპტორული ბმა წარმოიქმნება ამიაკისა და ბორის ტრიფტორიდის ურთიერთქმედების შედეგად შემდეგი სქემის მიხედვით:



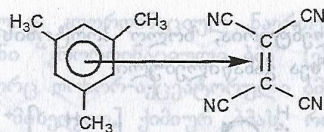
ამ დროს აზოტზე ჩნდება ფორმალურად დადებითი მუხტი, ბორზე — ფორმალურად უარყოფითი მუხტი. მიღებულია, რომ დონორ-აქცეპტორული ბმის შემცველ ნაერთში ფორმალური მუხტი დაიწეროს ასეთი ბმით დაკავშირებული ატომების თავზე, ან ასეთი ბმა გამოისახოს ისრით (ზოგჯერ ამ ტიპის ბმას სემიპოლარულსაც უწოდებენ):



დონორ-აქცეპტორული ბმები გვხვდება ვერცხლის ოქსიდის ამიაკურ წყალხსნარში, რომელიც ორგანულ ქიმიაში გამოიყენება ალდეჰიდების აღმოჩენის რეაქტივად ("ვერცხლის სარკის" რეაქცია). ამ ნაერთს გააჩნია შემდეგი აღნაგობა:



დონორ-აქცეპტორული ბმა მყარდება ე.წ. მუხტის გადატანით წარმოქმნილ კომპლექსებშიც. ამ დროს ადგილი აქვს ელექტრონის გადასვლას დონორის მოლეკულიდან აქცეპტორის მოლეკულაზე. ასეთი სისტემის მაგალითია 1,3,5-ტრიმეთილბენზოლსა და ტეტრა-ციანეთილენს შორის წარმოქმნილი კომპლექსი:

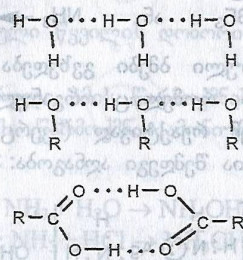


ღონორ-აქცეპტორული ბმის კერძო შემთხვევას წარმოადგენს წყალბადური ბმა, რომლის არსებობა XIX საუკუნის ბოლოს იწინასწარმეტყველა რუსმა ქიმიკოსმა ილინსკიმ.

ღონორ-აქცეპტორული ტიპის სამცენტრიან სუსტ ქიმიურ კავშირს წყალბადსა და ძლიერ ელექტუარყოფით ელემენტებს (O, N, F, უფრო იშვიათად Cl, S) შორის წყალბადური ბმა ეწოდება.

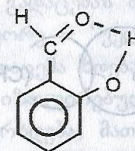
წყალბადური ბმის სიმტკიცე გაცილებით ნაკლებია ჩვეულებრივი კოვალენტური ბმის სიმტკიცეზე (საშუალოდ, კოვალენტური ბმის ენერგიაა 400 კჯ/მოლი, წყალბადური ბმის ენერგია - 13-42 კჯ/მოლ). წყალბადური ბმა ორი სახისაა: მოლეკულათშორისი და შიგამოლეკულური.

მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმა იწვევს მოლეკულების ასოციაციას. მისი საშუალებით ერთმანეთთან დაკავშირებულია წყლის, სპირტის, კარბონმჟავების და მთელი რიგი სხვა ნაერთების მოლეკულები:

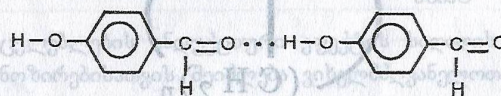


აქვე აღვნიშნავთ, რომ ჭიანჭველმჟავას მოლეკულები ორი წყალბადური ბმის ხარჯზე წარმოქმნიან ისეთ მტკიცე ღიმერს, რომელიც ორთქლის მდგომარეობაშიც კი არ დისოცირდება მონომერებად.

შევადაროთ ერთმანეთს ორი ნაერთი: *o*-ოქსიბენზალდეჰიდი (სალიცილის ალდეჰიდი) და *p*-ოქსიბენზალდეჰიდი. მათი ფიზიკური თვისებები მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან, ასე, მაგალითად, სალიცილის ალდეჰიდის ლღობის ტემპერატურაა 1,6°C, *p*-ოქსიბენზალდეჰიდისა კი - 116°C. ამის მიზეზი იმაში მდგომარეობს, რომ სალიცილის ალდეჰიდში წარმოიქმნება შიგამოლეკულური წყალბადური ბმა:



ეს შეუძლებელს ხდის ამ ნაერთის მოლეკულების ასოციაციას მათ შორის წარმოქმნილი წყალბადური ბმის ხარჯზე. *p*-ოქსიბენზალდეჰიდის შემთხვევაში საპირისპირო სურათი გვაქვს: ალდეჰიდური და ჰიდროქსილის ჯგუფები იმყოფებიან ერთმანეთის მიმართ პარამდგომარეობაში და მათ შორის სივრცული დაშორების გამო შიგამოლეკულური ბმა ვერ დამყარდება; ამ შემთხვევაში ალგილი აქვს მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმის წარმოქმნას (ე.ი. მოლეკულების ასოციაციას):



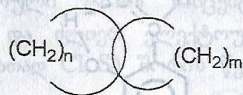
რაც აპირობებს *p*-ოქსიბენზალდეჰიდის ლღობის მაღალ ტემპერატურას.

## 2.6. მოლეკულები "ქიმიური ბმების გარეშე"

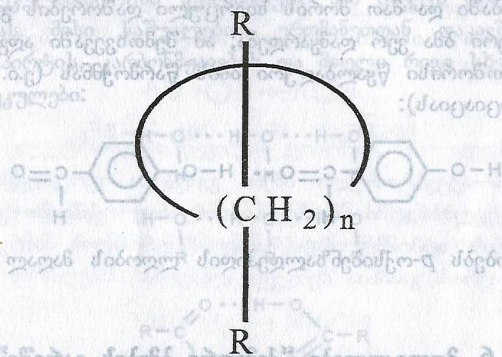
ბოლო წლებში სინთეტიკოსებმა მიიღეს ისეთი არაჩვეულებრივი ქიმიური სისტემები, რომლებშიც მოლეკულების ცალკეული ფრაგმენტები ქიმიური ბმებით (კლასიკური გაგებით) არაა ერთმანეთთან შეკავშირებული. ასეთი მოლეკულები შედგება მექანიკურად დაკავშირებული ორი ან მეტი ფრაგმენტისაგან და მათ ქიმიკოსებ-

მა პირობითად უწოდეს “მოლეკულები ქიმიური ბმების გარეშე”. საინტერესოა, რომ ასეთი სტრუქტურები აღმოჩენილია ზოგიერთ რთულ ორგანულ ნაერთში.

აღნიშნული ტიპის ორგანულ მოლეკულებს მიეკუთვნება კატენანები და როტაქსანები. კატენანების\* (ლათ. catena – ჯაჭვი) მოლეკულა შედგება ორი ან მეტი მაკროციკლისაგან, რომლებიც ერთმანეთშია გაყრილი, მაგალითად:



როტაქსანების (ლათ. rota – ბორბალი, axis – ღერძი) მოლეკულის მაკროციკლში გაყრილია ღია ჯაჭვიანი ნაერთი, რომელიც თავსა და ბოლოში დიდი ზომის ჯგუფებს შეიცავს. ისინი ციკლს ხელს უშლიან ღერძიდან “ჩამოცურებას”:



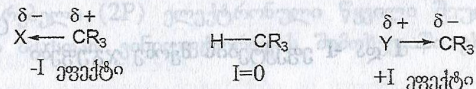
\* კატენანების სინთეზი პირველად განხორციელდა 1964 წელს გ. შილისა და ა. ლუტრაჰუის მიერ.

### 3. ჩამნაცვლების ეფექტები

#### 3.1. ინდუქციური ეფექტი

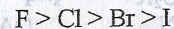
ინდუქციური ეფექტის ცნების ქვეშ, თანამედროვე თეორიულ წარმოდგენებით, ერთიანდება ორი განსხვავებული ბუნების ეფექტი: ერთი უშუალოდ “ინდუქციური ეფექტი”, რომელიც გულისხმობს ჩამნაცვლების გავლენის გადაცემას ბმების მიმდევრობითი პოლარიზაციის საშუალებით; მეორე – “ველის ეფექტი”. ამ დროს ჩამნაცვლების გავლენის გადაცემა ხდება სივრცითად. რადგან დღეისათვის, ამ ორი ეფექტის იზოლირებული სახით შესწავლა უძრავლეს შემთხვევაში ვერ ხერხდება, მათ აერთიანებენ “ინდუქციური ეფექტის” სახელწოდებით.

ინდუქციური ეფექტის სტანდარტად მიჩნეულია ნახშირწყალბადები, სადაც C-H ბმის ინდუქციური ეფექტი (და შესაბამისად, დიპოლური მომენტი) ნულის ტოლადაა მიჩნეული. ინდუქციური ეფექტის ნიშნად (ინგოლდის მიხედვით) მიჩნეულია ჩამნაცვლებზე გაჩენილი ნაწილობრივი მუხტის ნიშანი:

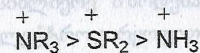


ჩამნაცვლებლების ინდუქციური ეფექტის სიდიდის თვისობრივად პროგნოზირებისათვის შეიძლება ვიხელმძღვანელოთ რამოდენიმე პრინციპით:

1. -I ეფექტის სიძლიერე იზრდება შესაბამისი ჰეტეროატომის ელექტროუარყოფითობის ზრდის სიმბატურად:

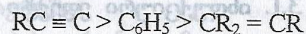


2. -I ეფექტი განსაკუთრებით ძლიერია იმ ჩამნაცვლებლების შემთხვევაში, რომელთაც დადებითი მუხტი გააჩნიათ:



\* სინამდვილეში, C-H ბმის დიპოლური მომენტი  $\mu_{C-H} = 0,4D$

3. უჯერ ნახშირწყალბადთა რადიკალებში -I ეფექტის სიძლიერე უჯერობის ხარისხის პროპორციულია:



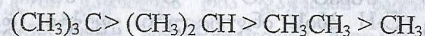
4. +I ეფექტის სიძლიერე იკლებს შესაბამისი ჰეტეროატომის ელექტროუარყოფითობის ზრდის პარალელურად:



5. +I ეფექტი განსაკუთრებით ძლიერია იმ ჩამნაცვლებლების შემთხვევაში, რომელთაც უარყოფითი მუხტი გააჩნიათ:



6. ნაჯერი ნახშირწყალბადების რადიკალების +I ეფექტი მცირდება შემდეგი კანონზომიერებებით:



მე-4 ცხრილში მოყვანილია დადებითი და უარყოფითი ინდუქციური ეფექტების მქონე ჯგუფები.

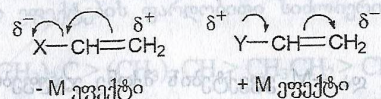
ცხრილი 4  
+ I და -I ეფექტების მქონე ჯგუფები

+ I	-I
O <sup>-</sup>	NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>
COO <sup>-</sup>	SR <sub>2</sub> <sup>+</sup>
CR <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
CHR <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub> R	SO <sub>2</sub> R
CH <sub>3</sub>	CN
	SO <sub>2</sub> Ar
	COOH
	F
	Cl
	Br
	I
	OAr
	COOR
	OR
	COR
	SH
	SR
	OH
	C=CR
	CH=CH <sub>2</sub>

### 3.2. შეუღლების ეფექტები

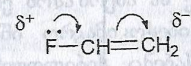
შეუღლების (მეზომერული, რეზონანსის) ეფექტი განპირობებულია ჯერადი ბმების შემცველ მოლეკულაში ჩამნაცვლებლის გავლენით π-ბმის ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილებით.

შეუღლების ეფექტის ნიშანი განისაზღვრება ჩამნაცვლებელზე გაჩენილი პირობითი მუხტის ნიშნით. π-ელექტრონული სიმკვრივის თავისკენ გადამწევ ჯგუფებს ახასიათებთ -M ეფექტი, ხოლო თავისგან გადამწევთ +M ეფექტი:



ამგვარად, -M ეფექტი ახასიათებს π-ელექტრონების აქცეპტორულ ჯგუფებს, ხოლო +M ეფექტი - π-ელექტრონების დონორულ ჯგუფებს.

ასე, მაგალითად, ფტორს ახასიათებს +M ეფექტი, რადგან მისი გაუზიარებელი (2P) ელექტრონული წყვილი შეუღლებაში შედის უჯერ ბმასთან. ვინილფტორიდის შემთხვევაში ეს ასე გამოიხატება:

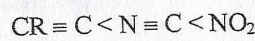


ან რეზონანსის თეორიის სიმბოლიკის მიხედვით:

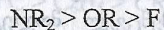


ჩამნაცვლებლის რეზონანსული ეფექტის სიდიდის პროგნოზირებისათვის შეიძლება ვიხელმძღვანელოთ შემდეგი პრინციპებით:

1. -M ეფექტის სიძლიერე იზრდება ჩამნაცვლებლებში შემავალი ჰეტეროატომის ელექტროუარყოფითობის ზრდის პარალელურად:



2. +M ეფექტის სიძლიერე მცირდება ჩამნაცვლებლებში შემავალი ჰეტეროატომის ელექტროუარყოფითობის ზრდის პარალელურად:



ამ კანონზომიერებიდან გამონაკლისს წარმოადგენს ჰალოგენები, სადაც ყველაზე დიდი +M ეფექტი გააჩნია ფტორს, ყველაზე მცირე კი - იოდს.

მე-5 ცხრილში მოყვანილია დადებითი და უარყოფითი მეზომერული (შეუღლების) ეფექტების მქონე ჯგუფები:

ცხრილი 5

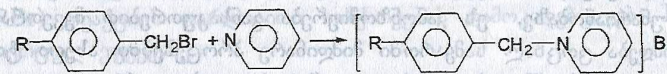
+M და -M ეფექტების მქონე ჯგუფები

+M		-M	
O-	SR	NO <sub>2</sub>	CHO
S-	SH	CN	COR
NR <sub>2</sub>	Br	COOH	SO <sub>2</sub> R
NHR	I	COOR	SO <sub>2</sub> OR
NH <sub>2</sub>	Cl	CONH <sub>2</sub>	NO
NHCOR	F	CONHR	Ar
OR	R		
OH	Ar		
OCOR			

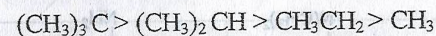
აქვე აღვნიშნავთ, რომ როდესაც ინდუქციური და შეუღლების ეფექტები საპირისპირო მიმართულებით მოქმედებენ, ყოველთვის დომინირებს შეუღლების ეფექტის გავლენა. ასე, მაგალითად, ჰიდროქსილის ჯგუფი არომატულ ბირთვში ჩანაცვლების რეაქციებში პირველი რიგის (ორთო-, პარა-) ორიენტანტს წარმოადგენს (იხ. 5.2), რადგან ამ შემთხვევაში OH ჯგუფის -I ეფექტს "სჯაბნის" მისი +M ეფექტი.

### 3.3. ზეშეუღლების ეფექტი

1935 წელს ჯ. ბეკერისა და ვ. ნატანის მიერ ჩანაცვლებული ბრომბენზილების პირიდინთან კვატერნიზაციის რეაქციების



შესწავლისას აღმოჩენილ იქნა, რომ ალკილის ჯგუფების დადებითი ინდუქციური ეფექტების ფარდობითი სიძლიერის მწკრივი:



ამ პროცესისათვის საპირისპიროდ იცვლება.

შემდგომმა კვლევებმა აჩვენა, რომ აღნიშნულ კანონზომიერებას ადგილი აქვს მაშინ, როდესაც ეს ჯგუფები შეკავშირებულია ჯერადი ბმის შემცველ ფრაგმენტთან ან ბენზოლის ბირთვთან. ამგვარად, მეთილის ჯგუფი "იქცევა" როგორც ფსევდოუჯერი + M ეფექტის მქონე სისტემა. ამ მოვლენას მალიკენმა ზეშეუღლება (ჰიპერკონიუგაცია) უწოდა.

არსებობს რამდენიმე მოსაზრება ამ ეფექტის ბუნებაზე, მაგრამ რადგან ბოლო პერიოდში ორგანიკოსები სულ უფრო და უფრო ნაკლებად იყენებენ ზეშეუღლების ცნებას, ჩვენ მათ არ განვიხილავთ.

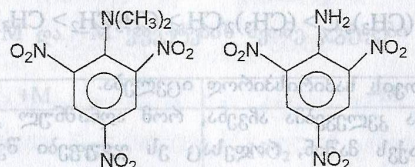
დასასრულ, აღვნიშნავთ, რომ ნესმიანოვმა და კაბაჩნიკმა გამოავლინეს შეუღლების შემდეგი 6 ტიპი:



### 3.4. სივრცული ეფექტი

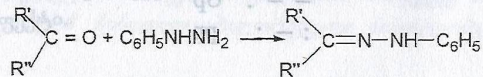
მოლეკულის გეომეტრიული სპეციფიკა — მისი ცალკეული ფრაგმენტების ზომები — მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს როგორც იზოლირებული მოლეკულის ამა თუ იმ თვისებაზე, ასევე რეაქციის უნარიანობაზე. ეს კანონზომიერება განსაკუთრებით მკვეთრად ვლინდება ცოცხალ სამყაროში მიმდინარე პროცესებში. ასეთი ტიპის გავლენას ეწოდება სივრცული (სტერიული) ეფექტი.

ასე, მაგალითად, 2,4,6-ტრინიტრო-N,N-დიმეთილანილინი და-ახლოებით 40000-ჯერ ძლიერი ფუძეა, ვიდრე 2,4,6-ტრინიტროანილინი:



ეს ფაქტი იმით აიხსნება, რომ დიდი ზომის მქონე ორი მეთილის ჯგუფი სივრცულად მოქმედებს ორ მეზობელ (ასევე დიდი ზომის მქონე) ნიტროჯგუფთან; ამის შედეგად N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ფრაგმენტი აღარ არის ბენზოლის ბირთვის კოპლანარული (გამოდის ბენზოლის ბირთვის სიბრტყიდან), რაც, თავის მხრივ, გამოიწვევს აზოტის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შეუღლებას ბენზოლის ელექტრონულ სექსტეტთან. ამგვარად, თავისუფალი ელექტრონული წყვილი ლოკალიზებულია აზოტის ატომზე, რაც მკვეთრად ზრდის 2,4,6-ტრინიტრო-N,N-დიმეთილანილინის ფუძე თვისებებს.

განვიხილოთ ოქსონაერთების რეაქცია ფენილჰიდრაზინთან. აღმოჩნდა, რომ კარბონილის ჯგუფთან შეკავშირებული რადიკალეების მოცულობის ზრდა მკვეთრად აქვეითებს პროცესის სიჩქარეს:



კერძოდ, თუ მეთილ-მესამბუტილკეტონისათვის რეაქციის ფარდობით სიჩქარეს 1-ის ტოლად მივიჩნევთ, დიმესამ. ბუტილკეტონისათვის იგი 0,001-ის, ხოლო აცეტალდეჰიდისათვის 200-ის ტოლი აღმოჩნდება.

მე-ნ ცხრილში მოტანილია ეთანოლის ალკილბრომიდთან (RBr) რეაქციის ფარდობითი სიჩქარეების დამოკიდებულება R-ის სივრცულ ეფექტზე:

ცხრილი 6

ეთანოლთან RBr-ის რეაქციის ფარდობითი სიჩქარეები

R	ფარდობითი სიჩქარე
CH <sub>3</sub>	17,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0,28
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	0,030
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	4,2 · 10 <sup>-6</sup>

### 3.5. კორელაციური განტოლებები და ჩამნაცვლების ეფექტები

კორელაციური ანალიზი წარმოადგენს თანამედროვე თეორიული ორგანული ქიმიის ერთ-ერთ ვრცელ და მნიშვნელოვან განხრას, რომლის საზღვრებში გადაჭრილია მოლეკულების აღნაგობასთან და მათ გარდაქმნებთან დაკავშირებული არაერთი მნიშვნელოვანი პრობლემა.

კორელაციური ანალიზის საფუძველზე შემუშავებულია ჩამნაცვლების ეფექტების რაოდენობრივი კონცეფციებიც. ასე, მაგალითად, ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს კორელაციურ განტოლებაში — ჰამეტის განტოლებაში:

$$\lg k_R/k = \rho \sigma$$

ოპარამეტრი აღწერს  $R$  ჩანაცვლების ჯამურ ეფექტს რეაქციის სიჩქარეზე (ან ქიმიურ წონასწორობაზე) და მას ჩანაცვლების მუდმივა ეწოდება.  $\rho$ -ს სარეაქციო მუდმივა ეწოდება,  $k_R$  და  $k$  წარმოადგენს  $R$  ჩანაცვლებული და ჩაუნაცვლებელი ნეარტების მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციის სიჩქარის მუდმივებს (ან ქიმიური წონასწორობის მუდმივებს).

ტაფტის ოთხპარამეტრიანი განტოლება საშუალებას იძლევა ჩანაცვლების ოთხივე ტიპის მუდმივა იზოლირებული სახით იქნას ფიქსირებული:

$$\lg k_R/k = \delta E_s + \rho^* \sigma^* + \psi + \Delta n_h$$

ტოლობის მარჯვენა ნაწილში პირველი შესაკრები ( $\delta E_s$ ) აღწერს ჩანაცვლების სივრცით ეფექტს, მეორე ( $\rho^* \sigma^*$ ) – ინდუქციურ ეფექტს, მესამე ( $\psi$ ) – შეუღლების ეფექტს და მეოთხე ( $\Delta n_h$ ) – ზეშეუღლების ეფექტს.

დაბოლოს, აღვნიშნავთ, რომ დღეისათვის არსებობს დაახლოებით ექვსი ათეული კორელაციური განტოლება. ამასთანავე, ზოგიერთი მათგანი ალგებრული ქიმიის წარმოდგენების საფუძველზეა აგებული.

#### 4. ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის საკვანძო საკითხები

##### 4.1. რეაქციათა კლასიფიკაცია

ორგანულ ქიმიაში რეაქციათა კლასიფიკაციას ახდენენ სხვადასხვა ამოსავალი პრინციპის საფუძველზე. თუ კლასიფიკაციის კრიტერიუმად შევარჩევთ რეაგენტებისა და რეაქციის პროდუქტების რიცხვს, გამოიკვეთება ქიმიური გარდაქმნის ოთხი ტიპი:

1. ჩანაცვლების რეაქციები;
2. მოხლეჩვის (ელიმინირების) რეაქციები;
3. მიერთების რეაქციები;
4. გადაჯგუფების რეაქციები.

თუ საფუძველად მივიჩნევთ მორეაგირე ნაწილაკების ბუნებას, რეაქციები დაიყოფა სამ ტიპად:

1. რადიკალური (ჰომოლიტური) რეაქციები;
2. იონური (ჰეტეროლიტური) რეაქციები;
3. ჰერიციკლური (მოლეკულური) რეაქციები.

როგორც წესი, ორგანული რეაქციები შედგება რამდენიმე – სხვადასხვა სიჩქარით მიმდინარე – სტადიისაგან. რეაქციის სიჩქარის განმსაზღვრელ სტადიაში (ყველაზე ნელ სტადიაში), მონაწილე მოლეკულების რაოდენობის მიხედვით, არჩევენ:

1. მონომოლეკულურ რეაქციებს;
2. ბიმოლეკულურ რეაქციებს;
3. ტრიმოლეკულურ რეაქციებს.

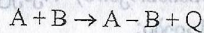
უნდა ითქვას, რომ კონკრეტული ქიმიური რეაქცია ხშირად ეთანადება სამივე კლასიფიკაციას. ასე, მაგალითად, არსებობს მონომოლეკულური ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები, ბიმოლეკულური ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები და სხვა.

აქვე აღვნიშნავთ, რომ თანამედროვე თეორიულ ორგანულ ქიმიაში არსებობს რეაქციათა სხვა პრინციპებზე აგებული კლასიფიკაციებიც.

## 4.2. რეაქციათა თერმოდინამიკური და კინეტიკური მახასიათებლები

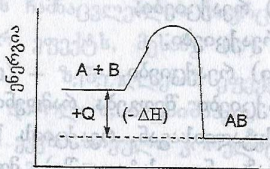
რეაქციათა ფუნდამენტური თერმოდინამიკური მახასიათებელია მისი თანმხლები სითბური Q ეფექტი (პროცესის ენთალპია\*  $\Delta H$ ). სითბური ეფექტის მიხედვით რეაქციებს ყოფენ ეგზოთერმულ პროცესებად, რომლებსაც თან ახლავს სითბოს გამოყოფა და ენდოთერმულ პროცესებად – სითბოს შთანთქმით მიმდინარე რეაქციებად.

უმარტივეს ეგზოთერმულ პროცესს წარმოადგენს ატომებისა-გან მოლეკულის წარმოქმნა:



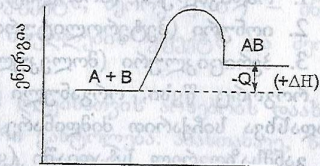
მოლეკულის დაშლა ატომებად ენდოთერმული პროცესი იქნება.

მე-12 და მე-13 ნახაზებზე მოცემულია ეგზოთერმული და ენდოთერმული რეაქციების დიაგრამები:



რეაქციის კოორდინატა

ნახ.12. ეგზოთერმული რეაქციის დიაგრამა



რეაქციის კოორდინატა

ნახ.13. ენდოთერმული რეაქციის დიაგრამა

ზოგჯერ ეყრდნობიან მიახლოებით დაშვებას, რომ ძლიერ ეგზოთერმული რეაქციები უმრავლეს შემთხვევაში მიმდინარეობს, ხოლო ძლიერ ენდოთერმული – არ მიმდინარეობს. ცხადია, პროცესის წარმართვის ზუსტ თერმოდინამიკურ კრიტერიუმს წარმოადგენს არა მისი სითბური ეფექტი (ენთალპია), არამედ ჯიბისის პოტენციალის (რეაქციის თავისუფალი ენერჯიის) ნიშანი:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

\* ენთალპიის ( $\Delta H$ ) და სითბური ეფექტის (Q) ნიშნები ურთიერთსაპირისპიროა. ეგზოთერმული რეაქციებისათვის  $\Delta H$  უარყოფითია, ხოლო ენდოთერმულიათვის – დადებითი.

თავისთავად (სპონტანურად) მიმდინარეობენ მხოლოდ ის პროცესები, რომელთათვისაც  $\Delta G < 0$ . მე-7 ცხრილში მოცემულია ქიმიური პროცესების სპონტანურობის კრიტერიუმი.

ცხრილი 7

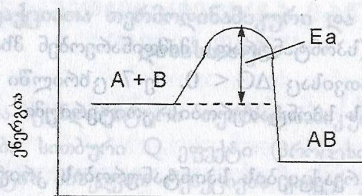
ქიმიური რეაქციების სპონტანურობის კრიტერიუმი

$\Delta H$ -ის ნიშანი	$\Delta S$ -ის ნიშანი	$\Delta G$ -ის ნიშანი	რეაქციის სპონტანურობა
-	+	-	რეაქცია ნებისმიერ ტემპერატურაზე სპონტანურია
+	-	+	რეაქცია არც ერთ ტემპერატურაზე არაა სპონტანური
-	-	- დაბალ ტემპერატურაზე + მაღალ ტემპერატურაზე*	რეაქცია სპონტანურია დაბალ ტემპერატურაზე და არაა სპონტანური მაღალ ტემპერატურაზე
+	+	- დაბალ ტემპერატურაზე + მაღალ ტემპერატურაზე**	რეაქცია არაა სპონტანური დაბალ ტემპერატურაზე და სპონტანურია მაღალ ტემპერატურაზე

რეაქციის ფუნდამენტურ კინეტიკურ მახასიათებელს წარმოადგენს მისი აქტივაციის ენერჯია. აქტივაციის ენერჯია წარმოადგენს იმ მინიმალურ ენერჯიას, რომელიც უნდა გააჩნდეთ შეჯახებულ მოლეკულებს, რათა ეს შეჯახება რეაქციით დასრულდეს (ნაკლები ენერჯიით შეჯახებული მოლეკულები უცვლელად “გაიფანტებიან” სხვადასხვა მიმართულებით). მე-14 ნახაზზე მოცემულია აქტივაციის ენერჯიის “გეომეტრიული” არსი:

\* იგულისხმება ისეთი ტემპერატურები, რომელთა ნამრავლი  $\Delta S$ -ზე (T $\Delta S$ ) მოდულით მეტია  $\Delta H$ -ზე; ამგვარად ჯამი (ანუ  $\Delta G$ ) დადებითი იქნება და პროცესი ვერ წარიმართება.

\*\* იგულისხმება ისეთი ტემპერატურები, რომელთა ნამრავლი  $\Delta S$ -ზე (T $\Delta S$ ) მოდულით ნაკლებია  $\Delta H$ -ზე; ამგვარად ჯამი (ანუ  $\Delta G$ ) დადებითი იქნება და პროცესი ვერ წარიმართება.



რეაქციის კოორდინატა

ნახ.14. რეაქციის აქტივაციის ენერგია

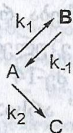
ენერგეტიკული ბარიერის წვერო (მაქსიმუმი) შეესაბამება გარკვეულ უძღვრად სტრუქტურას, რომელსაც აქტივირებული კომპლექსი ანუ გარდამავალი მდგომარეობა ეწოდება.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივა  $k$  (სიჩქარე რეაგენტების ერთეულ-ლოვანი კონცენტრაციების დროს) დაკავშირებულია აქტივაციის ენერგიასთან არენიუსის განტოლებით:

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

როგორც ამ ფორმულის ანალიზი გვიჩვენებს, რაც მეტია პროცესის აქტივაციის ენერგია, მით ნაკლებია მისი სიჩქარე და პირიქით.

დაბოლოს, შევეხთ რეაქციათა თერმოდინამიკური და კინეტიკური კონტროლის პრობლემას. განვიხილოთ სქემატური პროცესი:



ე.ი. A შექცევადად გარდაიქმნება B-დ და შეუქცევადად გადადის C-ში. დავუშვათ, რომ ამ სისტემისათვის

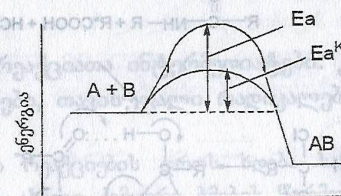
$$k_1 > k_{-1} > k_2$$

ამასთან, C უფრო სტაბილურია (ენერგეტიკულად მომგებიანია) ვიდრე B.

თუ რეაქციას შევწყვეტთ შედარებით მოკლე დროის ინტერვალში, მისი ძირითადი პროდუქტი იქნება B (გავიხსენოთ,  $k_1 > k_2$ ). ასეთ შემთხვევაში ამბობენ, რომ ადგილი აქვს რეაქციის კინეტიკურ კონტროლს. და პირიქით, თუ პროცესს ხანგრძლივი დროის მანძილზე ჩავატარებთ, რეაქციის ძირითადი პროდუქტი იქნება უფრო სტაბილური C. ასეთ შემთხვევაში ამბობენ, რომ ადგილი აქვს რეაქციის თერმოდინამიკურ კონტროლს.

### 4.3. კატალიზის “ენერგეტიკული” არსი

წინა პარაგრაფში განხილული აქტივაციის ენერგიის ცნების პოზიციიდან გავაანალიზოთ დადებითი კატალიზის, ასე ვთქვათ, “ენერგეტიკული” არსი. კატალიზი დადებითია, თუ მას ახლავს კატალიზირებული რეაქციის სიჩქარის ზრდა. როგორც ვნახეთ, რეაქციის სიჩქარის ზრდა ნიშნავს მისი შესაბამისი აქტივაციის ენერგიის შემცირებას. ამგვარად, შეიძლება ითქვას, რომ დადებითი კატალიზის დროს მცირდება პროცესის აქტივაციის ენერგია  $E_a^k < E_a$ , რაც სქემატურად მოცემულია მე-15 ნახაზზე.



რეაქციის კოორდინატა

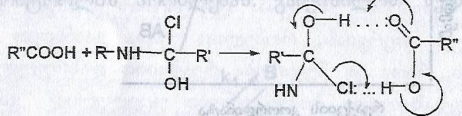
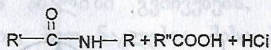
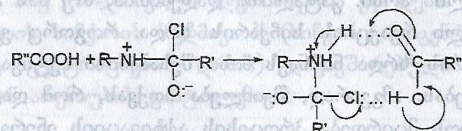
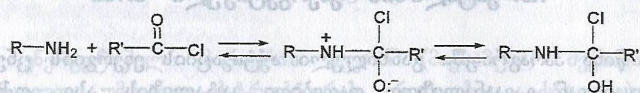
ნახ.15. დადებითი კატალიზის სქემა

ზემო მსჯელობიდან გამომდინარე ლოგიკურია ჩავთვალოთ, რომ უარყოფითი კატალიზატორი (ინჰიბიტორი) ამაღლებს პროცესის ენერგეტიკულ ბარიერს.

#### 4.4 პოლიფუნქციური კატალიზი

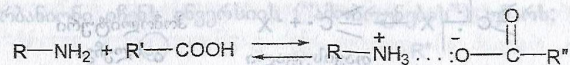
პოლიფუნქციური კატალიზატორი შეიცავს რამდენიმე რეაქციულ ცენტრს, რომლებიც სინქრონულად ან საფეხურებრივად ურთიერთმოქმედებენ სუბსტრატის რეაქციულ ცენტრებთან.

პოლიფუნქციური კატალიზის მაგალითია მჟავათა ანჰიდრიდებით ან ჰალოგენანჰიდრიდებით ამინების აცილირების დაჩქარება კარბონმჟავებით:



ასეთი კატალიზი ხორციელდება ინერტულ აპროტონულ გამხსნელებში, მაგალითად, ბენზოლში. კარბონმჟავა ერთდროულად წარმოადგენს როგორც მჟავა, ისე ფუძე კატალიზატორს, ხოლო რეაქცია მიმდინარეობს ციკლური სინქრონული მექანიზმით.

თუ  $R^1COOH$  საკმარისად ძლიერი მჟავაა, მაშინ ხდება პროტონის გადატანა ამინის აზოტზე (მარილის წარმოქმნა):



მჟავას საკმაოდ დიდი კონცენტრაციის შემთხვევაში ადგილი აქვს რეაქციის ინჰიბირებას, რადგან ამინის პროტონირების წონასწორობა გადახრილია მარჯვნივ. ეს იწვევს ამინის ინაქტივაციას მისი ნუკლეოფილური თვისებების დაკარგვის გამო.

კარბონმჟავათა მსგავსად აცილირების რეაქციის კატალიზატორს წარმოადგენს მჟავათა ანიონებიც.

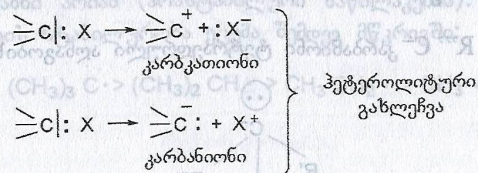
აცილირებისათვის კარბონმჟავათა ანჰიდრიდის გამოყენების შემთხვევაში ადგილი აქვს ავტოკატალიზს, რადგან რეაქციის მსვლელობისას წარმოიქმნება კატალიზურად აქტიური კარბონმჟავა:

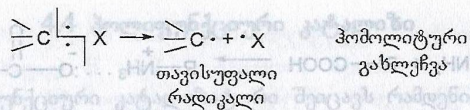


ერთ მოლეკულაში კატალიზურად აქტიური ფუძე (ნუკლეოფილური) და მჟავური ცენტრების არსებობა წარმოადგენს ფერმენტის, როგორც ფუძე-მჟავური კატალიზატორის, მოდელს.

#### 4.5. რეაქციათა ინტერმედიატები: კარბკათიონები, კარბანიონები, თავისუფალი რადიკალები, იონ-რადიკალები

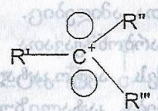
ქიმიური რეაქციების დროს ხდება საწყისი ქიმიური ბმების გახლეჩა და ახალი ქიმიური ბმების წარმოქმნა. ორგანული რეაქციების მიმდინარეობისას შესაძლებელია ბმის ჰეტეროლიტურად (“ასიმეტრიულად”) და ჰომოლიტურად (“სიმეტრიულად”) გახლეჩვა. ქვემოთ მოყვანილია C-X ქიმიური ბმის გახლეჩვის სქემა:



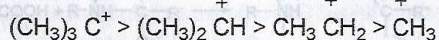


**კარბკათიონები**

R' R'' R''' C<sup>+</sup> კარბკათიონი ბრტყელი აღნაგობისაა (კოპლანარულია) და გააჩნია ვაკანტური 2p ორბიტალი:

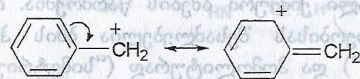


ალკილური კარბკათიონების სტაბილურობა მცირდება შემდეგ მწკრივში:



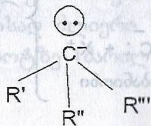
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> C<sup>+</sup> კარბკათიონი ამ მწკრივში ყველაზე სტაბილურია სამი CH<sub>3</sub> ჯგუფის +I ეფექტის გავლენით, რომლებიც ასლენენ დადებითი მუხტის ნაწილობრივ კომპენსაციას.

გაცილებით უფრო სტაბილურია ალილისა და ბენზილის კარბკათიონები, რადგან აქ ადგილი აქვს დადებითი მუხტის მნიშვნელოვან კომპენსაციას მეზობელი π-ორბიტალებით:

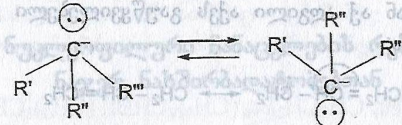


**კარბანიონები**

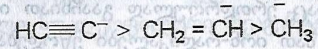
R' R'' R''' C<sup>-</sup> კარბანიონი ტეტრაედრული აღნაგობისაა:



კარბანიონი იწენს ინვერსიის ("ამობრუნების") უნარს:

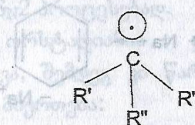


კარბანიონის სტაბილურობა იმაზეა დამოკიდებული, თუ როგორი ტიპის ჰიბრიდულ ორბიტალზეა მოთავსებული მისი ელექტრონული წყვილი. რაც უფრო მეტია ჰიბრიდულ ორბიტალში s ორბიტალის წვლილი, მით უფრო სტაბილურია კარბანიონი. ამგვარად, კარბანიონების სტაბილურობა მცირდება მწკრივში:

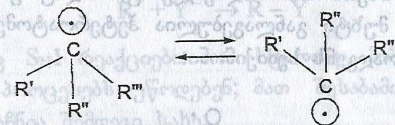


**თავისუფალი რადიკალები**

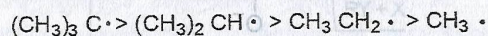
R' R'' R''' C· თავისუფალი რადიკალი პირამიდული სტრუქტურისაა:



კარბანიონის მსგავსად, მასაც გააჩნია ინვერსიის უნარი:



უმრავლეს შემთხვევაში თავისუფალი რადიკალები ძალზე რეაქციისუნარიანნი არიან (არასტაბილური ნაწილაკებია). ალკილური რადიკალების სტაბილურობა ეცემა შემდეგ მწკრივში:



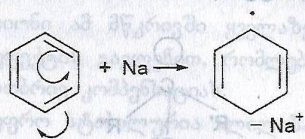
შედარებით უფრო სტაბილურია ალილისა და ბენზილის რადიკალები, რადგან აქ ადგილი აქვს გაუწყვილებელი ელექტრონის დელოკალიზაციას;



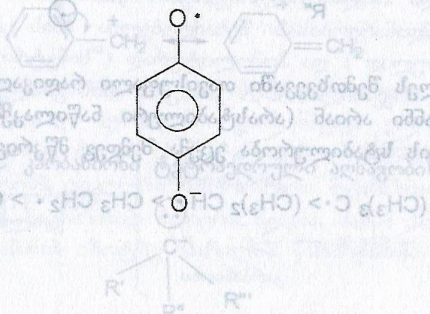
### იონ-რადიკალები

ზოგჯერ რეაქციათა ინტერმედიატებს წარმოადგენენ ისეთი სისტემები, რომელთაც ერთდროულად გააჩნიათ იონური და რადიკალური ბუნება და მათ იონ-რადიკალები ეწოდებათ.

ასე, მაგალითად, ტუტე ლითონებით აღდგენისას ხშირად შუალედური პროდუქტების სახით წარმოიქმნება იონ-რადიკალები:



არსებობენ ისეთი იონ-რადიკალებიც, სადაც გაუწყვილებელი ელექტრონი და მუხტი განლაგებულია ჰეტეროატომებზე, რის მაგალითსაც წარმოადგენს სემიქინონი:



## 5. ჩანაცვლების რეაქციები

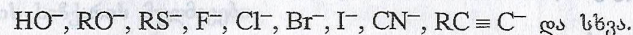
### 5.1. ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები

#### ნაჯერ ნახშირბადატომებთან

ნუკლეოფილური ჩანაცვლების პროცესები დამახასიათებელია ნაჯერი ნაერთებისათვის. ეს რეაქციები მიმდინარეობს შემდეგი ზოგადი სქემით:

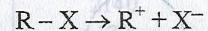


ზოგადად Y ნუკლეოფილი შეიძლება იყოს როგორც ნეიტრალური მოლეკულა, ისევე ანიონი. ქვემოთ ჩამოთვლილია შედარებით გავრცელებული ნუკლეოფილური რეაგენტები:

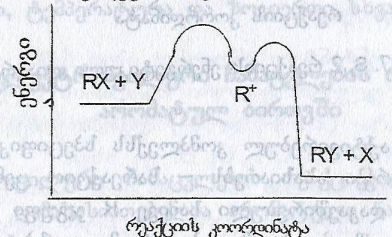


ნუკლეოფილური ჩანაცვლების  $\text{S}_{\text{N}}$  რეაქციები (Substitution Nucleophilic) იყოფა ორ მთავარ კლასად: მონომოლეკულურ  $\text{S}_{\text{N}}1$  და ბიმოლეკულურ  $\text{S}_{\text{N}}2$  პროცესებად.

$\text{S}_{\text{N}}1$  რეაქციები ორსტადიანია – ჯერ ხდება  $\text{R}-\text{X}$  ბმის ჰეტეროლიტური გახლეჩვა, შემდეგ კი წარმოქმნილი  $\text{R}^+$  კარბკათიონის Y ნუკლეოფილთან მიერთება:



რადგანაც  $\text{S}_{\text{N}}1$  რეაქციები ორ სტადიად მიმდინარეობს, მათ ასინქრონულ პროცესებს უწოდებენ; მათ შესაბამის ენერგეტიკულ დიაგრამას გააჩნია შემდეგი სახე:



ნახ. 16.  $\text{S}_{\text{N}}1$  რეაქციის ენერგეტიკული დიაგრამა

$S_N1$  რეაქციებზე გავლენას რამდენიმე ფაქტორი ახდენს, მაგ-  
რამ მათ შორის უმნიშვნელოვანესია R რადიკალის სტრუქტურა.  
ასე, მაგალითად, ქვემოთ მოყვანილი ალკილბრომიდებიდან:

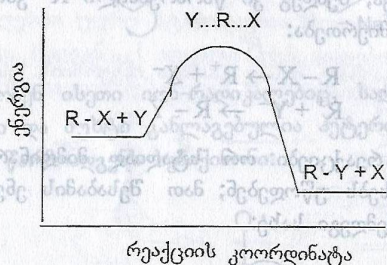


$S_N1$  მექანიზმით ჰიდროლიზდება  $(CH_3)_3CBr$  და ნაწილობრივ  
 $(CH_3)_2CHBr$ , რაც გამოწვეულია ამ დროს წარმოქმნილი  $(CH_3)_3C^+$   
და  $(CH_3)_2C^+H$  კარბკათიონების შედარებით ამაღლებული სტაბილუ-  
რობით.

ბიომლეკულური ნუკლეოფილური ჩანაცვლების  $S_N2$  რეაქციე-  
ბი ერთსტადიანია – ამ დროს ერთდროულად ხდება R-X ბმის  
გასლევვა და R-Y ბმის წარმოქმნა:

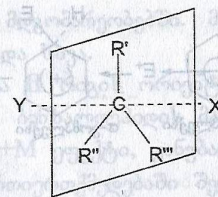


რადგან  $S_N2$  რეაქციები ერთ სტადიად მიმდინარეობს, მათ სინ-  
ქრონულ პროცესებს უწოდებენ; მათ შესაბამის ენერგეტიკულ დი-  
აგრამას გააჩნია შემდეგი სახე:



ნახ.17.  $S_N2$  რეაქციის ენერგეტიკული დიაგრამა

Y . . . X აქტივირებულ კომპლექსს სპეციფიკური გეომეტ-  
რიული თავისებურება ახასიათებს – სარეაქციო ცენტრთან (ნახ-  
შირბადატომთან) დაკავშირებული სამივე R ჯგუფი (რომელთაგან  
– ერთი ან სამივე შეიძლება წყალბადატომი იყოს) ერთ სიბრტყე-  
ში მდებარეობს:



აქტივირებული კომპლექსის სტრუქტურის ანალიზიდან ცხადი  
ხდება, რომ მისი წარმოქმნა მით უფრო ადვილია, რაც უფრო  
მცირე ზომისაა R ჯგუფები (ოპტიმალურია შემთხვევა, როდესაც  
სამივე R ჯგუფი წყალბადატომებია). ამიტომაცაა, რომ  $CH_3Br$ -ისა  
და  $CH_3CH_2Br$ -ის ჰიდროლიზი მიმდინარეობს  $S_N2$  მექანიზმით. მე-8  
ცხრილში მოტანილია ალკილბრომიდების ტუტე ჰიდროლიზის რე-  
აქციის სიჩქარის მუდმივები.

ცხრილი 8

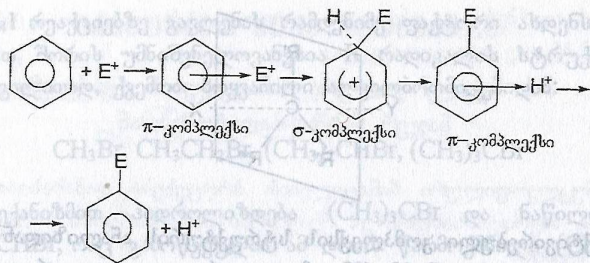
ალკილბრომიდების ტუტე ჰიდროლიზის რეაქციის სიჩქარის  
მუდმივები  $+55^\circ C$ -ზე (80%  $C_2H_5OH + 20\% H_2O$ )

ალკილბრომიდი	k ( $S_N2$ ) ლ · მოლი <sup>-1</sup> · წმ <sup>-1</sup>	k ( $S_N1$ ) წმ <sup>-1</sup>
$CH_3Br$	2140	0
$C_2H_5Br$	170	0
$(CH_3)_2CHBr$	4,7	0,24
$(CH_3)_3CBr$	0	1010

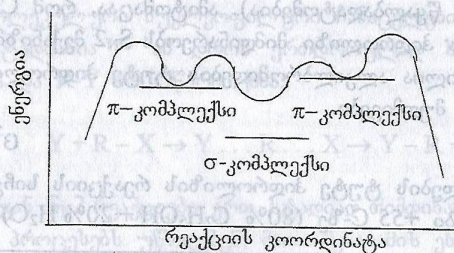
ზოგადად, პროცესებზე გავლენას ახდენს X-ის და Y-ის ბუნე-  
ბა, გამხსნელი, ტემპერატურა და ზოგიერთი სხვა ფაქტორი.

### 5.2. ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები არომატულ ბირთვში

ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები  $S_E$  (Substitution  
Electrophilic) დამახასიათებელია არომატული ნაერთებისათვის და  
მათი ზოგადი სქემა:



ამ პროცესის ენერგეტიკულ დიაგრამას გააჩნია შემდეგი სახე:



ნახ. 18. ბენზოლის ბირთვში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციის ენერგეტიკული დიაგრამა

ყველაზე უფრო გავრცელებული ელექტროფილური რეაგენტებია:  $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $NO_2^+$  ( $HNO_3$ ),  $SO_3^+H$  ( $H_2SO_4$ ),  $NO^+$  ( $HNO_2$ ) და სხვა.

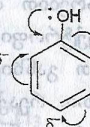
განვიხილოთ ბენზოლის ბირთვში ელექტროფილური ჩანაცვლების მიმართულებაზე მოლეკულაში უკვე არსებული ჩანაცვლების გავლენა. არჩევნ ორი ტიპის ჩანაცვლებებს (მათ სშირად ორიენტანტებს უწოდებენ).

**I რიგის ორიენტანტები** ეწოდებათ ისეთ ჩანაცვლებელ ჯგუფებს, რომლებიც ელექტროფილური რეაგენტის შეტევას მიმართავენ ორთო- და პარა- (2-, 4-, და 6-) მდგომარეობებში. მათი წარმომადგენლებია:  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $CH_3$ ,  $Cl$ ,  $Br$  და სხვა.

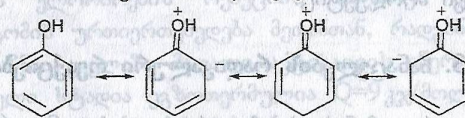
**II რიგის ორიენტანტები** ეწოდებათ ისეთ ჩანაცვლებელ ჯგუფებს, რომლებიც ელექტროფილური რეაგენტის შეტევას მიმართავენ

ვენ მეტა- (3-, 5-) მდგომარეობებში. მათი წარმომადგენლებია:  $COOH$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $CN$  და სხვა.

განვიხილოთ I და II რიგის ორიენტანტების მოქმედების მექანიზმი ფენოლისა და ბენზალდეჰიდის მაგალითზე. ფენოლში შემავალ  $OH$ -ს გააჩნია  $+M$  ეფექტი, ჟანგბადის თავისუფალი ელექტრონული წყვილი ურთიერთქმედებაში შედის ბენზოლის  $\pi$  ელექტრონულ სისტემასთან, რის შედეგადაც მოხდება ელექტრონული სიმკვრივების შემდეგი განაწილება:

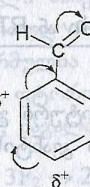


ან რეზონანსის თეორიის აღნიშვნებით:

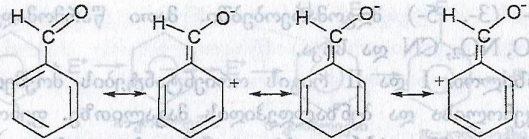


ამგვარად, ბენზოლის ბირთვის 2-, 4- და 6- მდგომარეობებში გაიზრდება ელექტრონული სიმკვრივეები და სწორედ ამ პოზიციებს "შეუტევს" ელექტროფილური ნაწილაკი.

ბენზალდეჰიდის შემთხვევაში,  $OH$ -ს გააჩნია  $-M$  ეფექტი, რომლის გავლენით მოხდება ელექტრონული სიმკვრივების შემდეგი გადანაწილება:



ან რეზონანსის თეორიის აღნიშვნებით:



ამგვარად, ბენზოლის ბირთვის 2-, 4- და 6- მდგომარეობებში შემცირდება ელექტრონული სიმკვრივეები. ეს ეფექტი შედარებით სუსტი იქნება 3- და 5- მდგომარეობაში (ამ მდგომარეობაში ელექტრონული სიმკვრივეები შედარებით მაღალი რჩება) და სწორედ ამ პოზიციებს “შუეტეკს” ელექტროფილური აგენტი.

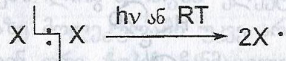
აღსანიშნავია, რომ ზემოთ განხილულ კანონზომიერებებს არ გააჩნიათ აბსოლუტური ხასიათი. რეაქციის ძირითადი პროდუქტის პარალელურად, მეტ-ნაკლები რაოდენობით, ყოველთვის წარმოიქმნება თანამდევი პროდუქტიც.

### 5.3. ჩანაცვლების რადიკალური რეაქციები

რადიკალური ჩანაცვლების რეაქციების  $S_R$  (Substitution Radical) მექანიზმის განხილვა ყველაზე თვალსაჩინოდ მეთანის ქლორირების რეაქციის მაგალითზეა შესაძლებელი, რომელიც ჯაჭვური რადიკალური მექანიზმით წარმართება.

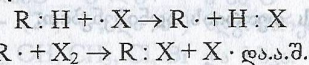
ჯაჭვური რეაქციები სამსტადიანია და მიმდინარეობს შემდეგი ზოგადი სქემით:

#### I. ჯაჭვის ინიცირება:

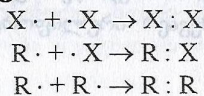


სადაც  $X:X$  ბმის ჰომოლიტური გახლეჩვა ხდება  $h\nu$  - სინათლის კვანთის ან  $RT$  - სითბური კვანთის გავლენით.

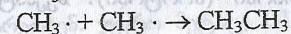
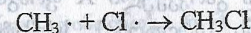
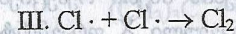
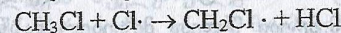
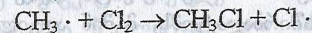
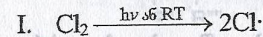
#### II. ჯაჭვის ზრდა:



#### III. ჯაჭვის გაწყვეტა:



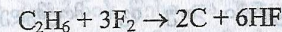
მეთანის ქლორირების შემთხვევაში ზოგადი სქემა იღებს შემდეგ კონკრეტულ სახეს:



მეთანის ქლორირების რეაქციის სინქარეს განსაზღვრავს ქლორის ატომის ურთიერთქმედება მეთანთან, რადგან სწორედ ამ სტადიას გააჩნია ყველაზე მაღალი აქტივაციის ენერგია. სინქარის განმსაზღვრელი სტადია ეგზოთერმულია  $Q=9$  კჯ/მოლ. უნდა აღინიშნოს, რომ მეთანის ქლორირების რეაქციის ყველა სტადია ეგზოთერმულია და თანაც ძალზე სწრაფად მიმდინარეობს. დროის მოკლე ინტერვალში გამოყოფილი სითბოს დიდი რაოდენობა ზოგჯერ იწვევს აფეთქებას და ამიტომაც ამ პროცესს ააღებას უწოდებენ. ბრომირების შემთხვევაში, რეაქციის სინქარის განმსაზღვრელი სტადია საკმაოდ ენდოთერმულია  $Q=-75$  კჯ/მოლ, რის გამოც ეს რეაქცია გაცილებით დაბალი სინქარით მიმდინარეობს.

მეთანის იოდირება საერთოდ არ ხდება, რადგან ჯაჭვის ზრდის სტადია ძალზე ენდოთერმულია  $Q=-142$  კჯ/მოლი.

რაც შეეხება ალკანების ფტორირებას, ამ დროს მიიღება ნახშირბადი და ფტორწყალბადი; მაგალითად:



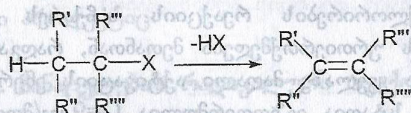
ამის მიზეზია ისა, რომ რეაქციის სამივე სტადია ეგზოთერმულია და ჯამურად გამოიყოფა 435,4 კჯ/მოლი სითბო, ხოლო ნახშირბადი-ნახშირბადი ქიმიური ბმის გახლეჩვისათვის საკმარისია 350 კჯ/მოლი ენერგია. ამგვარად, ამ დროს ადგილი აქვს ნახშირბადოვანი ჯაჭვის კრეკინგს.

## 6. ელიმინირების რეაქციები

### 6.1. მონომოლეკულური და ბიმოლეკულური ელიმინირება

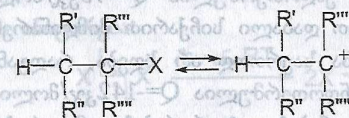
ელიმინირების (მოხლეჩვის) რეაქციები ეწოდება ისეთ პროცესებს, რომელთა დროს მოლეკულას ორი ფრაგმენტი წყდება. თუ ეს ფრაგმენტები წყდება ერთ ნახშირბადატომს, მაშინ ადგილი აქვს  $\alpha$ -ელიმინირებას; თუ ფრაგმენტები წყდება მეზობელ ნახშირბადატომებს, მაშინ ადგილი აქვს  $\beta$ -ელიმინირებას და ა.შ.

ყველაზე გავრცელებულია  $\beta$ -ელიმინირების ისეთი რეაქციები, როდესაც ერთ ნახშირბადატომს წყდება გარკვეული X ფრაგმენტი, ხოლო მეორეს — წყალბადის კათიონი (პროტონი). სქემატურად ეს პროცესები ასე ჩაიწერება:

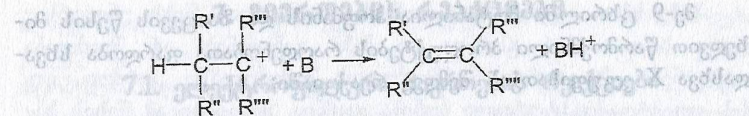


ნუკლეოფილური ჩანაცვლების პროცესების ანალოგიურად ელიმინირება შეიძლება წარმართოს მონომოლეკულური — E1 და ბიმოლეკულური — E2 მექანიზმებით.

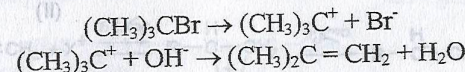
E1 რეაქციები ორსტადიანია. პირველ სტადიაზე ხდება X-ის მოხლეჩვა და წარმოიქმნება კარბკათიონი:



ამის შემდეგ პროცესი გრძელდება იმის მიხედვით, თუ როგორ მოქმედებს რეაგენტი. თუ იგი მოქმედებს როგორც ფუძე (პროტონის აქცეპტორი), ადგილი ექნება პროტონის მოხლეჩას და მიიღება ელიმინირების პროდუქტი:

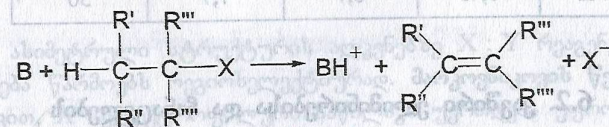


თუ რეაგენტი მოქმედებს როგორც ნუკლეოფილი, მაშინ განხორციელდება ნუკლეოფილური ჩანაცვლება, მაგალითად, მესამეულ ბუტილბრომიდზე ფუძის მოქმედება:



უნდა აღინიშნოს, რომ E1 და S<sub>N</sub>1 რეაქციები პარალელურად მიმდინარეობენ. უფრო მეტიც, E1/S<sub>N</sub>1 ფარდობა თითოეული ტიპის ჯგუფისათვის თითქმის მუდმივია.

E2 რეაქციები, S<sub>N</sub>2 პროცესების მსგავსად, ერთსტადიანია (სინქრონულია) და მათი ზოგადი სქემაა:

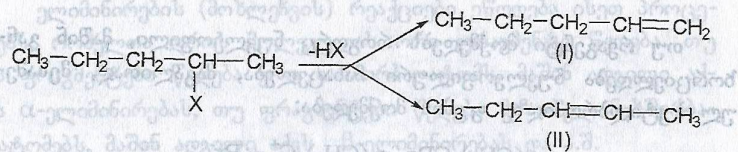


მონომოლეკულური პროცესების მსგავსად, E2/S<sub>N</sub>2 თანაფარდობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს რეაგენტის ბუნება. თუ რეაგენტში ჭარბობს ფუძე ბუნება, ადგილი აქვს მოხლეჩვას, თუ ნუკლეოფილური ბუნება — ჩანაცვლებას.

ისეთი E2 რეაქციებისათვის, რომელთა დროსაც შეიძლება წარმოიქმნას რამოდენიმე პროდუქტი, პროცესის მიმართულება დამოკიდებულია საწყისი ნაერთის აღნაგობაზე და რეაქციის ჩაბრუნების პირობებზე. არსებობს ორი ურთიერთსაპირისპირო ემპირიული კანონზომიერება: ჰოფმანის წესი და ზაიცვის წესი.

**ჰოფმანის წესის** მიხედვით, მოხლეჩვის შედეგად მიიღება მინიმალურად ჩანაცვლებული ალკენი. **ზაიცვის წესის** მიხედვით, მოხლეჩვის შედეგად მიიღება მაქსიმალურად ჩანაცვლებული ალკენი.

მე-9 ცხრილში მოტანილია პოფმანის და ზაიცევის წესის მიხედვით წარმოქმნილი პროდუქტების რაოდენობათა ფარდობა სხვადასხვა X ჯგუფისათვის შემდეგ რეაქციაში:



ცხრილი 9

მოხლეჩვის პროდუქტების თანაფარდობა სხვადასხვა X ჯგუფისათვის

X	Br	S <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I / II	0,45	6,7	7,7	50

## 6.2. კავშირი ელიმინირებისა და ჩანაცვლების პროცესებს შორის

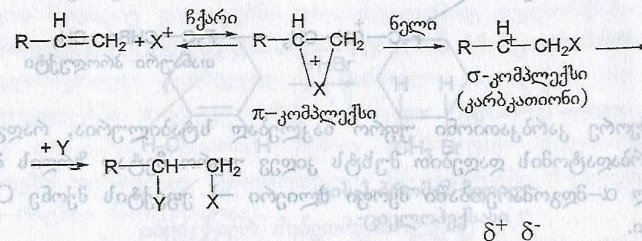
ამ საკითხის ზუსტ ანალიზს შეუძლებელს ხდის ის გარემოება, რომ ფაქტობრივად საჭიროა გაანალიზებული იქნას ოთხი პარალელური პროცესის (E1, E2, S<sub>N</sub>1 და S<sub>N</sub>2) მიმდინარეობის სპეციფიკა. აღნიშნული მიზეზის გამო, ცალსახა პროგნოზირება გამორიცხვლია, თუმცა, არსებობს რამდენიმე ემპირიული წესი:

1. კარბკათიონები ჩანაცვლების პროდუქტს ელიმინირების პროდუქტთან შედარებით უფრო მეტი რაოდენობით წარმოქმნიან.
2. გამხსნელის პოლარობის გაზრდა E2 რეაქციებთან შედარებით უფრო მეტად უწყობს ხელს S<sub>N</sub>2 რეაქციებს.
3. ძლიერი ფუძეების გამოყენება ელიმინირებას უფრო მეტად უწყობს ხელს.
4. რადგან ელიმინირების პროცესებს ახასიათებს უფრო მაღალი აქტივაციის ენერგია, ამიტომ ტემპერატურის გაზრდა მათ უფრო უწყობს ხელს, ვიდრე ჩანაცვლების რეაქციებს.

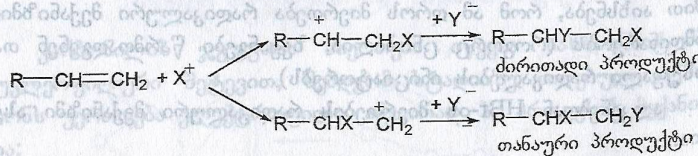
## 7. მიერთების რეაქციები

### 7.1. ელექტროფილური მიერთების რეაქციები

ელექტროფილური მიერთების რეაქციების მექანიზმი განვიხილოთ ნახშირბად-ნახშირბად ორმაგ ბმასთან მიერთების მაგალითზე. ეს პროცესი სამსტადიანია და მის სქემას ასეთი სახე გააჩნია:

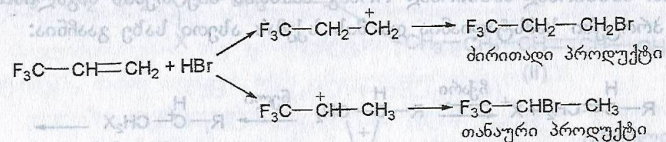


ასიმეტრული სტრუქტურის ალკენებზე X : Y რეაგენტის მიერთება წარმოებს რეგიოსელექტიურად. მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით, X<sup>+</sup> ელექტროფილური ნაწილაკი უერთდება უფრო მეტად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბადატომს:



მარკოვნიკოვის წესის ასხნა შეიძლება ორი კარბკათიონის R-CH<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>X და R-CHX-CH<sub>2</sub><sup>+</sup> სტაბილურობის შედარებით. ალკილის რადიკალებს გააჩნიათ დადებითი ინდუქციური ეფექტი, ამიტომ მათი რიცხვის გაზრდა ამაღლებს კარბკათიონის სტაბილურობას. ამ თვალსაზრისით, ცხადია, უფრო სტაბილური იქნება R→CH<sup>+</sup>←CH<sub>2</sub>X კარბკათიონი და პროცესიც, უმთავრესად, მათი წარმოქმნის გზით წარმართება.

საზგასმით აღვნიშნავთ, რომ მარკოვნიკოვის წესს უნივერსალური ხასიათი არ გააჩნია და მისი გამოყენება არ შეიძლება ოლეფინების ზოგიერთი წარმოებულის შემთხვევაში. კერძოდ, თუ R-ს ელექტოაქტიურობა ბუნება გააჩნია, პროცესი ამ წესის საპირისპიროდ წარიმართება, მაგალითად:

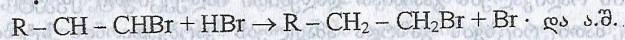
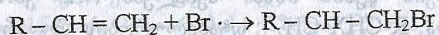
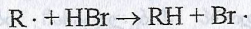


მეორე კარბკათიონი უფრო ნაკლებად სტაბილურია, რადგან ნახშირბადატომის დადებით მუხტს კიდევ უფრო მეტად ზრდის მეზობელ α-მდგომარეობაში მყოფი ძლიერი -I ეფექტის მქონე CF<sub>3</sub> ჯგუფი.

### 7.2. რადიკალური მიერთება

მარკოვნიკოვის წესი არ სრულდება იმ შემთხვევაში, თუ სარეაქციო სისტემაში იმყოფება პეროქსიდული (ზეჟანგური) ტიპის ნაერთები. ამ მოვლენას **სარაშის ზეჟანგური ეფექტი** ეწოდება. ეს იმით აიხსნება, რომ ამ დროს მიერთება რადიკალური მექანიზმით მიმდინარეობს (როგორც ცნობილია, ზეჟანგები წარმოადგენენ თავისუფალი რადიკალების ინიციატორებს).

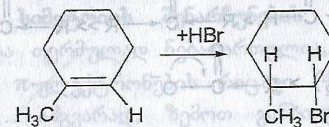
აღკენებთან HBr-ის მიერთების რადიკალური მექანიზმი ასეთია:



ამგვარად, ბრომწყალბადთან მიერთების აღნიშნული რადიკალური რეაქცია ჯაჭვური მექანიზმით მიმდინარეობს. საზგასმით აღვნიშნავთ, რომ ჯაჭვურ მექანიზმს ადგილი არა აქვს სხვა ჰა-

ლოგენწყალბადების შემთხვევაში. საქმე იმაშია, რომ პროცესი ჯაჭვურად წარიმართება, როდესაც ჯაჭვის ზრდის სტადია ეგზოთერმულია და გააჩნია შედარებით დაბალი აქტივაციის ენერგია. ჰალოგენწყალბადებიდან კი მხოლოდ ბრომწყალბადი აკმაყოფილებს ამ მოთხოვნებს.

ციკლოალკენებზე რადიკალური მიერთების რეაქციის შესწავლის შედეგად დადგენილია, რომ უმთავრესად ადგილი აქვს ტრანს-მიერთებას:

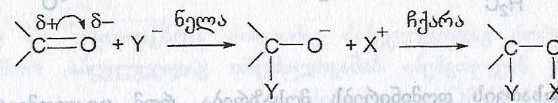


ცის-1-ბრომ-2-მეთილ-  
-ციკლოპექსანი

ამგვარად, ბრომი და წყალბადი ორმაგ ბმას უერთდება ერთმანეთის მიმართ ტრანს-მდგომარეობაში.

### 7.3. მიერთება კარბონილის ჯგუფთან

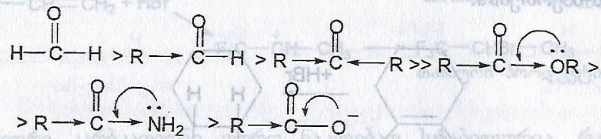
კარბონილის ჯგუფთან მიერთება იწყება ნახშირბაატომზე ნუკლეოფილური შეტევით, შემდგომ სტადიაზე მიღებულ ოქსა-ნიონს უერთდება ელექტროფილი. ამგვარად, ამ პროცესის მექანიზმი:



ერთადერთ გამონაკლისს წარმოადგენს კარბონილის ჯგუფი პროტონირება - მჟავა კატალიზის დროს:

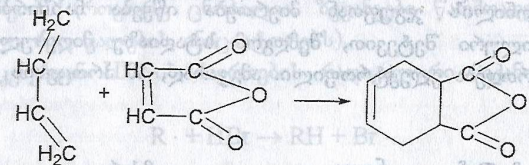
$\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}^+-\text{OH}$

კარბონილის ჯგუფთან შეერთებული ელექტროდონორული ჯგუფები ამცირებენ  $\text{>CO}$ -ს რეაქციისუნარიანობას, ამიტომაც ოქსონაერთების რეაქციისუნარიანობა ეცემა რიგში:

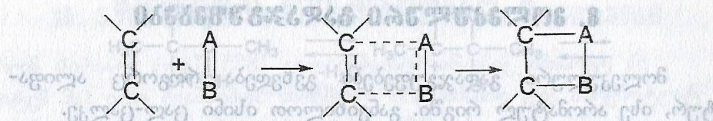


#### 7.4. ციკლომიერთების რეაქციები

ციკლომიერთება ეწოდება ორი ან მეტი მოლეკულის შეერთების შედეგად ციკლური ნაერთის წარმოქმნის რეაქციას. ეს პროცესი მიმდინარეობს  $\pi$ -ბმების ან გაუწყვილებელი ელექტრონების ხარჯზე. არჩევენ 1,1-, 1,2-, 1,3- და 1,4- ციკლომიერთებას. ანსაკუთრებით მნიშვნელოვანია 1,4-ციკლომიერთების პროცესები, რომლის კლასიკური მაგალითია დიენური სინთეზი (დილს-ალდერის რეაქცია):

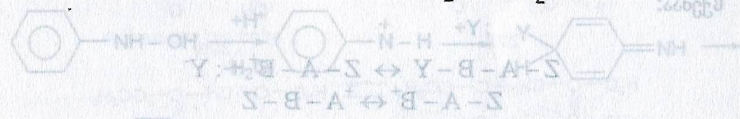
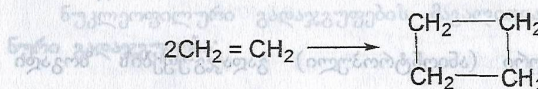


დღეისათვის ღომინირებს მოსაზრება, რომ ციკლომიერთების პროცესები მიმდინარეობს ციკლური გარდამავალი მდგომარეობის გავლით:



ეს პროცესები მიეკუთვნებიან ე.წ. პერიციკლურ რეაქციებს. მათი დეტალური ანალიზი ჩატარებულია რამოდენიმე კვანტურ-ქიმიური მეთოდის ფარგლებში. ასე, მაგალითად, ვუდვორდ-პოფმანის ორბიტალური სიმეტრიის შენარჩუნების პრინციპის მიხედვით, ციკლომიერთება თერმულად ნებადართულია, თუ მასში მონაწილე მოლეკულებში  $\pi$ -ელექტრონების რიცხვი  $(4q+2)$ -ის ტოლია, სადაც  $q=1,2,3,\dots$  ამგვარად, ზემოთ განხილული დილს-ალდერის სინთეზი თერმულად ნებადართულია (რეაგენტებში  $\pi$ -ელექტრონების რიცხვი 6-ის ტოლია).

ციკლომიერთება ფოტოქიმიურად ნებადართულია, თუ მასში მონაწილე მოლეკულებში  $\pi$ -ელექტრონების რიცხვი  $4q$ -ს ტოლია, სადაც  $q=1,2,3,\dots$  ამგვარად, ეთილენის ციკლოდიმერიზაციის პროცესი ფოტოქიმიურად მიმდინარეობს (სინათლის ქვანტების გავლენით):



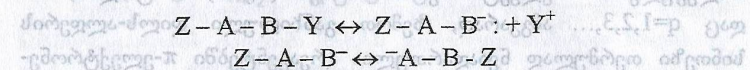
ეს პროცესები მიეკუთვნებიან ე.წ. პერიციკლურ რეაქციებს. მათი დეტალური ანალიზი ჩატარებულია რამოდენიმე კვანტურ-ქიმიური მეთოდის ფარგლებში. ასე, მაგალითად, ვუდვორდ-პოფმანის ორბიტალური სიმეტრიის შენარჩუნების პრინციპის მიხედვით, ციკლომიერთება თერმულად ნებადართულია, თუ მასში მონაწილე მოლეკულებში  $\pi$ -ელექტრონების რიცხვი  $(4q+2)$ -ის ტოლია, სადაც  $q=1,2,3,\dots$  ამგვარად, ზემოთ განხილული დილს-ალდერის სინთეზი თერმულად ნებადართულია (რეაგენტებში  $\pi$ -ელექტრონების რიცხვი 6-ის ტოლია).

## 8. მოლეკულური გადაჯგუფებები

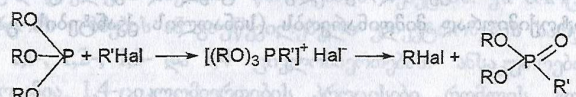
მოლეკულური გადაჯგუფებები გვხვდება როგორც ალიფატურ, ისე არომატულ რიგში. განვიხილოთ ისინი ცალ-ცალკე.

### გადაჯგუფებები ალიფატურ რიგში

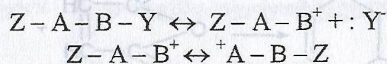
ეს გადაჯგუფებები შეიძლება წარიმართოს როგორც ელექტროფილური, ისე ნუკლეოფილური მექანიზმით. ელექტროფილური (კათიონტროპული) გადაჯგუფებების ზოგადი სქემა:



ამგვარად, ამ დროს გადაჯგუფებას განიცდის კარბკათიონი. ამ ტიპის პროცესებს მიეკუთვნება არბუზოვის გადაჯგუფება:

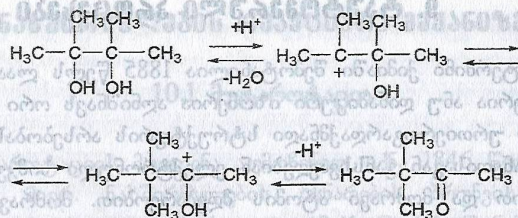


ნუკლეოფილური (ანიონტროპული) გადაჯგუფების ზოგადი სქემა:



ამ დროს გადაჯგუფებას განიცდის კარბკათიონი\*. ამ ტიპის პროცესებს მიეკუთვნება პინაკოლინური გადაჯგუფება, რომელიც მიმდინარეობს H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის თანობისას:

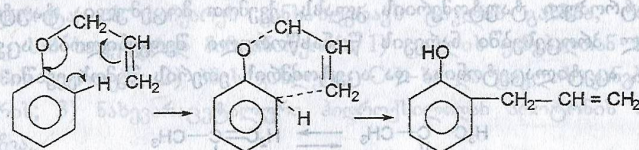
\* ამგვარად, კარბკათიონს ახასიათებს სამი გარდაქმნა: ჩანაცვლება, მოხლეჩა და გადაჯგუფება.



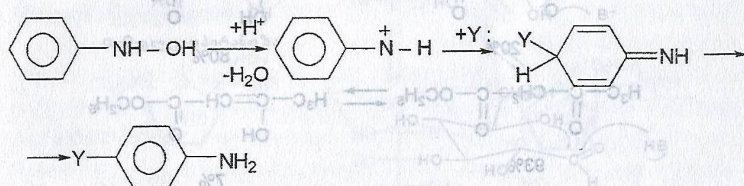
### გადაჯგუფება არომატულ რიგში

ეს გადაჯგუფებებიც შეიძლება წარიმართოს ელექტროფილური ან ნუკლეოფილური მექანიზმით.

ელექტროფილური გადაჯგუფების მაგალითია კლაიზენის გადაჯგუფება, რომელიც მიმდინარეობს გაცხელებით:



ნუკლეოფილური გადაჯგუფების მაგალითია პიდროქსილამინური გადაჯგუფება:

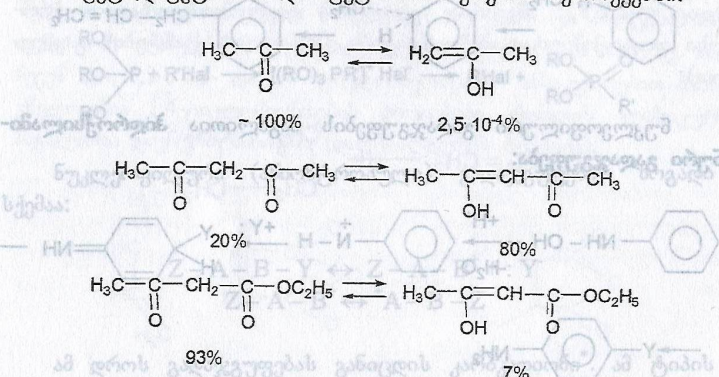


## 9. ტაუტომერული პროცესები

ეს ტერმინი ქიმიაში შემოტანილია 1885 წელს ლაარის მიერ. ტაუტომერია ანუ დინამიკური იზომერია აღნიშნავს ორი (ან მეტი) ადვილად ურთიერთგარდაქმნადი სტრუქტურის არსებობას, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებით და მოძრავი ატომის მდებარეობით. მოძრავი ატომის როლში უძრავლეს შემთხვევაში გამოდის პროტონი, ამასთან მისი მიგრაცია უფრო ხშირად ხდება ერთი ატომით დაშორებულ ორ ატომს შორის. ამ პროცესებს **ტრიაღულ პროტოტროპულ ტაუტომერიას** უწოდებენ. მათი ზოგადი სქემაა:



**კეტო-ენოლური ტაუტომერია** მიეკუთვნება ტრიაღულ პროტოტროპულ ტაუტომერიის კლასს. ქვემოთ მოცემულია ტაუტომერულ პროცესებში ნარევის წონასწორული შედგენილობა აცეტონის, აცეტილაცეტონისა და აცეტობმრის ეთერის შემთხვევაში:



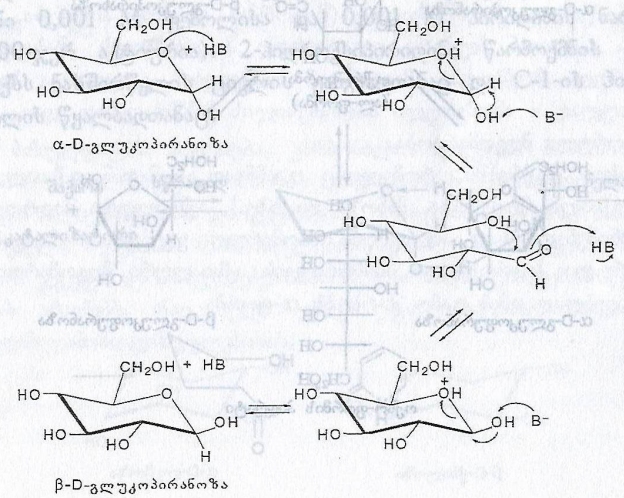
ასეთი ნივთიერებები შედიან როგორც კეტონების, ისე ენოლების დამახასიათებელ რეაქციებში.

## 10. ნახშირწყლების რაქციონალური მუტაროტაცია

### 10.1 მუტაროტაცია

მუტაროტაციის მოვლენა აღმოჩენილ იქნა 1846 წელს დიუბრიუნფოს მიერ. ნახშირწყლების ხსნარების ბრუნვის კუთხის ცვლილება ხდება ტაუტომერულ ფორმებს შორის წონასწორობის დამყარებამდე. მაგალითად, გახსნილთანავე  $\alpha$ -D-გლუკოზის ხსნარის  $[\alpha]_D^{20} = +106^\circ$ , რომელიც მცირდება და წონასწორულ მდგომარეობაში შეადგენს  $+52,5^\circ$ -ს.  $\beta$ -D-გლუკოზის ახლად მომზადებული ხსნარისათვის  $[\alpha]_D^{20} = +22,5^\circ$ , რომელიც თანდათან იზრდება და ასევე აღწევს  $+52,5^\circ$ -ს.

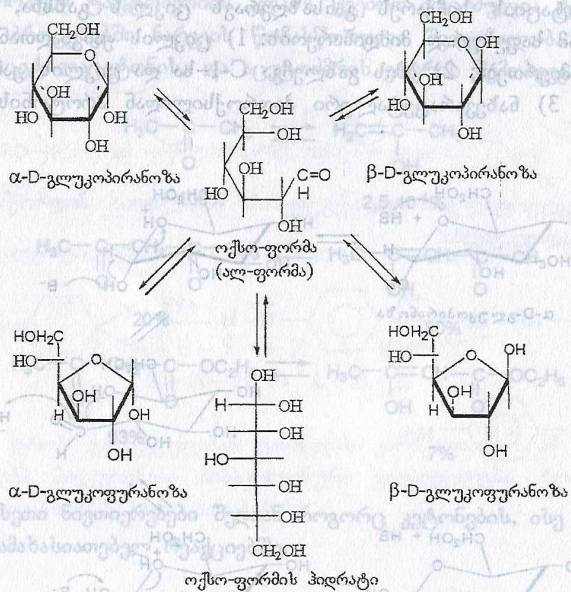
ნახშირწყლების მუტაროტაცია მიმდინარეობს შუალედური პროდუქტის - ნახშირწყლის ალდეჰიდური ფორმის წარმოქმნით. მუტაროტაციის სინტარეს განსაზღვრავს ციკლის გახსნა, რომელიც სამ საფეხურად მიმდინარეობს: 1) ციკლის ჟანგბადთან პროტონის მიერთება; 2) ბმის გახლეჩვა C-1-სა და ციკლის ჟანგბადს შორის; 3) ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილიდან პროტონის მოხლეჩვა:



ბრუნვის კუთხის ცვლილებას თან ახლავს სხვა ფიზიკური თვისებების (გარდატენის კოეფიციენტი, იწ- და ბმრ-სპექტრები და სხვ.) ცვლილება, რაც სხვადასხვა მეთოდებით ნახშირწყლების ტაუტომერული გარდაქმების შესწავლის საშუალებას იძლევა.

თუ ლიაჯაჭვიან (აციკლურ) ფორმაში აღღეპიდის ჯგუფი ურთიერთმოქმედებს C-4-თან მდებარე ჰიდროქსილის ჯგუფთან, მაშინ წარმოიქმნება ფურანოზები. რადგან ხუთწევრიანი ციკლები ექვსწევრიანზე იოლად იკვრება, ამიტომ ფურანოზები პირანოზებზე სწრაფად წარმოიქმნება. მაგრამ დაბალი თერმოდინამიკური სტაბილურობის გამო ფურანოზული ციკლები უფრო იოლად იხსნება და კვლავ აციკლურ ფორმად გარდაიქმნება.

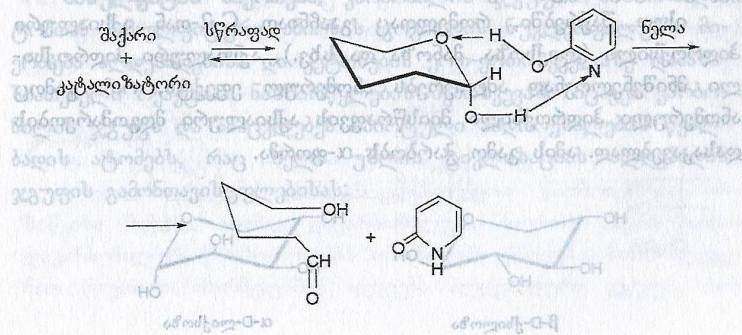
ზემოთქმულის საფუძველზე ნახშირწყლების (მაგალითად, გლუკოზის) ხსნარში მუტაროტაციის შედეგად დამყარებული წონასწორობა შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ:



მუტაროტაცია მნიშვნელოვნად ჩქარდება როგორც მჟავებით, ისე ფუძეებით, ამასთან ფუძეები მოქმედებენ უფრო ძლიერად (ამიტომ ბრუნვის კუთხის განსაზღვრამდე მუტაროტაციის დასაჩქარებლად ნახშირწყლის ხსნარს უმატებენ ამიაკის ხსნარის წვეთს).

გლუკოზისა და ტეტრამეტილგლუკოზის მუტაროტაცია პირიდინში, შესაბამისად, 20-ჯერ და 40-ჯერ ნელა მიმდინარეობს, ვიდრე წყალში. ტეტრამეტილგლუკოზა მუტაროტაციას 30-ჯერ ნელა განიცდის, ვიდრე წყალში; თუმცა პირიდინისა და ორთო-კრეზოლის ნარევი (რომელიც შეიცავს 56-92% ორთო-კრეზოლს) მუტაროტაცია ისე სწრაფად მიმდინარეობს, რომ ძალიან ძნელია მისი გაზომვა. ეს მონაცემები იმაზე მიუთითებს, რომ მუტაროტაციის სინქარის განმსაზღვრელ მთავარ ფაზას წარმოადგენს ციკლის გახსნა. ამ ფაზაში საჭიროა მჟავა, რომელიც ციკლს გადაცემს პროტონს და ფუძეც, რომელიც C-1-ის ჰიდროქსილიდან მიიღებს პროტონს.

მუტაროტაციის ასეთ მექანიზმს ადასტურებს ბიფუნქციური კატალიზატორის (2-პირიდინი  $\rightleftharpoons$  2-ჰიდროქსიპირიდინი) მოქმედება, რომელიც შეიცავს მჟავა (ფენოლური) და ფუძე (პეტროლიკოლის აზოტი) ჯგუფებს. ეს კატალიზატორი ბევრად აქტიურია ფენოლისა და პირიდინის ნარევი (0,001 M კონცენტრაციის პირიდინი 0,001 M ფენოლისა და 0,001 M პირიდინის ნარევი 7000-ჯერ აქტიურია). 2-ჰიდროქსიპირიდინი წარმოქმნის კომპლექსს ნახშირწყლის ციკლის ჟანგბადთანაც და C-1-ის ჰიდროქსილის წყალბადთანაც:



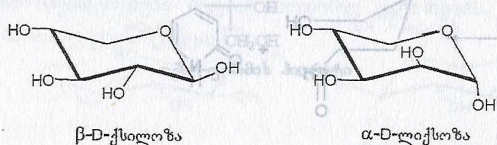
## 10.2. ნახშირწყლების ტაუტომერული ფორმები ხსნარში

ნახშირწყლების ალდეჰიდური ფორმები თავისუფალ მდგომარეობაში არ არის ცნობილი. სინთეზურად მიღებულია მხოლოდ ალ-ფორმის ნაწარმები. ნახშირწყლების ალ-ფორმები თავისუფალი ალდეჰიდური ჯგუფის გამო ძალიან რეაქტივისუნარიანია, ამიტომაც ნახშირწყლების ხსნარებში მათი კონცენტრაცია ძალიან დაბალია. C-6-თან მდებარე ჰიდროქსილში ზოგიერთი ჩამნაცვლებლის შეყვანა, როგორცაა ტრიფენილმეთილის ჯგუფი და, განსაკუთრებით, ფოსფორმფავას ნაშთი, ხელს უწყობს ციკლის გახსნას და ზრდის ალ-ფორმის შემცველობას შესაბამის წარმოებულთა ხსნარებში.

ფურანოზული ფორმის წარმოებულები ალ-ფორმის წარმოებულებზე უფრო ხელმისაწვდომია და ზოგიერთ შემთხვევაში შესაძლებელია დედა ხსნარებიდან მათი გამოყოფა პირანოზის ნაწარმების კრისტალიზაციის შემდეგ.

წყალხსნარებში ფურანოზების შემცველობა მცირეა. ნახშირწყლები ძირითადად პირანოზული ფორმის სახით არსებობენ. ისეთი შაქრები, როგორცაა გლუკოზა და ქსილოზა, რომელთაც უფრო მდგრად კონფორმაციაში (<sup>1</sup>C<sub>1</sub>) C-2-თან გააჩნიათ ეკვატორული ჰიდროქსილი, ხსნარში უპირატესად შეიცავენ ანომერს ეკვატორული ანომერული ჰიდროქსილით (β-ფორმა). ეს იმით აიხსნება, რომ თუმცა C-2-თან მდებარე ეკვატორულ ჰიდროქსილს ახასიათებს პოლარული მოქმედება, მაგრამ ამ მოქმედების გადაფარვა ხდება სტერიულად – ანომერული ჰიდროქსილის მისწრაფებით, დაიკავოს ეკვატორული მდგომარეობა.

ისეთ შაქრებში, რომელთაც გააჩნიათ C-2-თან აქსიალური ჰიდროქსილი (ლიქსოზა, მანოზა და სხვ.), აქსიალური ჰიდროქსილი მნიშვნელოვნად აძლიერებს ანომერულ ეფექტს, რის გამოც ანომერული ჰიდროქსილი მისწრაფვის აქსიალური მდგომარეობის დასაკავებლად. ამის გამო ჭარბობს α-ფორმა.

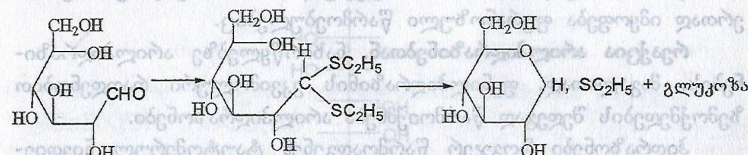


## 10.3. ნახშირწყლების ძირითადი რეაქციები

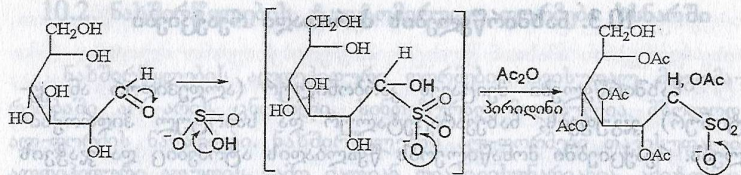
ნახშირწყლები შეიცავენ კარბონილურ (ალდეჰიდურ ან კეტონურ) ჯგუფებს, ნახევარაცეტალურ და სპირტულ ჰიდროქსილებს. რეაქციებში მონაწილეობს წყალბადის ატომებიც და ჯაჭვის (ან ციკლის) ნახშირბადის ატომებიც. ამ უკანასკნელი რეაქციებით შესაძლებელია ნახშირბადის ჩონჩხის ცვლილება.

### 10.3.1. ოქსოჯგუფის რეაქციები

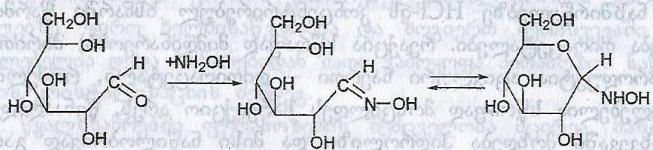
**რეაქცია თიოლებთან (მერკაპტანებთან).** თიოლების მოქმედებით ნახშირწყლებზე HCl-ის კონცენტრირებულ ხსნარში წარმოიქმნება თიოაცეტალები. რეაქცია სწრაფად მიმდინარეობს; ძირითადი პროდუქტია აციკლური ნაერთი – დითიოაცეტალი, რომელიც აუცილებელია სწრაფად მოსცილდეს სარეაქციო არეს, წინააღმდეგ შემთხვევაში მოხდება ჰიდროლიზი და მისი ნაწილობრივად გარდაქმნა თიოგლიკოზიდად:



**ბისულფიტის მიერთება.** კარბონილის ჯგუფის ნახშირბადატომთან ბისულფიტური ანიონის გოგირდის ნუკლეოფილური მიერთება ალდეჰიდებისა და კეტონების ერთ-ერთი ყველაზე დამახასიათებელი რეაქციაა. ნახშირწყლების შემთხვევაში იცავენ კარბონილის ჯგუფს და ანაცვლებენ სპირტული ჰიდროქსილების წყალბადის ატომებს, რაც ხელს უშლის ციკლიზაციას ალდეჰიდის ჯგუფის გამონათავისუფლებისას:



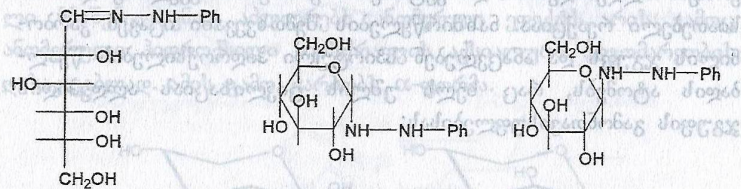
**რეაქცია ჰიდროქსილამინთან.** ალდეჰიდებისა და კეტონების მსგავსად შაქრები ურთიერთმოქმედებენ ჰიდროქსილამინთან და იძლევიან ოქსიმებს, რომლებიც განიცდიან მუტაროტაციას ტაუტომერული ციკლური ფორმების ურთიერთგადასვლით:



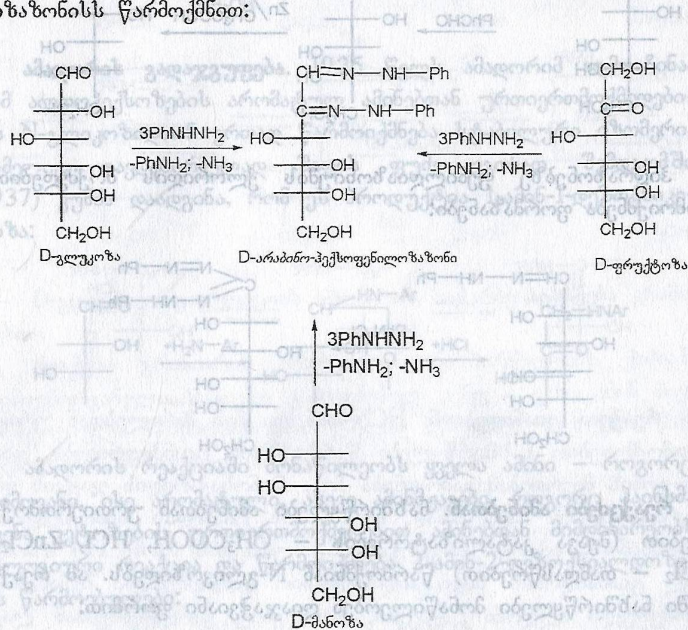
წონასწორულ ხსნარში ანომერულ პირანოზულ ფორმებთან ერთად იმყოფება ფურანოზული წარმოებულებიც.

**რეაქცია არილჰიდრაზინებთან.** ნახირწყლებზე არილჰიდრაზინების, მაგალითად, ფენილჰიდრაზინის ეკვიმოლური რაოდენობით შემოქმედების შედეგად წარმოიქმნება არილჰიდრაზონები.

ჰიდრაზონები ზოგჯერ წარმოადგენენ ტაუტომერულ ნივთიერებათა ნარევს, რომლებიც ერთმანეთში გადადიან. მაგალითად, D-გლუკოზის ფენილჰიდრაზონისათვის ცნობილია სამი ფორმა, რომელთაც შეესაბამება აციკლური და ორი ციკლური სტრუქტურა:



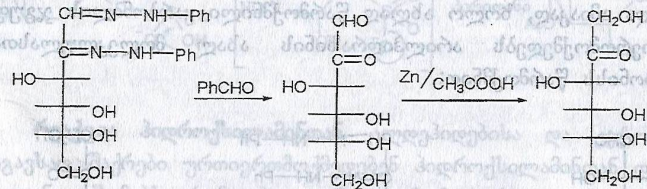
ჭარბი არილჰიდრაზინი მოქმედებს დამუანგავად, რაც იწვევს ნახშირწყლის მოლეკულაში ახალი კარბონილური ჯგუფის წარმოქმნას. ამ შემთხვევაში არილჰიდრაზინი აღდგება შესაბამის ამინად და ამიაკად, ხოლო ახლად წარმოქმნილი კარბონილის ჯგუფი ურთიერთმოქმედებს არილჰიდრაზინის ახალ მოლეკულასთან ოზაზონის წარმოქმნით:



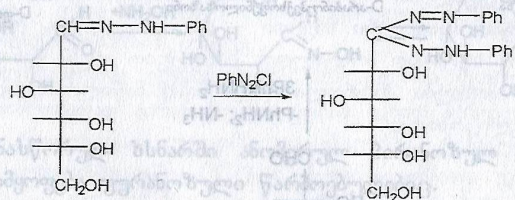
რადგან ამ დროს მოლეკულაში ქრება ერთი ასიმეტრული ცენტრი, ალდოზების ეპიმერები და 2-კეტოზები, რომელთაც სხვა ნახშირბადატომთა ერთნაირი კონფიგურაცია აქვთ, ერთნაირი აგებულების ოზაზონებს იძლევიან. მაგალითად, D-გლუკოზა, D-მანოზა და D-ფრუქტოზა იძლევიან ერთსა და იმავე ოზაზონს.

ფენილჰიდრაზინის ნაშთის მოხლეჩვით წარმოიქმნება არა საწყისი შაქარი, არამედ დიკარბონილური ნაერთი. ასეთი ტიპის დიკარბონილურ წარმოებულებს ოზაზონები ეწოდება. მათი აღდგენით (თუთიით ძმარმჟავაში) აღდგება ალდეჰიდური ჯგუფი, რის

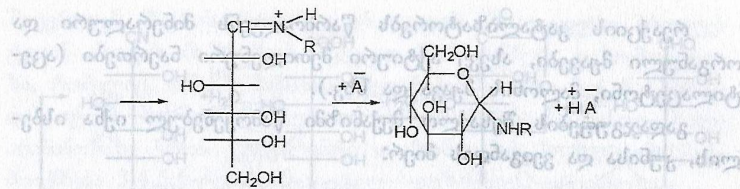
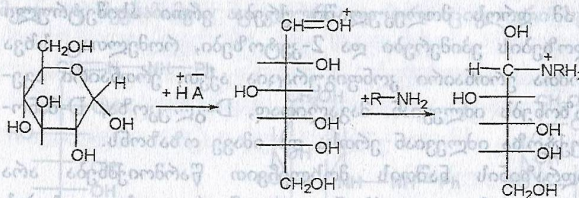
შედეგად წარმოიქმნება კეტოზები. ამ გზით შეიძლება ალდოზებისა და კეტოზების მიღება:



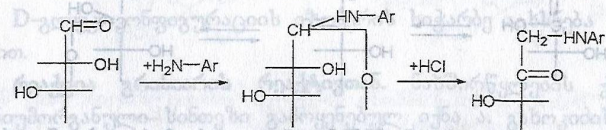
ჰიდრაზონებზე ფენილდიზონიუმის ქლორიდის მოქმედებით წარმოიქმნება ფორმაზანები:



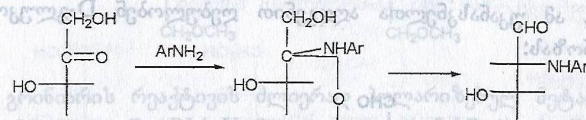
**რეაქციები ამინებთან.** ნახშირწყლები ამინებთან ურთიერთმოქმედებით (მჟავა კატალიზატორების —  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  — თანდასწრებით) წარმოქმნიან N-გლიკოზიდებს. ამ რეაქციაში ნახშირწყლები მონაწილეობენ ღიაჯაჭვიანი ფორმით:



**ამაღორის გადაჯგუფება.** 1925 წელს ამაღორიმ აღმოაჩინა, რომ ალდოპექსოზების არომატულ ამინებთან ურთიერთმოქმედებისას N-გლიკოზიდთან ერთად წარმოიქმნება სტაბილური იზომერი, რომელიც თავდაპირველად შიფის ფუჟე ეკონათ. შემდგომში (1937) კუნმა დაადგინა, რომ ეს პროდუქტია 1-ამინ-1-დეზოქსიალდოზებისა:



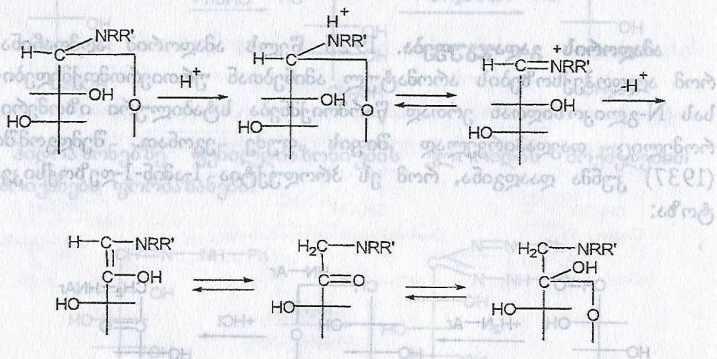
ამაღორის რეაქციაში მონაწილეობს ყველა ამინი — როგორც ცხიმოვანი, ისე არომატული, ასევე ამინმჟავები. როგორც ჰაინსმა აჩვენა კეტოზების ურთიერთმოქმედებით ამინებთან მიმდინარეობს ანალოგიური რეაქცია და წარმოიქმნება 2-ამინ-2-დეზოქსიალდოზების წარმოებულები:



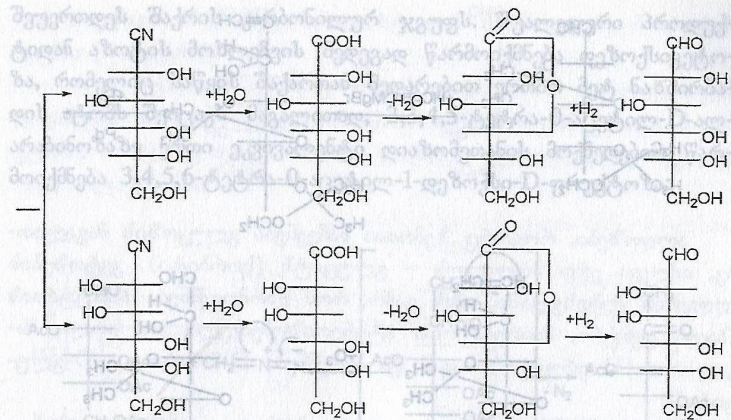
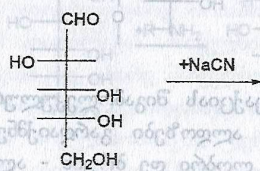
ამაღორ-ჰაინსის რეაქციას შიგამოლეკულური ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის შედეგად ალდოზები გარდაიქმნება კეტოზებად და პირიქით. ეს რეაქციები ლობრი დე ბრუინ - ალბერდ ვან ეკენშტაინის გადაჯგუფების ანალოგიურია.

რეაქციის კატალიზატორებს წარმოადგენს მინერალური და ორგანული მჟავები, ასევე აქტიური მეთილენური ნაერთები (აცეტილაცეტონი, მალონის მჟავა და სხვ.).

გადაჯგუფების შესაძლო მექანიზმი წამოყენებულ იქნა ისბელის, კუნისა და ვეიგანდის მიერ:

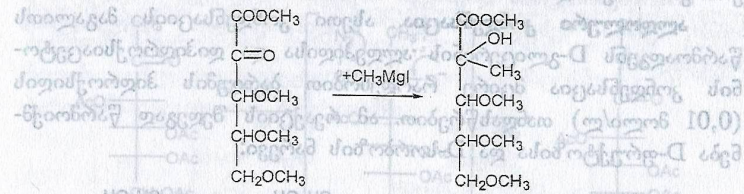


**რეაქცია ციანიდებთან.** HCN-თან და მის მარილებთან ურთიერთმოქმედებით ნახშირწყლები წარმოქმნიან ციანჰიდრიდებს. ციანიდ-იონის მიერთებამ გამოყენება პოვა მონოსაქარიდის ჯაჭვის დასაგრძელებლად. მაგალითად, ნატრიუმის ციანიდის ზემოქმედებით D-არაბინოზა იძლევა D-გლუკოკონფიგურაციის მქონე ორ იზომერულ ციანჰიდრინს. მათი ჰიდროლიზით წარმოიქმნება შესაბამისი იზომერული ალდონის მჟავები, რომლებიც გარდაიქმებიან ლაქტონებად. ამ უკანასკნელთა აღდგენით ღებულობენ D-გლუკოზას და D-მანოზას:

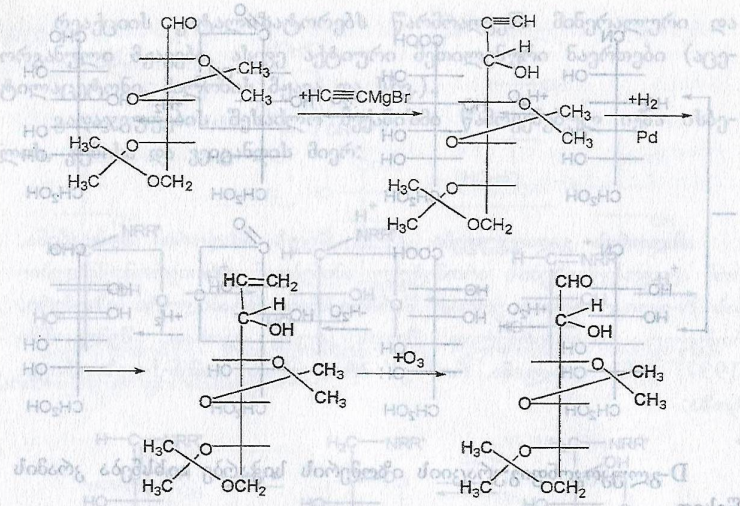


D-გლუკოკონფიგურაციის იზომერის სიჭარბე აისხნება კრამის წესით.

**რეაქცია გრინიარის რეაქტივთან.** ნახშირწყლების ქიმიასში მაგნიუმორგანული სინთეზი გამოყენებულ იქნა ა. გასოკიძის მიერ განშტოებული ნახშირბადოვანი ჯაჭვის შემცველი შაქრების წარმოებულების მისაღებად, მაგალითად:



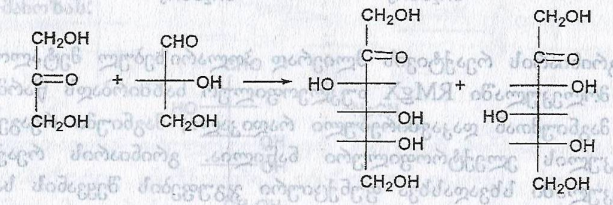
გრინიარის რეაქტივის ძლიერად პოლარიზებულ მეტალორგანულ მოლეკულაში RMgX ნუკლეოფილურ ნახშირბადს წარმოადგენს მაგნიუმთან დაკავშირებული რადიკალი; მაგნიუმი რეაგენტის მოლეკულის ელექტროფილური ნაწილია. გრინიარის რეაქტივი მოლეკულაში სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფების შეყვანის საშუალებას იძლევა, მაგალითად:



ამ შემთხვევაში ჭარბობს L-გლუკოკონფიგურაცია, რაც მოსალოდნელი იყო კრამის წესის მიხედვით.

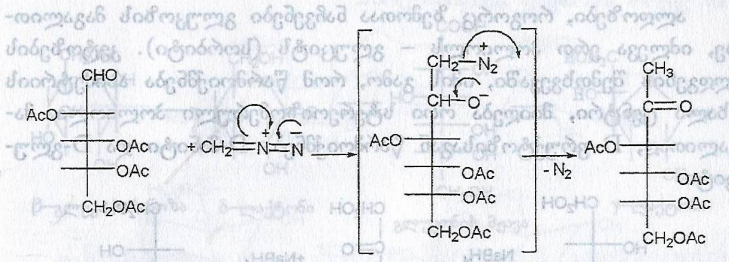
ეს რეაქცია მონოსაქირილების ნახშირბადის ჯაჭვის გაზრდის ერთ-ერთი მეთოდია.

**ალღოლური კონდენსაცია.** ასეთი კონდენსაციის მაგალითს წარმოადგენს D-გლიცერინის ალდეჰიდისა და დიჰიდროქსიაცეტონის კონდენსაცია მცირე რაოდენობით ბარიუმის ჰიდროქსიდის (0,01 მოლი/ლ) თანდასწრებით. ამ რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება D-ფრუქტოზისა და D-სორბოზის ნარევი:

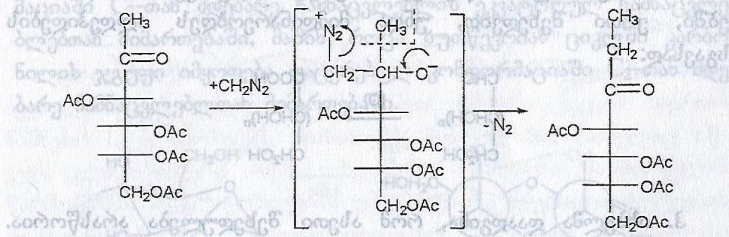


**რეაქცია დიაზომეთანთან.** დიაზომეთანში ნახშირბადის ატომს ახასიათებს ნუკლეოფილური თვისებები, რის გამოც მას შეუძლია

შეუერთდეს შაქრის კარბონილურ ჯგუფს. შუალედური პროდუქტიდან აზოტის მოხლეჩვის შედეგად წარმოიქმნება დეზოქსიკეტოზა, რომელიც საწყის შაქართან შედარებით ერთით მეტ ნახშირბადის ატომს შეიცავს. მაგალითად, 2,3,4,5-ტეტრა-0-აცეტილ-D-არაბინოზაზე ერთი ეკვივალენტი დიაზომეთანის მოქმედებით წარმოიქმნება 3,4,5,6-ტეტრა-0-აცეტილ-1-დეზოქსი-D-ფრუქტოზა:

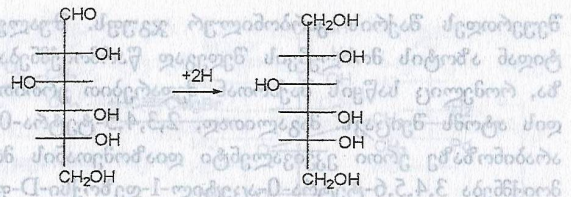


რეაქცია გაგრძელდება მეორე ეკვივალენტი დიაზომეთანის მოქმედებით და წარმოიქმნება 4,5,6,7-ტეტრა-0-აცეტილ-1,2-დეზოქსი-D-არაბინოჰექტ-3-ულოზა:

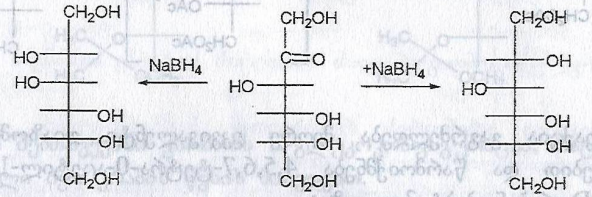


ამგვარად, ეს რეაქცია შეიძლება გამოყენებულ იქნას შაქრის ნახშირბადოვანი ჯაჭვის დასაგრძელებლად 1 და 2 ნახშირბადის ატომით.

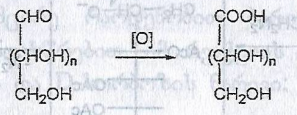
**კარბონილის ჯგუფის აღდგენა.** მონოსაქირილების აღდგენა მიმდინარეობს ჩვეულებრივი ალდეჰიდებისა და კეტონების მსგავსად:



აღლოზები, როგორც ზემოთა ნაჩვენები გლუკოზის მაგალით-ზე, იძლევა ერთ პოლილოს - გლუციტს (სორბიტი). კეტოზების აღდგენის შემთხვევაში, იმის გამო, რომ წარმოიქმნება ასიმეტრიის ახალი ცენტრი, მიიღება ორი სტერეოიზომერული პოლილი. მაგალითად, D-ფრუქტოზისაგან წარმოიქმნება D-მანიტი და D-გლუციტი:

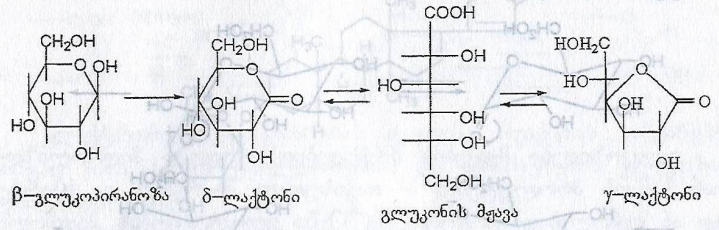


**მონოსაქარიდების დაჟანგვა.** შაქრების დაჟანგვა რბილ პირობებში, ერთი შეხედვით, უნდა მიმდინარეობდეს აღდგენილების მსგავსად:



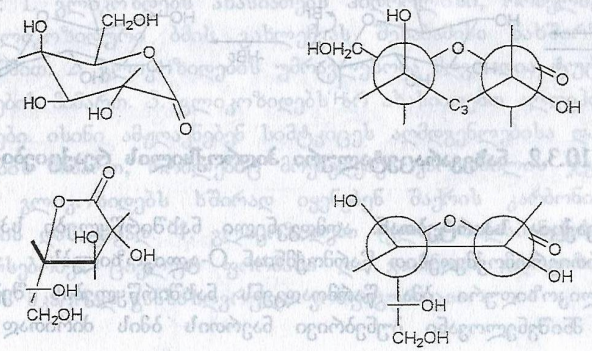
პ. ისებლმა დაადგინა, რომ ასეთი შეხედულება არასწორია. დაჟანგვის რეაქციებში ძირითადად მონაწილეობს პირანოზული ფორმა ეკვატორული ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილით, მაგალითად, გლუკოზის შემთხვევაში, β-გლუკოპირანოზა. ანომერული ფორმა აქსიალური ჰიდროქსილით, მაგალითად, α-გლუკოპირანოზა 250-ჯერ ნელა იჟანგება. β-გლუკოპირანოზის დაჟანგვის შემდეგ დაჟანგვას იწყებს α-გლუკოპირანოზა არა უშუალოდ, არამედ მხოლოდ β-ფორმაში გადასვლის შემდეგ. ამგვარად, α-გლუკოპირანო-

ზის დაჟანგვის მალმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს მისი გარდაქმნა β-ანომერად. ასეთ მექანიზმს ადასტურებს ის ფაქტი, რომ მონოსაქარიდის დაჟანგვის პირველ პროდუქტს წარმოადგენს ექვსწევრიანი δ-ლაქტონი, რომელიც თანდათანობით გადადის უფრო მდგრად ხუთწევრიან γ-ლაქტონში:

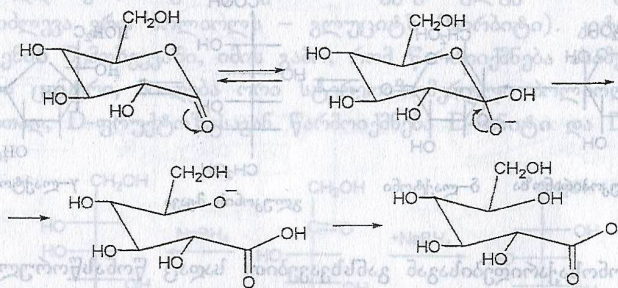


მონოსაქარიდებისაგან განსხვავებით, სადაც წონასწორულ ნარევეში ჭარბობს პირანოზული ფორმა, მრავალი აღდგენის მჟავა ხსნარში უპირატესად γ-ლაქტონის სახით არსებობს.

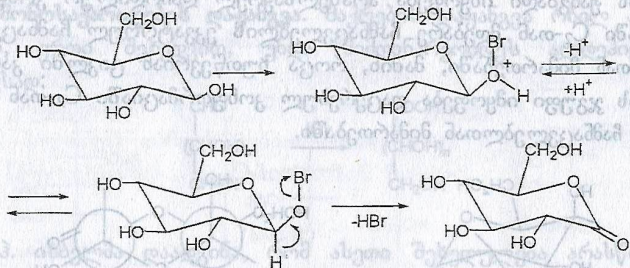
ეს ფაქტი შემდეგნაირად აიხსნება. ექვსწევრიან ციკლში ლაქტონის ფანგბადი იმყოფება არახელსაყრელ დაჩრდილურ კონფორმაციაში C<sub>2</sub>-თან მდებარე ჩამნაცვლებლის ეკვატორულ ჩამნაცვლებლებთან მიმართებაში, მაშინ, როცა ხუთწევრიან ციკლში კარბონილის ჯგუფი იმყოფება დაცერებულ კონფორმაციაში C<sub>2</sub>-თან მდებარე ჩამნაცვლებლთან მიმართებაში.



ამიტომ ტრიგონალური მდგომარეობიდან ტეტრაედრულზე გადასვლა ენერგეტიკულად ხელსაყრელი იქნება ექვსწევრიანი ციკლისათვის და არახელსაყრელი – ხუთწევრიანი ლაქტონისათვის. რადგან ლაქტონის ჰიდროლიზის დროს გარდამავალ მდგომარეობას აქვს სტრუქტურა ტეტრაედრული ნახშირბადული ატომით, ექვსწევრიანი ლაქტონების ჰიდროლიზი ხუთწევრიანებთან შედარებით უფრო სწრაფად მიმდინარეობს:



შაქრებისგან ალდონის მჟავათა მისაღებად საუკეთესო დამჟანგავს ბრომი წარმოადგენს. დაჟანგვა მიმდინარეობს შემდეგი მექანიზმით:

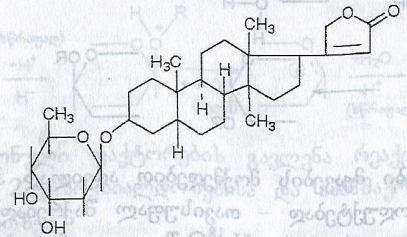


### 10.3.2. ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის რეაქციები

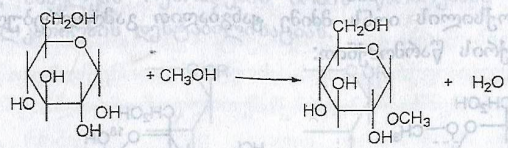
**რეაქცია სპირტებთან.** აღმდგენელი ნახშირწყლები სპირტებთან ურთიერთმოქმედებით წარმოქმნიან O-გლიკოზიდებს.

გლიკოზიდური ბმა წარმოადგენს ნახშირწყლების შემცველი ყველა მნიშვნელოვანი ბუნებრივი ნაერთის ბმის ძირითად ტიპს.

გლიკოზიდებში, ოლიგოსაქარიდებში, პოლისაქარიდებში და ნახშირწყლის შემცველ შერეულ ბიოპოლიმერებში გლიკოზიდური ბმის საშუალებით ხდება მონოსაქარიდული ნაშთების ერთმანეთთან და არანახშირწყლოვან კომპონენტებთან დაკავშირება. გლიკოზიდებს მიეკუთვნება სამკურნალო პრეპარატებიც – საგულე გლიკოზიდები, მაგალითად:

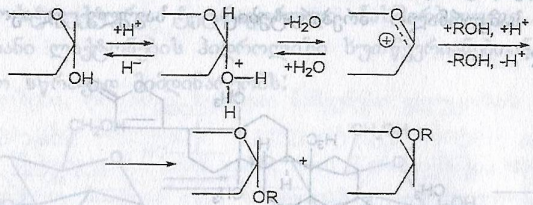


თავდაპირველად გლიკოზიდების წარმოქმნას განიხილავდნენ როგორც წყალბადის ატომის ჩანაცვლებას ნახშირწყლის ციკლური ფორმის ნახევარაცეტალურ ჰიდროქსილში, მაგალითად:

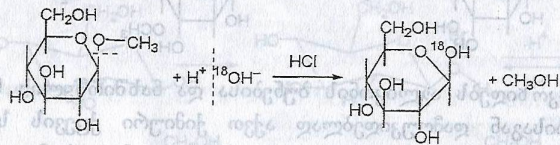


გლიკოზიდებს აგლიკონის ბუნებისა და ნახშირწყლის ნაშთის აგებულებისაგან დამოუკიდებლად აქვთ ქიმიური ქცევის საერთო ნიშნები: 1. გლიკოზიდებს ახასიათებს ჰიდროლიზი, რომელიც იწვევს გლიკოზიდური ბმის გახლეჩვას შესაბამისი ნახშირწყლის წარმოქმნით. 2. გლიკოზიდების უმრავლესობა მდგრადია ტუტეების მოქმედების მიმართ. 3. გლიკოზიდებს არ ახასიათებთ აღდებური რეაქციები. ისინი ამჟღავნებენ სიმტკიცეს აღმდგენლებისა და დამჟანგავების მიმართ, რომლებიც მოქმედებენ კარბონილის ჯგუფზე. ამიტომ გლიკოზიდებს ხშირად იყენებენ შაქრის კარბონილური ფუნქციის დასაცავად. 4. გლიკოზიდები (გლიკოზილამინების გარდა) არსებობენ ციკლურ ფორმაში და გააჩნიათ გლიკოზიდური ცენტრის მკაცრად განსაზღვრული კონფიგურაცია.

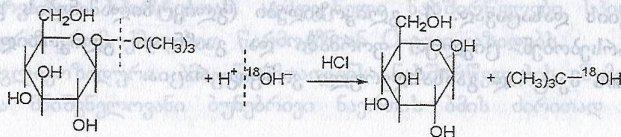
გლიკოზიდები წარმოიქმნება გლიკოზიდურ ცენტრში ნუკლეოფილური ჩანაცვლების შედეგად, რომელიც მიმდინარეობს ციკლის შენარჩუნებით შემდეგი სქემის მიხედვით:



გლიკოზიდები მჟავების მოქმედებით ადვილად ჰიდროლიზდებიან საწყის პროდუქტებად – თავისუფალ შაქრებად და სპირტებად ან ფენოლებად. როგორც  $H_2^{18}O$ -ში გლიკოზიდების ჰიდროლიზის შესწავლით გაირკვა, რომ, აგლიკონის ბუნებაზე დამოკიდებულებით, მოლეკულის გახლეჩვის ადგილი შეიძლება განსხვავებული იყოს. უმრავლეს შემთხვევაში ალკოქსილი და შაქრის ნაშთი იერთებს ჰიდროქსილის იონს მძიმე ჟანგბადით გამდიდრებული თავისუფალი შაქრის წარმოქმნით:



იმავით შემთხვევაში, როცა იზლირება გლიკოზიდურ კარბკათიონზე უფრო მდგრადი აგლიკონის კარბკათიონი, გლიკოზიდის გახლეჩვა მიმდინარეობს აგლიკონსა და ჟანგბადს შორის და ამ დროს ჰიდროქსილი მძიმე ჟანგბადით უერთდება აგლიკონის კარბკათიონს, მაგალითად:

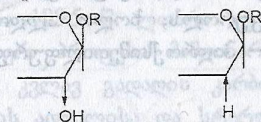


გლიკოზიდების ჰიდროლიზის მექანიზმის თანახმად, პირველ (სწრაფ) სტადიას წარმოადგენს გლიკოზიდური ჟანგბადის ატომის პროტონირება ოქსონიუმის იონის წარმოქმნით. ნულ სტადიაზე, რომელიც განსაზღვრავს რეაქციის ჯამურ სიჩქარეს, მიმდინარეობს ოქსონიუმის იონის დისოციაცია გლიკოზიდ-კათიონის წარმოქმნით, რომელიც სწრაფად რეაგირებს წყალთან მონოსაქარიდის წარმოქმნით:

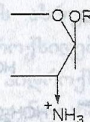


ელექტრონული ფაქტორების გავლენა რეაქციის სიჩქარეზე კარგად ჩანს 2-დეზოქსიალდოზებისა და ამინშაქრების გლიკოზიდების მაგალითზე.

2-დეზოქსიალდოზებში, ალდოზებისაგან განსხვავებით, არ არსებობს  $C_2$ -თან მდებარე ჰიდროქსილის ჯგუფის ინდუქციური ეფექტი, რაც ამცირებს გლიკოზიდურ სიმკვრივეს გლიკოზიდურ ცენტრზე, ამწვლავს ოქსონიუმის იონის წარმოქმნას და იწვევს გლიკოზიდ-კათიონის დესტაბილიზაციას.

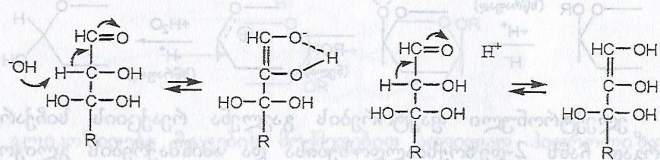


ამინშაქრების მაღალი მდგრადობა ჰიდროქსილის მიმართ აიხსნება მჟავა არეში ამინის ჯგუფზე დადებითი მუხტის წარმოქმნით, რომელიც აფერხებს ჟანგბადის ატომის პროტონირებას და იწვევს გლიკოზიდ-კათიონის დესტაბილიზაციას:



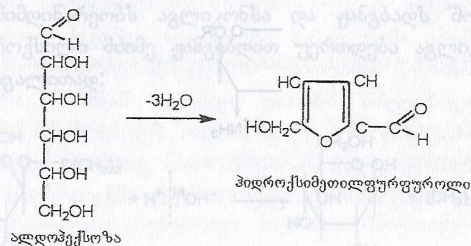
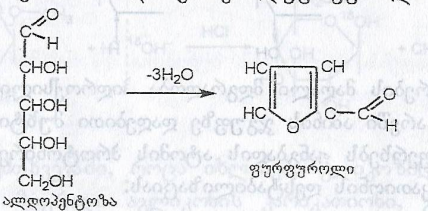
### 10.3.3. მონოსაქარიდების გარდაქმნები მჟავებისა და ფუძეების მოქმედებით

მონოსაქარიდები მჟავებისა და ტუტეების მოქმედებით განიცდიან მრავალრიცხოვან გარდაქმნებს. ამ პროცესის პირველ, საერთო სტადიას წარმოადგენს ენოლიზაცია, რომელიც კატალიზდება ფუძეებითა და მჟავებით:

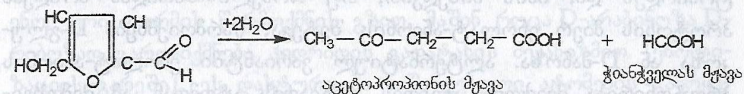


შემდგომი გარდაქმნები მჟავა და ტუტე გარემოში მიმდინარეობს სხვადასხვა გზით და დამოკიდებულია გამოყენებული მჟავას და ფუძის ბუნებასა და კონცენტრაციაზე.

მონოსაქარიდებზე ძლიერი მინერალური მჟავების მოქმედებისას ხდება წყლის მოხლეჩვა და პეტეროციკლური ნაერთის — ფურფუროლის წარმოქმნა. ალდოპენტოზები (არაბინოზა) ამ შემთხვევაში იძლევა ფურფუროლს, ხოლო ალდოჰექსოზები (გლუკოზა) იმავე პირობებში — ჰიდროქსიმეთილფურფუროლს:



ჰიდროქსიმეთილფურფუროლი ძალიან ადვილად იერთებს წყალს და იძლევა ლევულინის (აცეტოპროპიონის) და ჭიანჭველას მჟავებს:



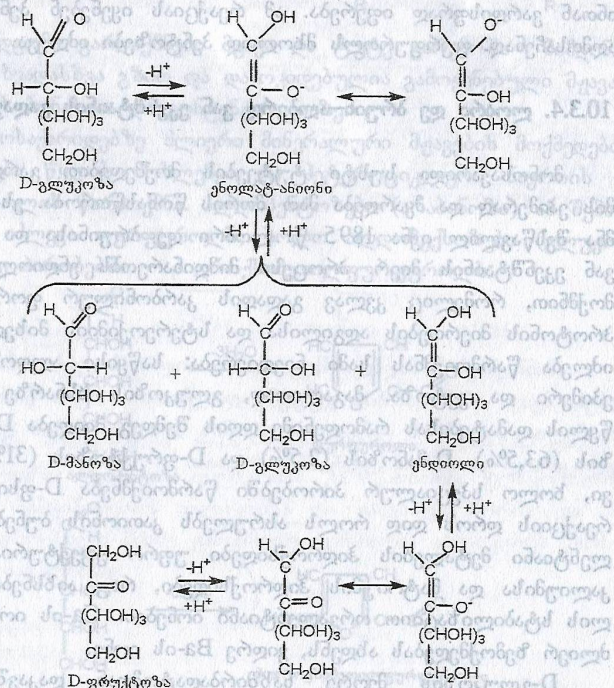
აღნიშნული ნაერთები რეაგირებენ ფენოლებთან და არომატულ ამინებთან შეფერილი პროდუქტების წარმოქმნით, რის გამოც ამ რეაქციებს ზოგჯერ იყენებენ მონოსაქარიდების თვისებრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის. ფურფუროლი ძმარმჟავა ანილინთან ვარდისფრად იფერება. ამ რეაქციას იყენებენ პენტოზების აღმოსაჩენად. ფურფუროლს მხოლოდ პენტოზები იძლევა.

### 10.3.4. ლობრი დე ბრუინ-ალბერდ ვან ეკენშტაინის გადაჯგუფება

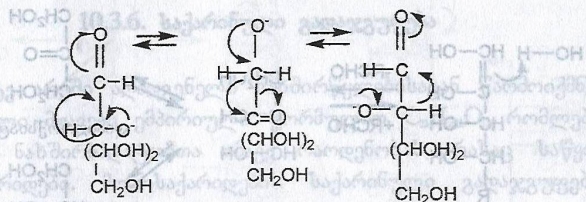
მონოსაქარიდი სუსტი ტუტეების მოქმედებით გარდაიქმნება მის ეპიმერად და მყარდება მათ შორის წონასწორობა. ეს გარდაქმნა შესწავლილ იქნა 1895 წ. ლობრი დე ბრუინისა და ალბერდ ვან ეკენშტაინის მიერ. პროცესი მიმდინარეობს ენდიოლის წარმოქმნით, რომელიც კვლავ გადადის კარბონილურ ფორმაში და პროტონის მიერთების ადგილისა და სტერეოქიმის მიხედვით შეიძლება წარმოიქმნას სამი ნივთიერება: საწყისი ალდოზა, მისი ეპიმერი და კეტოზა. მაგალითად, გლუკოზის ხსნარზე კირიანი წყლის დამატებისას რამოდენიმე დღის შემდეგ მიიღება D-გლუკოზის (63,5%), D-მანოზის (2,5%) და D-ფრუქტოზის (31%) ნარევი, ხოლო სპეციალურ პირობებში წარმოიქმნება D-ფსიქოზა. ამ რეაქციის დროს დიდ როლს ასრულებს კათიონის ბუნება: ორვალენტანი მეტალების ჰიდროქსიდები უფრო ეფექტურია, ვიდრე კალციუმისა და ნატრიუმის ჰიდროქსიდები, რაც აიხსნება ენდიოლის სტაბილიზაციით ორვალენტანი იონებით. Ca-ის იონი უფრო ძლიერ ზემოქმედებას ახდენს, ვიდრე Ba-ის იონი.

D-გლუკოზის მეორე ნახშირბადატომთან დაკავშირებული წყალბადის ატომი ძვრადობით გამოირჩევა, რადგანაც ელექტროაქ-

ცეპტორულ (ჰიდროქსიდის და ალდეჰიდის) ჯგუფებთან ახლოს მდებარეობს. სუსტ ტუტე არეში ხდება მისი მოწყვეტა და ენოლატ-ანიონის წარმოქმნა. ეს უკანასკნელი შეიძლება კვლავ პროტონირდეს და, იმის მიხედვით, თუ რომელი მხრიდან მოხდება პროტონის მიერ ენოლატ-ანიონის შეტევა, წარმოიქმნება D-გლუკოზა ან D-მანოზა. ალტერნატიულ ვარიანტში ენოლატ-ანიონის პროტონირება შეიძლება მოხდეს ჟანგბადის ატომთან. ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება ენდიოლური ფრაგმენტის შემცველი ნაერთი, რომელიც მეორე ნახშირბადატომთან არსებული ჰიდროქსიდის ჯგუფის პროტონის მოწყვეტისას გარდაიქმნება ახალ ენოლატ-ანიონად. ამ უკანასკნელის ხელახალი პროტონირებით კი მიიღება D-ფრუქტოზა:



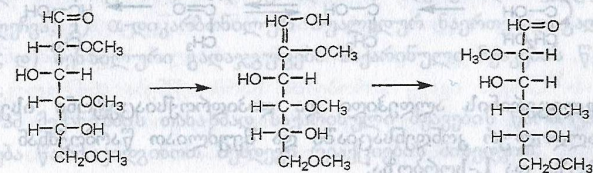
ნახშირწყლები წარმოადგენს ინდუქციური ეფექტების სამეფოს, რაც განაპირობებს ნახშირწყლების რიგში ჰომოლოგ-ანალოგთა რეაქტივობის მიმდინარეობას განსხვავებული მექანიზმით. მაგალითად, D-გლუკოზის ეპიმერიზაცია D-მანოზად მიმდინარეობს ენოლური ფორმის წარმოქმნის გზით, მაშინ როცა D-არაბინოზა D-რიბოზად გარდაიქმნება ჰიდრიდის გადატანის მექანიზმით (ენოლიზაციის გარეშე). ეს დასტურდება ნიშანდებული ატომების გამოყენებით. D-რიბოზა-2-ტ-სგან წარმოქმნილი D-არაბინოზა რადიოაქტივობას არსებითად შეიცავს C-ატომთან.

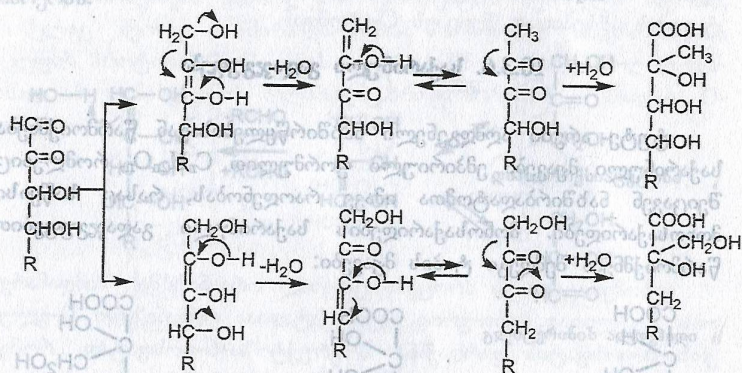
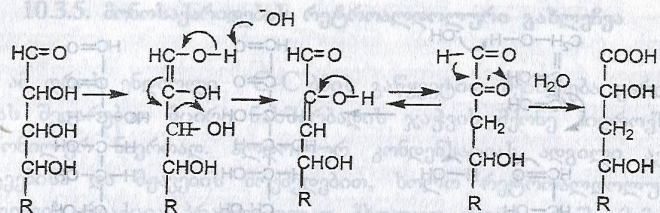


იზომერაციის ეს პროცესი ცოცხალ ორგანიზმშიც მიმდინარეობს. მაგალითად, ერთ-ერთი ასეთი სტადია ორგანიზმში D-გლუკოზა-6-ფოსფატის გარდაქმნა D-ფრუქტოზა-6-ფოსფატად, რომელიც ფერმენტ გლუკოზაფოსფატიზომერაზის საშუალებით სორციელდება.

უნდა აღინიშნოს, რომ ლობრი დე ბრუინ-ალბერდ ვან ეკენ-შტაინის რეაქცია მიმდინარეობს სწრაფად შედარებით რბილ პირობებში. ამ რეაქციამ დიდი გამოყენება პოვა მთელი რიგი ძნელად-ხელმისაწვდომი კეტოზების სინთეზში.

აღნიშნული რეაქციით შესაძლებელია ძნელად ხელმისაწვდომი მეთილირებული ალდოზების მიღება მათი ეპიმერებისაგან. მაგალითად, 2,4,6-ტრი-0-მეთილ-D-მანოზა მიღებულ იქნა შედარებით ხელმისაწვდომ 2,4,6-ტრი-0-მეთილ-D-გლუკოზისაგან:

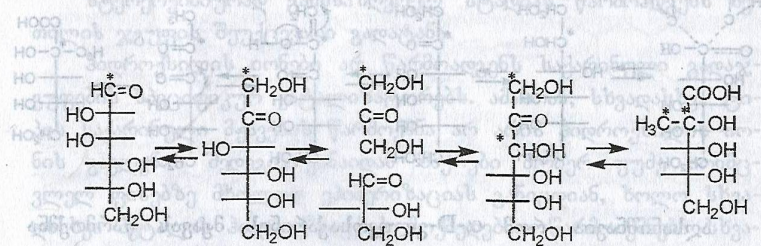




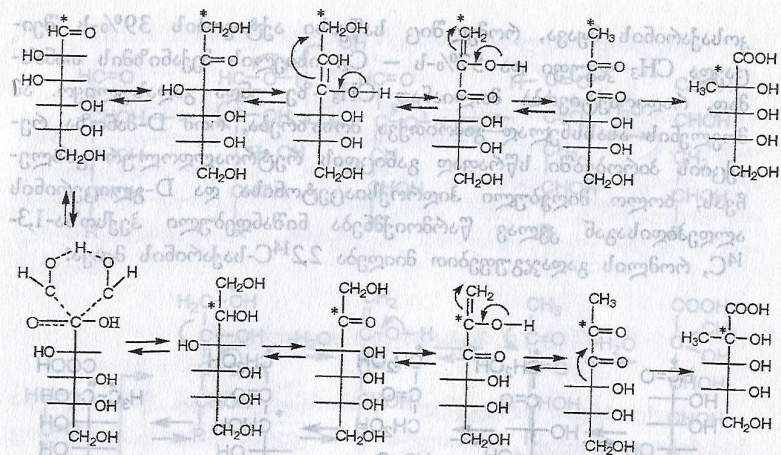
მოცემული შუალედური დიკარბონილური ნაერთები, რომლებიც მონაწილეობენ საქარინული მჟავების წარმოქმნის რეაქციებში, სინთეზირებულია ან გამოყოფილია შესაბამისი ჩანაცვლებული შაქრების ტუტით დამუშავებით მიღებული პროდუქტებისაგან. ისინი სწრაფად გარდაიქმნებიან საქარინულ მჟავებად.

ზემოთ მოცემული მექანიზმი მტკიცდება ნიშანდებულ ნეარტებზე ჩატარებული ექსპერიმენტითაც. გალაქტოზა-1-<sup>14</sup>C-ზე Ca(OH)<sub>2</sub>-ის მოქმედებით მიიღება α-D-გალაქტოპეტასაქარინის მჟავა, რომელშიც საწყისი აქტივობის 95%-ს შეიცავს კარბოქსილის ჯგუფი, რაც სრულ შესაბამისობაშია ისბელის მექანიზმთან. ლაქტოზა-1-<sup>14</sup>C-სგან იგივე პირობებში წარმოიქმნება α-D-გლუკოიზო-საქარინის მჟავა, რომელშიც საწყისი აქტივობის 94%-ს შეიცავს C2, რაც ასევე ეთანხმება ისბელის მექანიზმს. D-მანოზა-1-<sup>14</sup>C-ის კალციუმის ჰიდროქსიდით დამუშავებით წარმოიქმნება α-D-გლუ-

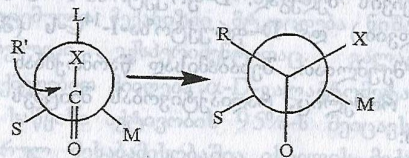
კოსაქარინის მჟავა, რომელშიც საწყისი აქტივობის 39%-ს შეიცავდა CH<sub>3</sub> ჯგუფი და 57%-ს - C<sub>2</sub>. ისბელის მექანიზმის თანახმად, რადიოაქტივობა მოლიანად CH<sub>3</sub> -ზე უნდა გადასულიყო. ამ მოვლენის ასახსნელად გამოითქვა მოსაზრება, რომ D-მანოზა რეაქციის პირობებში სწრაფად განიცდის რეტროალდოლურ გახლეჩვას, ხოლო მიღებული ჰიდროქსიაცეტონისა და D-გლიცერინის აღდგენისაგან კვლავ წარმოიქმნება ნიშანდებული ჰექსოზა-1,3-<sup>14</sup>C, რომლის გადაჯგუფებით მიიღება 2,2-<sup>14</sup>C-საქარინის მჟავა:



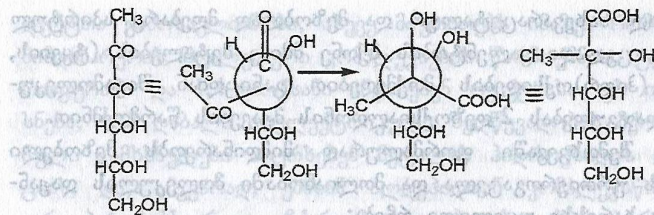
ეს ჰიპოთეზა უარყოფილ იქნა ჯ. სოუდენისა და მისი თანამშრომლების მიერ. მათი აზრით, ტრიოზების რეკომბინაციით კეტოზაში რადიოაქტივობა თანაბრად უნდა გადაწილდეს C<sub>1</sub>-ს და C<sub>2</sub>-ს შორის და ისბელის სქემის მიხედვით უნდა წარმოიქმნას α-D-გლუკოსაქარინის მჟავა, რომელშიც თანაბარი ხარისხით რადიაქტიური იქნება C<sub>2</sub> და ნახშირბადის ატომი CH<sub>3</sub>-ში. ნავარაუდევია იყო D-მანოზა-1-<sup>14</sup>C-ის იზომერიზაცია D-გლუკოზა-2-<sup>14</sup>C-ად წარმოქმნილ შუალედურ ნაერთში C<sub>1</sub> და C<sub>2</sub>-ს შორის შიგამოლეკულური გახლეჩვის შედეგად. D-ფრუქტოზა-1-<sup>14</sup>C-ს (ისბელის მექანიზმის მიხედვით) და D-ფრუქტოზა-1-<sup>14</sup>C-ს (შიგამოლეკულური მექანიზმით) შეუძლიათ, შესაბამისად წარმოქმნან α-D-გლუკოსაქარინის მჟავა, რომელიც, რადიაქტივობას შეიცავს მეთილის ჯგუფსა და C<sub>2</sub>-ში:



აღსანიშნავია, რომ  $\alpha$ -D-გლუკოსაქარინის მჟავას წარმოქმნა სტერეოსპეციფიკურად მიმდინარეობს ( $\beta$ -იზომერის წარმოქმნის გარეშე). ეს ფაქტი შეიძლება შემდეგნაირად აიხსნას. თუ ახალი ასიმეტრიული ცენტრი უკვე არსებულის გვერდით წარმოიქმნება, მაშინ პროლუქტის კონფიგურაციას მეტ-ნაკლებად განსაზღვრავს საწყისი ნივთიერების კონფიგურაცია (ასიმეტრიული ინდუქცია). კრამის წესის თანახმად, კარბონილურ ჯგუფთან მიერთებისას პროლუქტის კონფიგურაცია შეიძლება ვიწინასწარმეტყველოთ, თუ გამოვსახავთ კარბონილის ორიენტაციას ორ უმცირეს ჩამნაცვლებელს შორის (M,S) ნახშირბადის ასიმეტრიულ ატომთან და რეაგენტის (R) მოახლოებას უმცირესი ჯგუფის (S) მხრიდან:



შემოთქმულიდან გამოდინარე  $\alpha$ -D-გლუკოსაქარინის მჟავას წარმოქმნა შეიძლება შემდეგნაირად აიხსნას:



სტერეოქიმიურად განმსაზღვრელ სტადიას წარმოადგენს მე-ოთხის ჯგუფის შუქცევადი გადატანა.

ჰიდროქსილის იონები არ წარმოადგენს საქარინული გადაჯგუფების სპეციფიკურ კატალიზატორებს. ამასთან, სხვადასხვა ტიპის საქარინული მჟავების წარმოქმნა არ არის ჰიდროქსილის იონის გავლენის შედეგი, ვინაიდან შაქრები ძლიერ ფუფე იონმცველ ფისებზე მხოლოდ ეპიმერიზაციას განიცდიან, ხოლო სხვადასხვა მეტალის ჰიდროქსიდების მოქმედებით წარმოიქმნება სხვადასხვა ტიპის საქარინული მჟავა. აქედან შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ საქარინული გადაჯგუფების ძირითადი გამომწვევი ფაქტორი მეტალის იონის ბუნებაა. მაგალითად, შაქრებზე  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ის მოქმედებით ძირითადად მიიღება გლუკოსაქარინის მჟავა, ხოლო  $\text{NaOH}$ -ის მოქმედებით – მეტასაქარინის მჟავა.

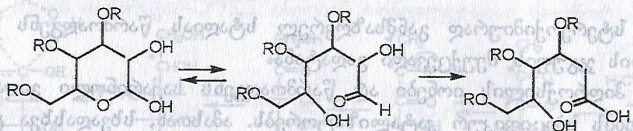
### 10.3.7. ნახშირწყლების მჟავური გადაჯგუფება

კარბონილური და სპირტული ჯგუფების თანარსებობა განაპირობებს ნახშირწყლების დიდ რეაქციუნარიანობას და მიდრეკილებას სხვადასხვა გარდაქმნებისადმი, სუსტი აგენტების მოქმედების შემთხვევებშიც კი. რეაქციის მიმართულება იცვლება რეაქციის პირობების მიხედვით. ნახშირწყლები ხასიათდებიან დიდი უძღვრადობით ტუტე ხსნარებში, განიცდიან დიასტერეოზომერულ და ეპიმერულ გარდაქმნებს, კანიცაროს რეაქციას, საქარინულ გადაჯგუფებას და რეტროალდოლურ განლეჩვას, რომელთა პროლუქტებს შეუძლიათ ახალ რეაქციებში ჩართვა.

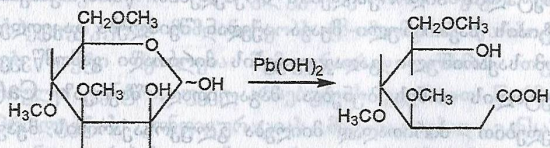
ერთ-ერთი ჩვენგანის მიერ (რ. ვანოკიძე) დადგენილ იქნა, რომ ნაწილობრივ ჩანაცვლებული ალდოზები, რომლებიც შეიცავენ

თავისუფალ ნახევარაცეტალურ და მეზობლად მდებარე სპირტულ ჯგუფებს, ცვლადი ვალენტობის მქონე მძიმე მეტალების (ტყვიის, კალის) (ჰიდრ)ოქსიდების მოქმედებით განიცდიან შიგამოლეკულურ გადაჯგუფებას 2-დეზოქსიალდონის მჟავების წარმოქმნით.

ამ შემთხვევაში ფორმალურად მიმდინარეობს მეზობელი ჯგუფების ურთიერთგაცვლა და მთლიანობაში მოლეკულის დაჟანგულობის ხარისხი უცვლელი რჩება:



მაგალითად, ტყვიის ჰიდროქსიდის მოქმედებით 3,4,6-ტრი-*O*-მეთილ-*D*-მანოპირანოზა გადადის 2-დეზოქსი-3,4,6-ტრი-*O*-მეთილ-*D*-გლუკონის მჟავაში.



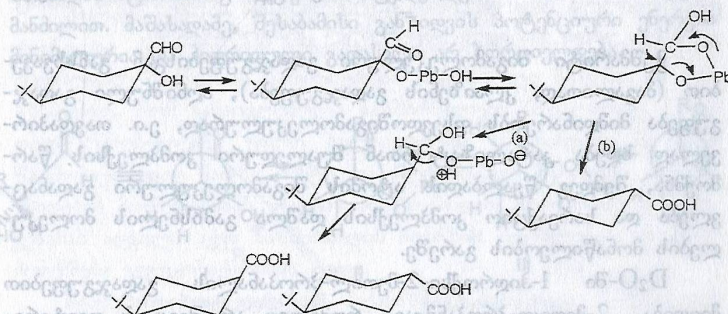
გადაჯგუფება მიმდინარეობს აციკლური ფორმის წარმოქმნით.  $\text{NaNO}_3$ -ის დამატებით რეაქციის სიჩქარე იზრდება, რადგან ნეიტრალური მარილები ნახშირწყლების ციკლურ და აციკლურ ფორმებს შორის წონასწორობას გადაწვევენ ამ უკანასკნელთა წარმოქმნის მიმართულებით, რაც იწვევს ნახშირწყლის რეაქციის უნარიანობის გაზრდას.

ცვლადი ვალენტობის მქონე მეტალის იონის კატალიზური აქტიურობა იმით აიხსნება, რომ უანგვა-აღდგენითი პოტენციალის შემცირებით შესაძლებელია შუალედური კომპლექსის წარმოქმნა. კომპლექსის წარმოქმნაზე მიუთითებს სარეაქციო ნარევის მოყავისფრო-ყვითელი, ზოგჯერ მოწითალო შეფერილობა. ცენტრიფუგირებისა და შეფერილ ხსნარში ნახშირბადის დიოქსიდის გატარების შემდეგ ადგილი აქვს ტყვიის კარბონატის გამოლექვას და ხსნარის გაუფერულებას. ის ფაქტიც, რომ კატალიზატორის რაოდენობის გადიდებით იზრდება რეაქციის სიჩქარე და არა საბოლოო პრო-

დუქტთა გამოსავლიანობა, ასევე მიუთითებს იმაზე, რომ რეაქცია მიმდინარეობს შუალედური კომპლექსების წარმოქმნით. ტეტრაჰიდროფურანი და 1,4-დიოქსანი აჩქარებენ რეაქციას. ეს იმით აიხსნება, რომ დაბალი დიელექტრიკული შეღწევადობის მქონე ორგანული გამხსნელები აფერხებენ მეტალის ჰიდროქსიდის დისოციაციას, და, ამგვარად, ქმნიან ალდეჰიდთან კომპლექსწარმოქმნის კარგ პირობებს, რითაც ჩქარდება ალდეჰიდის დისპროპორციონირება. რეაქციის ინჰიბირება ძლიერი კომპლექსწარმოქმნელებით (ეთილენდიამინი, ეთილენდიამინტეტრამმარმჟავა) ასევე მეტყველებს ამ პროცესში შუალედურ კომპლექსწარმოქმნასთან დაკავშირებული მექანიზმის არსებით როლზე. მეთანოლისა და ეთანოლის დამატება ასევე ანელებს რეაქციას, რადგანაც ისინი გამოდიან კომპლექსწარმოქმნელთა როლში და კონკურენციას უწევენ ალდეჰიდს მეტალის იონთან დასაკავშირებლად.

ამ გადაჯგუფების მექანიზმის შესასწავლად მოდელურ ნაერთად აღებულ იქნა ცის-4-ტრეტ-ბუტილ-2-ჰიდროქსიცელოპენტანალი. მოლეკულაში დიდი მოცულობის იზობუტილის ჯგუფის შეყვანა, რომელიც აფიქსირებს ციკლის კონფიგურაციას, გადაჯგუფების სტერიული მიმდინარეობისა და ფიქსირებული ჩამნაცვლების მიმართ (ცის ან ტრანს) რეაქციის სტერეოქიმიის დადგენის საშუალებას იძლევა.

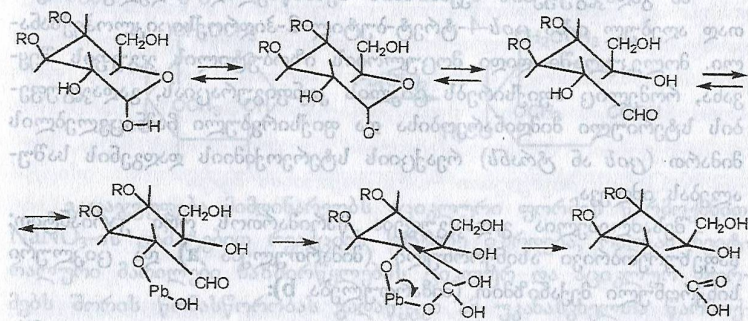
შესაძლებელია გადაჯგუფება წარიმართოს ორი ვარიანტით: საფეხურეობრივი ასინქრონული (მიმართულება **a**) და ციკლური სინქრონული მექანიზმით (მიმართულება **b**):



ციხ-ჰიდროქსილდეჰიდისგან წარმოიქმნება მჟავას მხოლოდ ტრანს-ნიზომერი, რაც ადასტურებს რეაქციის მსვლელობას ბ სქემის მიხედვით, რომლის საკვანძო სტადიას წარმოადგენს 1,2-ჰიდრიდული გადანაცვლება. ნელი სტადია, რომელიც განსაზღვრავს მთელი პროცესის სიჩქარეს, კომპლექსის წარმოქმნაა. მისი შემდგომი გადაჯგუფება წარმოადგენს სწრაფ სტადიას. კვანძურ-ქიმიური გამოთვლები ადასტურებენ მოწოდებულ მექანიზმს.

რეაქცია საფეხურებრივი მექანიზმით რომ მიმდინარეობდეს, მაშინ შუალედური კარბკათიონის გამო უნდა წარმოქმნილიყო მჟავათა ნარევი სარეაქციო ცენტრთან შენარჩუნებული და შებრუნებული კონფიგურაციებით.

ამგვარად, თავისუფალი ფსევდოალდეჰიდური და მეზობელი ძეორადი სპირტული ჯგუფების შემცველი ნახშირწყლის გადაჯგუფება შეიძლება გამოისახოს შემდეგი სქემით:



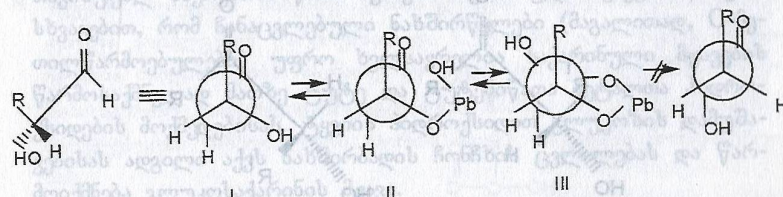
ჭეშმარიტი შიგამოლეკულური გადაჯგუფებისგან განსხვავებით (მაგალითად, კლავინის გადაჯგუფება), აღნიშნული გადაჯგუფება მიმდინარეობს ფსევდოშიგამოლეკულურად, ე.ი. თავდაპირველად ხდება კატალიზატორთან შუალედური კომპლექსის წარმოქმნა, შემდეგ წყალბადის ატომის შიგამოლეკულური გადანაცვლება და სარეაქციო კომპლექსის დაშლა გამხსნელის მოლეკულების მონაწილეობის გარეშე.

D<sub>2</sub>O-ში 1-ჰიდროქსი-2-მეთილ-პროპანალის გადაჯგუფებით მიიღება 2-მეთილ-პროპანმჟავა, რომელიც არ შეიცავს დეიტერი-

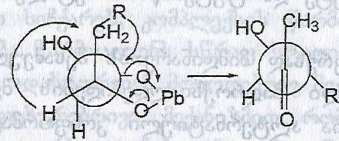
უმს მოლეკულაში, რაც ასევე მიუთითებს რეაქციის მიმდინარეობაზე შიგამოლეკულური მექანიზმით. ასეთ მექანიზმზე მეტყველებს ის ფაქტიც, რომ აღნიშნული გადაჯგუფება არ მიმდინარეობს ალკოჰოლატის და ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების ჰიდროქსიდების მოქმედებით.

რეაქცია უმთავრესად მიმდინარეობს მესამეული და სივრცულად დაბრკოლებული ჰიდროქსილდეჰიდების შემთხვევაში. ამის ახსნა შესაძლებელია ალტერნატიული კონფორმაციების განხილვით. სტერეოეკუქტონული ფაქტორები, რომლებიც გავლენას ახდენენ მრავალი რეაქციის მიმართულებაზე, უფრო მეტ მნიშვნელობას იძენს კონფორმაციულ ხისტი სისტემებისათვის, რომელთა სტერეოქიმიის უმნიშვნელო ცვლილებებმა შეიძლება გამოიწვიოს რეაქციის მიმართულების სრული ინჰიბირება ან ცვლილება.

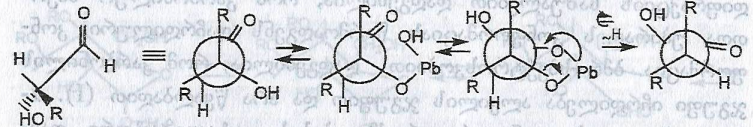
მიკროტალღური სპექტროსკოპიის მეთოდით და ელექტრონთა დიფრაქციის საშუალებით დადგენილია, რომ კარბონილურ ნაერთთა უბირატეს კონფორმაციას წარმოადგენს დაჩრდილური კონფორმაცია. ბმრ-სპექტროსკოპიით დადგენილია, რომ კარბონილის ჯგუფი იჩრდილება ალკილის ჯგუფით და არა წყალბადით (I). α-ჰიდროქსილდეჰიდთან ურთიერთქმედებისას კატალიზატორი თავდაპირველად რეაგირებს ჰიდროქსილის ჯგუფთან და წარმოქმნის კომპლექსს (II), რომელშიც კარბონილური ნაერთის კონფორმაცია მთლიანად ფიქსირებულია. ამიტომ შუალედური ხელატური კომპლექსი (III) დაფიქსირებულია დაჩრდილულ მდგომარეობაში ნახშირბადის ატომთან უახლოეს ჩამნაცვლებლებს შორის მინიმალური მანძილით. მაშასადამე, შესაბამისი განზიდვის პოტენციური ენერგია მინიმალურია და ჰიდრიდული გადასვლა არ ხორციელდება.



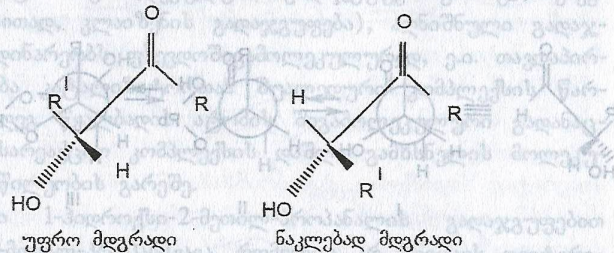
ამ შემთხვევაში ხდება მხოლოდ ჰიდროქსილდეჰიდების გარდაქმნა ჰიდროქსიკეტონებად (ელექტრონთა შებრუნებული ციკლური გადასვლა):



თუ ჩამნაცვლებლის მოცულობა ძალიან დიდია (როგორცაა  $(CH_3)_3CCHOHCHO$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}CHOHCHO$ ,  $CH_3-(CH_2)_5-CHO$  და ალდეჰიდები), უფრო მდგრადია კონფორმაცია, რომელშიც კარბონილის ჯგუფი დაჩრდილულია წყალბადით, რის გამოც შესაძლებელია მჟავას წარმოქმნა:



კეტონებისთვისაც უფრო ხელსაყრელია დაჩრდილული კონფორმაციები. უპირატესი კონფორმერი, რომელშიც ჩამნაცვლებელი (და არა წყალბადი) ჩრდილაკს კარბონილის ჯგუფს, უფრო დამახასიათებელია კეტონისთვის, ვიდრე ალდეჰიდისთვის. ასეთი კონფორმაცია ჩამნაცვლებელს საშუალებას აძლევს დაიკავოს ტრანსიდიდული მდგომარეობა. ალტერნატიულ კონფორმერს ჩამნაცვლებელი უნდა გააჩნდეს დაცვრებულ კონფორმაციაში:



ამ მიზეზით, ჰალოგენკეტონებისგან განსხვავებით, არ ხორციელდება მარტივი ჰიდროქსიკეტონების მჟავური გადაჯგუფება. ამ შემთხვევაში ხდება მხოლოდ იზომერული ჰიდროქსიკეტონური გარდაქმნა.

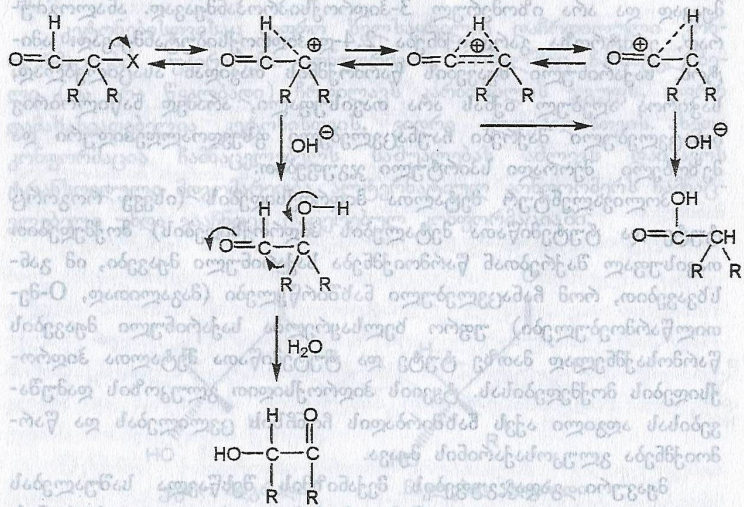
ნახშირწყლების მჟავური გადაჯგუფება საქარინული გადაჯგუფების ანალოგიურია, მაგრამ მათ შორის არის პრინციპული განსხვავებაც: პირველი მიმდინარეობს შიგამოლეკულური, ხოლო მეორე მოლეკულათშორისი მექანიზმით, რომლის დროსაც ადგილი აქვს β-ელიმინირებას და შემდეგ ბენზილურ გადაჯგუფებას. მჟავური გადაჯგუფების მალიმიტირებელ სტადიას წარმოადგენს კატალიზატორთან შუალედური კომპლექსის წარმოქმნა. α-დიკარბონილურ ნაერთთა (რომლებიც შემდეგ განიცდიან ბენზილურ გადაჯგუფებას საქარინული მჟავების წარმოქმნით) ენოლიზაციისა და წარმოქმნის სიჩქარე აჭარბებს კომპლექსის წარმოქმნის სიჩქარეს და, ამგვარად, დაუცველი ნახშირწყლები ანალოგიურ პირობებში განიცდიან საქარინულ გადაჯგუფებას.

როგორც ცნობილია, ჩაუნაცვლებელი გლიცერინის ალდეჰიდი გადაჯგუფების შედეგად გარდაიქმნება რძის მჟავად — საქარინის მჟავად და არა იზომერულ 3-ჰიდროქსიპროპანმჟავად. ანალოგიურად, ერიტროზა გარდაიქმნება 2,4-დიჰიდროქსიბუტანმჟავად. ამიტომ, საქარინული მჟავების წარმოქმნის თავიდან ასაცილებლად, საჭიროა ადებულ იქნას არა თავისუფალი, არამედ ნაწილობრივ ჩანაცვლებული შაქრები ჩაუნაცვლებელი ფსევდოალდეჰიდური და მეზობელი მეორადი სპირტული ჯგუფებით.

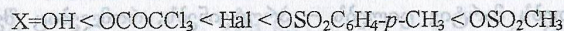
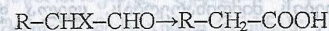
პოლივალენტურ მეტალთა ჰიდროქსიდების (ისევე როგორც ტუტე და ტუტემიწათა მეტალების ჰიდროქსიდების) მოქმედებით თავისუფალ შაქრებთან წარმოიქმნება საქარინული მჟავები, იმ განსხვავებით, რომ ჩანაცვლებული ნახშირწყლები (მაგალითად, O-მეთილწარმოებულები) უფრო ხელსაყრელია საქარინული მჟავების წარმოსაქმნელად მათზე ტუტე და ტუტემიწათა მეტალთა ჰიდროქსიდების მოქმედებისას. ტყვიის ჰიდროქსიდით გლუკოზის დამუშავებისას ადგილი აქვს ნახშირბადის ჩონჩხის ცვლილებას და წარმოიქმნება გლუკოსაქარინის მჟავა.

მჟავური გადაჯგუფების მექანიზმის შესწავლა საშუალებას იძლევა დავასკვნათ, რომ C-2-თან ჩანაცვლებული ელექტრონაქ-

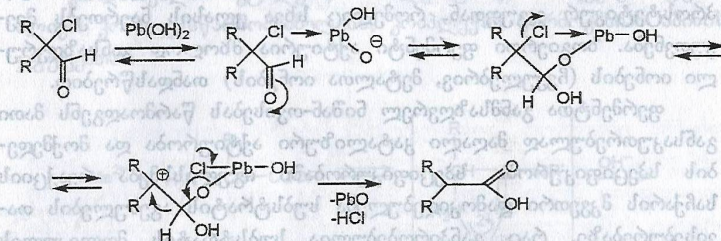
ცეპტორული ჯგუფები ზრდიან კარბონილური ნაერთების რეაქცი-  
სუნარიანობას, აადვილებენ X მოსლენჯვას, რამდენადაც  $C^{δ+}-X^{δ-}$   
კავშირი თავიდანვე პოლარულია, ხოლო ნახშირბადის ატომი —  
ელექტროფილური. ჩამნაცვლების (წამსვლელი ჯგუფის) დიდი  
-I ეფექტი აადვილებს გადაჯგუფებას. ალდოზები და კეტოზები α-  
მდგომარეობაში ჩანაცვლებული ელექტრონაქცეპტორული ჯგუფე-  
ბით ადვილად განიცდიან დისპროპორციონირების რეაქციას და  
გარდაიქმებიან 2-დეჰოქსიალდონის მჟავებად. კარბონილურ ნაერ-  
თთა მჟავური იზომერაცია, რომლებიც კარბონილის ჯგუფის მე-  
ზობლად მდებარე ნახშირბადატომთან შეიცავენ ელექტრონაქცეპ-  
ტორულ ჩამნაცვლებლებს, შეიძლება მივაკუთვნოთ ნუკლეოფილურ  
გადაჯგუფებას ელექტრონდეფიციტურ ცენტრთან (სექსტეტურ  
გადაჯგუფებას).  $H_2^{18}O$ -ით გამდიდრებულ წყალში გარდაქმნის  
პროდუქტში ჟანგბადის ატომები ნაწილობრივ მიმოიცვლება  $^{18}O$ -ით,  
რაც კარბკათიონის (როგორც გადაჯგუფების თანამდევი პროდუქ-  
ტის) წარმოქმნაზე მიუთითებს. რეაქციის მექანიზმი ეთანხმება  
ჰიდროლიზის დროს თანამდევი პროდუქტის წარმოქმნასა და აცი-  
ლონიურ გადაჯგუფებას:



აქტიურობის მიხედვით, α-ჩანაცვლებული ალდოზები, რომლე-  
ბიც განიცდიან დისპროპორციონირებას, შეიძლება განლაგებულ  
იქნას შემდეგი რიგის მიხედვით:



კატალიზატორის როლი შეიძლება შემდეგი სახით წარმოვიდ-  
გინოთ: მაგალითად, ჰალოგენალდოზებისაგან თავდაპირველად წარ-  
მოიქმნება ხელაზური კომპლექსი, ხოლო მეორე სტადიაზე ხდება  
აქტივირებული კომპლექსის დაშლა წყალბადის გადანაცვლებით:



ჰალოგენალდეჰიდების შემთხვევაში რეაქცია ზორციელდება  
აგრეთვე ვერცხლის ოქსიდის მოქმედებით, რადგან მას შეუძლია  
ჰალოგენ-იონის მოსლენჯვა და კარბენიუმის იონების წარმოქმნა,  
რომლებიც შემდეგ განიცდიან გადაჯგუფებას.

C-2-თან მდებარე ელექტრონაქცეპტორული ჯგუფების შემთ-  
ხვევაში რეაქციის სიჩქარე განისაზღვრება კატალიზატორთან აქ-  
ტიური კომპლექსის წარმოქმნით და C-X ბმის გასლენჯვით. ბოლო  
სტადია მიმდინარეობს საკმაოდ სწრაფად. ამ შემთხვევაში პროცე-  
სის საერთო სიჩქარე დამოკიდებულია იმაზე, თუ რომელი α-ჩა-  
ნაცვლებული კარბონილური ნაერთი იღებს რეაქციაში მონაწილეო-  
ბას.

## 11. ფერმენტთა მოქმედების მექანიზმი

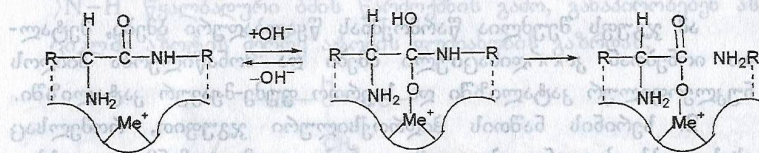
ფერმენტები ანუ ენზიმები ეწოდება ბიოლოგიურ კატალიზატორებს, რომლებიც ცოცხალ ორგანიზმებში უზრუნველყოფენ ბიოქიმიური რეაქციების მიმდინარეობას. ყველა ფერმენტი ცილების კლასს მიეკუთვნება. ერთ შემთხვევაში ფერმენტული აქტივობა ახასიათებს მარტივ ცილებს — პროტეინებს, რომლებიც შედგებიან მხოლოდ პოლიპეპტიდური ჯაჭვებისაგან. სხვა მარტივი ცილები — აპოფერმენტები — კატალიზურ აქტივობას ამჟღავნებენ მხოლოდ განსაზღვრული ორგანული პრომოტორების (გამაძლიერებლების) თანდასწრებით, რომელთაც კოფერმენტები ეწოდებათ. ფერმენტებს შორის ასევე გვხვდება რთული ცილები, პროტეიდები, რომელთა მოლეკულაში პოლიპეპტიდური ჯაჭვი დაკავშირებულია ე.წ. პროსტეტიკურ ჯგუფთან, რომელიც სხვა კლასის ნაერთებს მიეკუთვნება. ზოგიერთი ფერმენტი აქტიურია მხოლოდ განსაზღვრული იონების (ჩვეულებრივ, მეტალთა იონების) თანდასწრებით.

ფერმენტთა განსაზღვრულ ნიშან-თვისებას წარმოადგენს მათი განსაკუთრებულად მაღალი კატალიზური აქტიურობა და მოქმედების სპეციფიკურობა. სპეციფიკურობაში იგულისხმება რეაქციის საჩქარის მკვეთრი დამოკიდებულება სუბსტრატის აგებულების თავისებურებაზე, რაც განპირობებულია სუბსტრატის მოლეკულის განსაზღვრული ორიენტაციით წყალბადური ბმებისა და ელექტროსტატიკური ურთიერთმოქმედებით ფერმენტის მოლეკულაში შემავალ იონურ ჯგუფებთან.

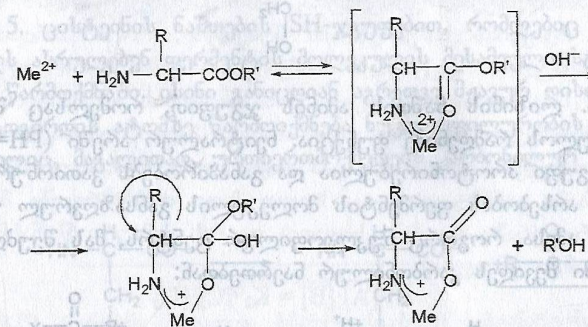
რადგან ცილები L-ამინომჟავებისგან შედგება, სუბსტრატის ოპტიკური ანტიპოდები, რომელთაც გააჩნიათ ასიმეტრიის ცენტრები, დაკავშირებისას წარმოქმნიან სხვადასხვა დიასტერეოზომერებს. ამით განისაზღვრება ფერმენტთა მოქმედების სტერეოსპეციფიკურობა.

ფერმენტულ რეაქციებში მეტალის იონების როლი შეიძლება შემდეგნაირად აიხსნას: 1) მეტალი, რომელიც შედის აქტიური ცენტრის შედგენილობაში, ხელს უწყობს ფერმენტთან სუბსტრატის დაკავშირებას; 2) სუბსტრატთან მეტალის კომპლექსი ფაქტიურად წარმოადგენს აქტივირებულ სუბსტრატს და 3) მეტალისა და ცილის ფუნქციურ ჯგუფებს შორის კომპლექსის წარმოქმნა

ხელს უწყობს ცილის მესამეული სტრუქტურის შენარჩუნებას ისეთ კონფორმაციაში, რომელიც აუცილებელია კატალიზური ფუნქციის შესასრულებლად. მაგალითად, პეპტიდაზების შემთხვევაში სუსტ კომპლექსწარმოქმნელ მეტალთა (Me=Mn, Mg) იონების როლი შეიძლება შემდეგი მექანიზმით იახსნას:

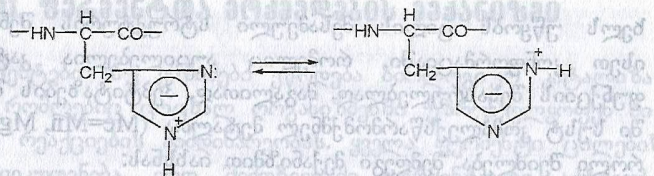


გარდამავალი მეტალები, რომლებიც წარმოადგენენ უფრო ძლიერ კომპლექსწარმოქმნელებს, კომპლექსს წარმოქმნიან ამინის ჯგუფებთან.



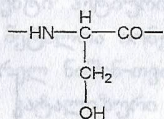
ფერმენტთა, როგორც პოლიფუნქციურ კატალიზატორთა, კატალიზური აქტიურობა განისაზღვრება სხვადასხვა ამინომჟავურ ნაშთებში შემავალი ჯგუფებით:

1. ჰისტიდინის ნაშთის იმიდაზოლური ჯგუფით, რომელიც შეიცავს ფუძე (ნუკლეოფილურ) და მჟავურ ცენტრებს და არსებობს ორი ტაუტომერული ფორმის სახით:

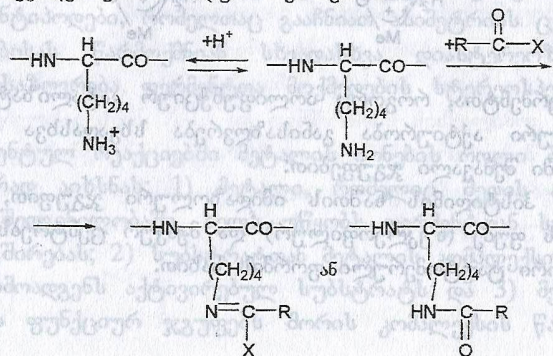


ამ ჯგუფს შეუძლია წარმოქმნას წყალბადური ბმები, მეტალ-თა იონებთან კოორდინაციული ბმები და მონაწილეობა მიიღოს ნუკლეოფილურ კატალიზში და საერთო ფუნქციურ კატალიზში.

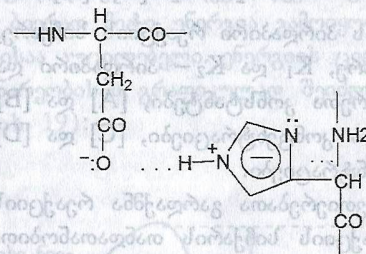
2. სერინის ნაშთის ჰიდროქსილური ჯგუფით, რომელსაც ახასიათებს ძალიან დაბალი მჟავიანობა, თუმცა ამინმჟავათა სხვა ნაშთების ძირითად ცენტრებთან წყალბადური ბმების დამყარებით მისი აქტიურობა მნიშვნელოვნად იზრდება.



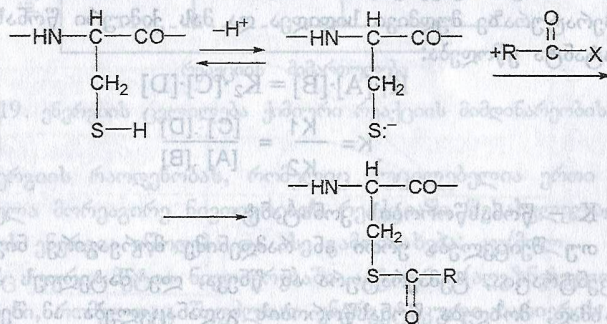
3. ლიზინის ნაშთის ამინის ჯგუფით, რომელსაც შეუძლია შეასრულოს რამდენიმე ფუნქცია. ნეიტრალურ არეში (PH=7) ამინის ჯგუფი პროტონირებულია და განაპირობებს კათიონური ჯგუფების არსებობას ფერმენტის მოლეკულის განსაზღვრულ უბნებში. გარდა ამისა, როგორც ნუკლეოფილურ ცენტრს, მას შეუძლია რეაქციაში შევიდეს კარბონილურ ნაერთებთან:



4. ასპარაგინისა და გლუტამინის მჟავათა ნაშთებით, რომელთა კარბოქსილური ჯგუფები ნეიტრალურ ხსნარებში დისოცირებულია და ფერმენტთა მოლეკულებში განაპირობებენ ანიონური ჯგუფების არსებობას. ასეთი კარბოქსილური ჯგუფები, ჰისტიდინის იმიდაზილურ ციკლში პიროლის ტიპის მჟავურ ჯგუფთან  $\text{N}^+\text{---H}$  წყალბადური ბმის წარმოქმნის გამო, განაპირობებენ ასეთ ციკლში აზოტის მეორე ატომის ფუძიანობის გაზრდას:

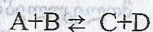


5. ცისტეინის ნაშთების SH-ჯგუფებით, რომლებიც არსებით როლს ასრულებენ ფერმენტის მოლეკულის მესამეული სტრუქტურის წარმოქმნაში. ისინი განიცდიან აგრეთვე მჟავურ დისოციაციას და გოგირდის ატომზე წარმოიქმნება ნუკლეოფილურობის ცენტრი, რომელიც, მაგალითად, ურთიერთმოქმედებს კარბონილურ ნაერთებთან:



ცოცხალ ორგანიზმში მიმდინარე ქიმიურ რეაქციათა უმრავლესობა შექცევადია. შექცევადი რეაქციის დროს წარმოქმნილი

პროდუქტები ერთმანეთთან ურთიერთმოქმედებენ საწყისი ნივთიერებების წარმოქმნით:



პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სიჩქარეები ამ შემთხვევაში შეიძლება შემდეგნაირად გამოისახოს:

$$V_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

$$V_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

სადაც  $V_1$  – არის პირდაპირი რეაქციის სიჩქარე,  $V_2$  – შებრუნებული რეაქციის სიჩქარე,  $K_1$  და  $K_2$  – პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სიჩქარეთა კონსტანტები,  $[A]$  და  $[B]$  – საწყისი ნივთიერებათა მოლური კონცენტრაციები,  $[C]$  და  $[D]$  – რეაქციის პროდუქტთა კონცენტრაციები.

საწყისი ნივთიერებათა გარდაქმნა რეაქციის პროცესში იწვევს პირდაპირი რეაქციის სიჩქარის თანდათანობით შემცირებას. რეაქციის პროდუქტების კონცენტრაციების გადიდება ზრდის შებრუნებული რეაქციის სიჩქარეს. იმ მომენტში, როცა პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სიჩქარეები ერთმანეთს უტოლდება ( $V_1=V_2$ ), მყარდება დინამიკური წონასწორობის მდგომარეობა.

თითოეული რეაქციისათვის საწყისი ნივთიერებათა და რეაქციის პროდუქტთა კონცენტრაცია დინამიკური წონასწორობის მდგომარეობაში განსხვავებულია, ხოლო მათი თანაფარდობა მოცემულ ტემპერატურაზე მუდმივი სიდიდეა და მას ქიმიური წონასწორობის კონსტანტა ეწოდება:

$$K_1 \cdot [A] \cdot [B] = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

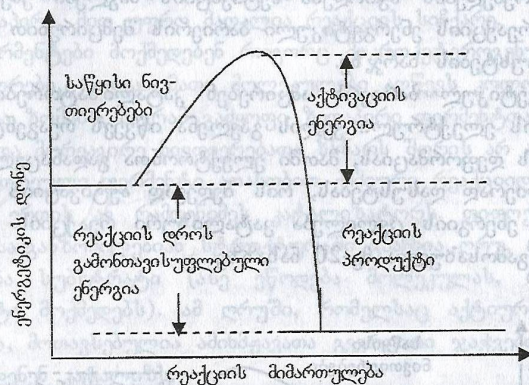
$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$K$  – წონასწორობის კონსტანტა.

თუ შეიცვლება ერთი ან რამდენიმე მორეაგირე ნივთიერების კონცენტრაცია, ტემპერატურა ან წნევა, ლე შატელიეს პრინციპის თანახმად, მოხდება წონასწორობის გადანაცვლება. ამ შემთხვევაში გაიზრდება იმ რეაქციის სიჩქარე, რომელიც ეწინააღმდეგება სისტემაში პირობების ცვლილებას. მაგალითად, სისტემის გაცივებით ჩქარდება რეაქცია, რომელსაც თან ახლავს სითბოს გამოყოფა და

ა.შ. გარკვეული დროის შემდეგ პირდაპირი და შებრუნებული რეაქციების სიჩქარეთა წონასწორობა აღდგება.

მორეაგირე ნივთიერებათა ყოველგვარი დაჯახება არ იწვევს მათ ცვლილებას. რეაქციის დასაწყებად, მოლეკულებს უნდა გააჩნდეს ენერგეტიკული ბარიერის გადასალახავად საკმარისი ენერჯის განსაზღვრული მარაგი. განსაკუთრებით დიდი რაოდენობის ენერჯია საჭირო კოვალენტური ბმების გასაზღვრავად. ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვის შემდეგ იწყება ქიმიური რეაქცია, რომლის დროსაც ბევრად მეტი ენერჯია გამოიყოფა, ვიდრე პროცესის დაწყებისთვისაა აუცილებელი. ენერჯის ცვლილება ქიმიური რეაქციების მიმდინარეობისას გრაფიკულად შეიძლება შემდეგნაირად გამოისახოს (ნახ. 19):



ნახ.19. ენერჯის ცვლილება ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობისას

ენერჯის რაოდენობას, რომელიც აუცილებელია ერთი გრამ-მოლეკულა მორეაგირე ნივთიერების რეაქციაში შესასვლელად, აქტივაციის ენერჯია ეწოდება და ასე გამოისახება: კჯ/მოლ.

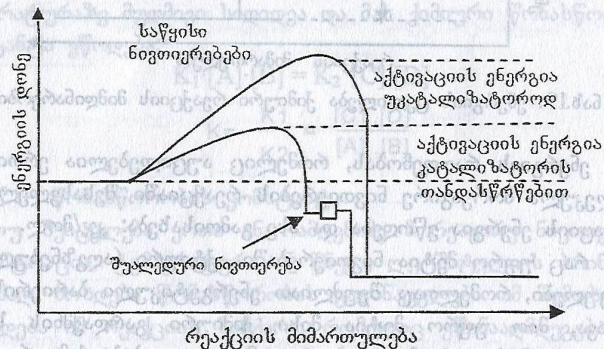
რაც უფრო მეტია ნივთიერებაში აქტიური (აღზნებული) მოლეკულები, რომელთაც შეუძლიათ ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვა, მით უფრო მეტია მისი ქიმიური გარდაქმნის სიჩქარე. ენერჯის მარაგი დამოკიდებულია მოლეკულების ქიმიური აგებულების თავისებურებებსა და გარეშე ზემოქმედებებზე, რომელთაც

ისინი განიცდიან. ჩვეულებრივ პირობებში ნივთიერების მხოლოდ უმნიშვნელო ნაწილი იმყოფება აქტიურ მდგომარეობაში. აქტივაცია შესაძლებელია ნივთიერების გაცხელებით, სხივური ენერგიის ზემოქმედებით (მაგალითად, ფოტოქიმიურ რეაქციებში), სხვა გააქტიურებულ მოლეკულებთან ან ატომებთან შეჯახებით.

ტემპერატურის ყოველი  $10^0\text{C}$ -ით გადიდებით რეაქციის სიჩქარე საშუალოდ 2-3-ჯერ იზრდება. რეაქციის გაზრდა შეიძლება ასევე წნევის გადიდებით (თუ მორეაგირე ნივთიერებები აირებია) – აქტიური მოლეკულები ერთმანეთს უახლოვდებიან და მათ შორის დაჯახებათა სიხშირე იზრდება.

ცოცხალ ორგანიზმებში ტემპერატურისა და წნევის დიდი მერყეობა შეუძლებელია. იქ იქმნება პირობები, როცა ნივთიერებათა ურთიერთმოქმედებას სჭირდება აქტივაციის ნაკლები ენერგია. ეს მიიღწევა რეაქციის ენერგეტიკული ბარიერის შემცირებით ქიმიური ბმების შესუსტების ხარჯზე.

ენერგეტიკულ ბარიერს ამცირებენ კატალიზატორები. კატალიზატორის ელექტრული ველის გავლენა იწვევს რეაგენტთა მოლეკულების დეფორმაციას, მათში ელექტრონთა გადანაცვლებას და ბმების ძლიერად დასუსტებას, რის შედეგად აქტივაციის ენერგია ქვეითდება. ენერგიის ცვლილება კატალიზური რეაქციის მიმდინარეობისას გამოსახულია მე-20 ნახაზზე.



ნახ.20. აქტივაციის ენერგიის დაქვეითება კატალიზატორის ზემოქმედებით

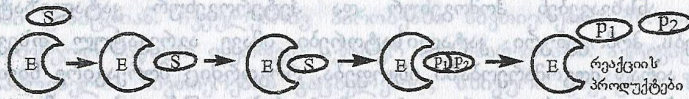
ანსხვავებენ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენურ კატალიზატორებს. ჰომოგენური კატალიზატორები იმავე აგრეგატულ თხევად ან აირად მდგომარეობაში იმყოფება, როგორც მორეაგირე ნივთიერებები. ჰეტეროგენური კატალიზატორები განსხვავებულ მდგომარეობაშია. გარდა ამისა, მათ შორის მდებარეობს გამყოფი ზედაპირი, რომელზეც მიმდინარეობს კატალიზი.

ჰომოგენური კატალიზის შემთხვევაში პროცესის სიჩქარე კატალიზატორის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია, რადგან ამ პროცესში მთავარ როლს შუალედური ნაერთის წარმოქმნა ასრულებს. ჰეტეროგენურ კატალიზში დიდი მნიშვნელობა აქვს აგრეთვე ადსორბციის მოვლენას კატალიზატორის ზედაპირზე, რის შედეგად იზრდება მორეაგირე მოლეკულათა კონცენტრაცია; ამიტომ, რაც უფრო დიდია ჰეტეროგენური კატალიზატორის სვედრითი ზედაპირი, მით უფრო მაღალია რეაქციის სიჩქარე.

ფერმენტები მოქმედებენ როგორც მიკროჰეტეროგენური კატალიზატორები, რადგან მათი მოლეკულები აღწევს კოლოიდურ ნაწილაკთა ზომებს, მაგრამ გამყოფი ზედაპირი ფერმენტთა მოლეკულებსა და მორეაგირე ნივთიერებათა ხსნარს შორის არ არსებობს.

თითოეული ფერმენტი ათასობით ქიმიური რეაქციიდან წარმოადგენს ერთს ან რამდენიმეს კატალიზატორს. თითოეულ ფერმენტს სამგანზომილებიან სტრუქტურაში გააჩნია ღრუ, რომელშიც თავსდება სუბსტრატი (ასე ეწოდება მოლეკულას, რომელზეც ფერმენტი მოქმედებს). ამ ღრუში, რომელსაც აქტიური ცენტრი ეწოდება, მოთავსებულია ამინმჟავათა გვერდითი ჯაჭვები, რომლებიც ახდენენ კატალიზს.

ფერმენტული რეაქციის დროს წარმოიქმნება ფერმენტ-სუბსტრატული კომპლექსი. ფერმენტის ზემოქმედებით სუბსტრატის მოლეკულა იცვლის თავის სივრცულ კონფიგურაციას, მასში ხდება ენერგიის გადანაწილება და ბმების სიმტკიცის შემცირება. ფერმენტ-სუბსტრატული კომპლექსი ხდება არასტაბილური, შემდეგ გარდაიქმნება ფერმენტ-პროდუქტ კომპლექსად, რომელიც იშლება ფერმენტად და რეაქციის პროდუქტებად.



ნახ.21. ფერმენტული კატალიზის სქემა

E—ფერმენტი, S—სუბსტრატი, P<sub>1</sub> და P<sub>2</sub>—რეაქციის პროდუქტები.

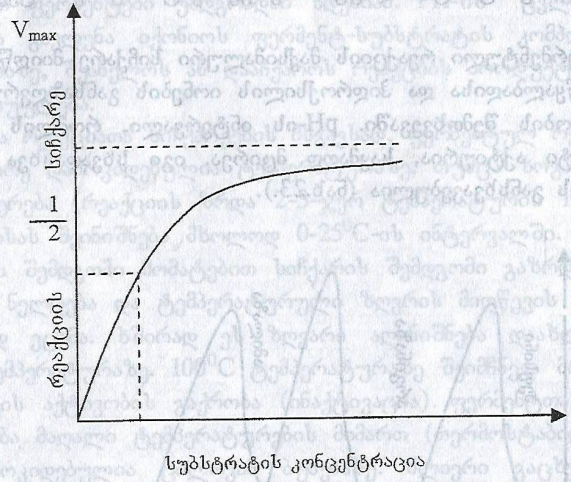
ფერმენტების ზემოქმედებით მოლეკულათა აქტივაციის ენერგია მნიშვნელოვნად მცირდება, ვიდრე არაორგანული კატალიზატორების მოქმედებით. მაგალითად, საქაროზის ჰიდროლიზის რეაქციას უკატალიზატოროდ სჭირდება 134 კჯ/მოლ აქტივაციის ენერგია, კატალიზატორად წყალბადის იონთა გამოყენებისას — 104 კჯ/მოლ, ხოლო ფერმენტ საქარაზის მოქმედებით — მხოლოდ 39,3 კჯ/მოლ. ფერმენტთა გავლენა იმდენად ძლიერია, რომ ორგანიზმში არსებული სითბური ენერგია საკმარისია რეაგენტების აქტივაციისათვის.

ფერმენტს, როგორც კატალიზატორს, ახასიათებს ზოგიერთი თავისებურება. მას არ შეუძლია გამოიწვიოს ახალი ქიმიური რეაქცია, იგი მხოლოდ აჩქარებს მიმდინარე რეაქციას. მას არ შეუძლია აგრეთვე შეცვალოს რეაქციის მიმართულება, რომელიც განისაზღვრება მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციით. თუ რეაქცია შექცევადია, ფერმენტი აჩქარებს როგორც პირდაპირ, ისე შებრუნებულ რეაქციას. მისი მოქმედებით არ ხდება რეაქციის წონასწორობის გადანაცვლება, იგი მხოლოდ სწრაფად მყარდება. შექცევადი რეაქციები ორგანიზმში მხოლოდ იმდენად მიმდინარეობს ბოლომდე, რომ ისინი წარმოადგენენ ბიოქიმიური პროცესების შემადგენელ ნაწილებს, რომლებშიც თითოეული შემდგომი რეაქცია სუბსტრატის სახით იყენებს წინა რეაქციის პროდუქტებს.

ფერმენტის ძალიან მცირე რაოდენობას შეუძლია დააჩქაროს დიდი რაოდენობის სუბსტრატის გარდაქმნა. მაგალითად, ფერმენტ კატალაზის ერთ მოლეკულას ერთი წუთის განმავლობაში შეუძლია დაშალოს წყალბადის პეროქსიდის 5 მილიონი მოლეკულა წყლად და ჟანგბადად. ოპტიმალურ პირობებში ერთ წუთში გარდაქმნილი სუბსტრატის მოლეკულათა რაოდენობას ფერმენტის მოლეკულური აქტიურობა ეწოდება.

ფერმენტის რაოდენობის გადიდებით ფერმენტული რეაქციის სიჩქარე იზრდება გარკვეულ ზღვრამდე, რომელიც დამოკიდებულია სუბსტრატის რაოდენობაზე. ნორმალურ პირობებში მრავალი ფერმენტი არ ამჟღავნებს თავისი აქტივობის მაქსიმუმს შესაბამისი სუბსტრატის უემარისობის გამო. კუნთის მუშაობა, რომლის დროსაც ჩქარდება რეაქციები და გამოიყოფა ენერგია, იწვევს მრავალი რეაქციის სუბსტრატების დაგროვებას და, შესაბამისად, ფერმენტთა აქტივობის მნიშვნელოვან გაზრდას.

ფერმენტის მუდმივი კონცენტრაციის დროს სუბსტრატის რაოდენობის მომატება თავდაპირველად იწვევს ფერმენტული რეაქციების სიჩქარის სწრაფ, შემდეგ კი შედარებით ნელ ზრდას, ვიდრე არ მიიღწევა მაქსიმალური სიჩქარე, რომელიც პრაქტიკულად უცვლელია სუბსტრატის კონცენტრაციის შემდგომი გადიდებით.



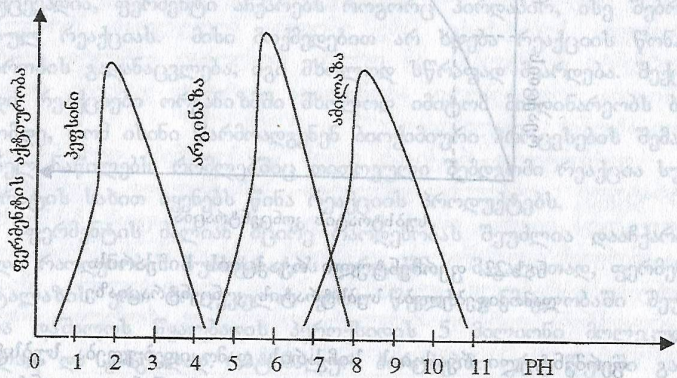
ნახ.22. ფერმენტული რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება სუბსტრატის კონცენტრაციაზე

ფერმენტული რეაქციის სიჩქარის დამოკიდებულება სუბსტრატის კონცენტრაციაზე შეიძლება გამოისახოს შემდეგი განტოლებით:

$$V = \frac{V_{max}}{1 + \frac{[S]}{K_m}}$$

სადაც,  $V$  – ფერმენტული რეაქციის სიჩქარეა,  $V_{max}$  – რეაქციის მაქსიმალური სიჩქარე სუბსტრატის უსასრულოდ დიდი კონცენტრაციის დროს,  $[S]$  სუბსტრატის კონცენტრაცია მოლ/ლ,  $K_m$  – მიხაელისის კონსტანტა (იგი შეესაბამება სუბსტრატის კონცენტრაციას, რომლის დროსაც რეაქციის სიჩქარე მაქსიმალურის ნახევრის ტოლია). მიხაელისის კონსტანტა წარმოადგენს ფერმენტ-სუბსტრატის კომპლექსის წარმოქმნის საზომს. ფერმენტ-სუბსტრატული კომპლექსის წარმოქმნის სიჩქარე დამოკიდებულია აგრეთვე სუბსტრატის დიფუზიაზე ფერმენტის გარემომცველ სივრცეში.

ფერმენტული რეაქციის მაქსიმალური სიჩქარე მიიღწევა მხოლოდ წყალბადისა და ჰიდროქსილის იონების განსაზღვრული თანაფარდობის შემთხვევაში. pH-ის ინტერვალი, რომლის დროსაც ფერმენტი აქტიურია, საკმაოდ მცირეა. იგი სხვადასხვა ფერმენტისთვის განსხვავებულია (ნახ.23).



ნახ.23. რეაქციის არის გავლენა ფერმენტის აქტიურობაზე

ფერმენტთა უმრავლესობა მაქსიმალურ აქტიურობას ავლენს pH7-ის ფარგლებში (ნეიტრალურ არეში), თუმცა ზოგიერთი ფერმენტისათვის საუკეთესო პირობებს წარმოადგენს ძლიერმჟავა ან ძლიერტუტე არე. მაგალითად, კუჭში ცილების დაშლის მაქსიმალური სიჩქარე, პეფსინის თანდასწრებით, შეინიშნება pH2-ის დროს, ხოლო ამინმჟავა არგინინის დაშლა ღვიძლში არგინაზას ზემოქმედებით – pH10-ზე. pH-ის მცირეოდენ ცვლილებასაც კი შეუძლია მკვეთრად შეცვალოს ფერმენტთა აქტიურობა.

რეაქციის არის გავლენა ფერმენტთა აქტიურობაზე მდგომარეობს როგორც თვით ფერმენტის, ისე სუბსტრატის ფუნქციური ჯგუფების იონიზაციის ხარისხის ცვლილებაში. pH-ის სხვადასხვა მნიშვნელობას შეესაბამება ფერმენტის სხვადასხვა მესამეული სტრუქტურა. ოპტიმალური მნიშვნელობიდან PH-ის მნიშვნელოვანი გადახრით ფერმენტები უმდგრადნი ხდებიან. PH-ის ცვლილებამ შეიძლება გავლენა იქონიოს ფერმენტ-სუბსტრატის კომპლექსის წარმოქმნაზე, შეანელოს ან დააჩქაროს რეაქციის პროდუქტთა გამონათავისუფლება.

სხვა რეაქციათა სიჩქარეების მსგავსად, ფერმენტულ რეაქციათა სიჩქარე დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, თუმცა ზოგადი კანონზომიერება (რეაქციის ზრდა 2-3-ჯერ ტემპერატურის 10°C-ით გადიდებისას შეინიშნება მხოლოდ 0-25°C-ის ინტერვალში. ტემპერატურის შემდგომი მომატებით სიჩქარის შემდგომი გაზრდა რამდენადმე ნელდება და ტემპერატურული ზღვრის მიღწევის შემდეგ მკვეთრად ეცემა. ხშირად ეს ზღვარი აღინიშნება დაახლოებით 50°C ტემპერატურაზე. 100°C ტემპერატურაზე შეიძლება მრავალი ფერმენტის აქტიურობის გაქრობა (ინაქტივაცია). ფერმენტთა მგრძობიარობა მაღალი ტემპერატურების მიმართ (თერმოსტაბილურობა) დამოკიდებულია ცილოვან ბუნებაზე. ძლიერი გაცხელებით ისინი განიცდიან დენატურაციას.

გაცხელებით აქტიურობის დაკარგვა დამოკიდებულია მთელ რივ პირობებზე: რეაქციის არეზე, ფერმენტის კონცენტრაციაზე, სუბსტრატის ბუნებაზე, საჭმლის მომწელებელი ფერმენტი ტრიფსინი ინაქტივირდება ტუტე არეში გაცხელებით და აქტიურობას არ კარგავს მჟავა არეში დუდილისას. საქარაზა იშლება 50°C ტემპერატურაზე საქაროზის გარეშე და არ იშლება 70°C-მდე გაცხე-

ლებით მისი თანდასწრებით. ფერმენტები კრისტალურ მდგომარეობაში ბევრად ძლიერ გაცხელებას უძლებენ, ვიდრე ხსნარში.

ტემპერატურის დაწვეით ფერმენტთა კატალიზური თვისებები მკვეთრად მცირდება. მათ ამ თავისებურებას იყენებენ მედიცინაში, როცა აუცილებელია ორგანიზმში ქიმიურ რეაქციათა სიჩქარის შემცირება (რთული ოპერაციების დროს) უჯრედების ფანჯბადით შიმშილის ასაცილებლად.

ფერმენტის აქტიური ცენტრის სივრცული სტრუქტურა განსაზღვრავს ფერმენტის მოქმედების სპეციფიკურობას მხოლოდ ერთი სუბსტრატის ან აგებულებით მსგავს სუბსტრატთა ჯგუფის რეაქციის დაჩქარების უნარს. ანსხვავებენ ფერმენტთა ფარდობით და აბსოლუტურ სპეციფიკურობას. ფერმენტები, რომელთაც ახასიათებს ფარდობითი სპეციფიკურობა, აჩქარებენ ერთი კლასის განსაზღვრული ტიპის ბმების შემცველი სხვადასხვა ნივთიერების რეაქციებს. მაგალითად, პეფსინი აჩქარებს ციკლური ამინოჟავებისაგან წარმოქმნილი პეპტიდური ბმების ჰიდროლიზს ნებისმიერ ცილაში, ლიპაზა — ნებისმიერი ცხიმოვანი მჟავასაგან წარმოქმნილი გლიცერიდების რთულიერული ბმების ჰიდროლიზს. აბსოლუტურად სპეციფიკური ფერმენტები აჩქარებენ ერთადერთი სუბსტრატის რეაქციის გარკვეულ ტიპს. მაგალითად, არგინაზა ახდენს მხოლოდ არგინინის ჰიდროლიზს ორნიტინად და შარდოვანად.

ფერმენტთა აბსოლუტური სპეციფიკურობის განსაკუთრებულ სახეს წარმოადგენს სტერეოსპეციფიკურობა, ე.ი. ნივთიერების მხოლოდ ერთი სტერეოიზომერის გარდაქმნის დაჩქარების უნარი. ნახშირწყლები და ამინოჟავები არსებობენ D და L სტერეოიზომერულ ფორმებში, მაგრამ ცოცხალი ორგანიზმები იყენებენ და გამოიმუშავენ მხოლოდ ერთ-ერთ მათგანს, რომელსაც სტერეოსპეციფიკურად გარდაქმნის ფერმენტი. ფერმენტის მოქმედების სპეციფიკურობა ვლინდება იმის გამო, რომ მისი აქტიური ცენტრის სივრცული კონფიგურაცია სუბსტრატის სივრცული კონფიგურაციის კომპლემენტურია (შესაბამისია). მაგრამ აქტიური ცენტრი არ წარმოადგენს უცვლელ სისტემას. სუბსტრატი, რომელიც უერთდება ფერმენტს, ცვლის მისი ფუნქციური ჯგუფების სივრცულ მდგომარეობას, რითაც მიიღწევა ფერმენტისა და სუბსტრატის

სრული სივრცული შესაბამისობა და მათი ურთიერთმოქმედების დიდი ეფექტიანობა.

მრავალი ფერმენტი აგებულია რამდენიმე პოლიპეპტიდური ჯგუფისაგან — სუბერთეულებისაგან. ერთ შემთხვევაში თითოეულ სუბერთეულს ახასიათებს კატალიზური აქტიურობა, მეორეში — აქტიური ცენტრი წარმოიქმნება რამდენიმე სუბერთეულის ურთიერთმოქმედებით და ფერმენტის დაშლით კატალიზური აქტიურობა ქრება. რამდენიმე სუბერთეულისაგან ფერმენტების აგება ხსნის იმ ფაქტს, რომ ცილებს, რომელთაც სხვადასხვა აგებულება გააჩნიათ, შეიძლება ახასიათებდეს ერთი ტიპის ფერმენტული აქტიურობა. ასეთ ფერმენტებს იზოფერმენტები ეწოდება.

ფერმენტთა კატალიზურ აქტივობაზე დიდ გავლენას ახდენს აქტივატორები და ინჰიბიტორები. აქტივატორები ზრდიან ფერმენტთა აქტიურობას, ხოლო ინჰიბიტორები ახშობენ. მრავალი ფერმენტი ცოცხალ ქსოვილში წარმოიქმნება არააქტიური ფორმის სახით (პროფერმენტები). პროფერმენტის გარდაქმნა აქტიურ ფერმენტად მიმდინარეობს სხვადასხვა აქტივატორის ზემოქმედებით. აქტივატორები შეიძლება იყოს იონები, სპეციფიკური ფერმენტები, ჰორმონები. მაგალითად, ქსოვილის სუნთქვის პროცესებში მონაწილე მრავალი ფერმენტის გააქტიურება ხდება  $Mg^{2+}$  და  $Mn^{2+}$  იონებით, ფერმენტ ამილაზით, რომელიც აჩქარებს სახამებლის მონელებას. პეფსინი წარმოიქმნება არააქტიური პეფსინოგენისგან წყალბადიონთა მალალი კონცენტრაციის მოქმედებით. ჰექსოკინაზა, რომლითაც ხორციელდება გლუკოზის ფოსფორილირება, აქტიურდება ჰორმონ ინსულინის ზემოქმედებით. ტრიფსინი, რომელიც აჩქარებს ნაწლავში ცილების მინელებას, არააქტიური ფორმიდან აქტიურში გადადის სპეციფიკური ფერმენტის ენტეროკინაზის მოქმედებით.

აქტივატორების მოქმედების მექანიზმი განსხვავებულია. ერთ შემთხვევაში, აქტივატორი მახლოკირებელი ინჰიბიტორისაგან ან თავისუფლებს ფერმენტის აქტიურ ცენტრს, სხვა შემთხვევაში აიოლებს ფერმენტ-სუბსტრატის კომპლექსის წარმოქმნას.

ფერმენტების წარმოქმნა თავდაპირველად არააქტიური ფორმით არის ცოცხალი ორგანიზმის შეუება, რომელიც იცავს ქსოვილებს თვითგანადგურებისაგან, ორგანიზმისთვის არანაკლებ მნიშ-

ენელოვანია ინჰიბიტორების მოქმედებაც, რომელთაც შეუძლიათ შეუქცევადად გამოიყვანონ მწყობრიდან ფერმენტები (მოახდენონ მათი ინაქტივაცია) ან ღროებით შეამცირონ მათი აქტიურობა.

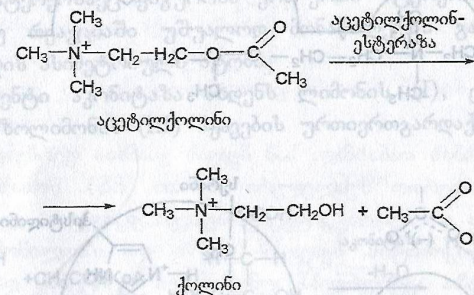
თუ ინჰიბიტორი სივრცული კონფიგურაციით სუბსტრატის მსგავსია, მაშინ იგი იკავებს სუბსტრატის ადგილს აქტიურ ცენტრში და არამტკიცედ უკავშირდება მას, რის გამოც იწვევს ფერმენტის აქტივობის ე.წ. კონკურენტულ დამუხრუჭებას. ამ შემთხვევაში ფერმენტული რეაქციის სიჩქარის შემცირება დამოკიდებულია ინჰიბიტორისა და სუბსტრატის კონცენტრაციებზე და ფერმენტისადმი მიმართებაზე. კონკურენტული დამუხრუჭება შეიძლება მოიხსნას სუბსტრატის კონცენტრაციის გადიდებით, რაც აძევებს ინჰიბიტორს ფერმენტის აქტიური ცენტრიდან. კონკურენტული ინჰიბიტორია, მაგალითად, სტრეპტოციდი, რომელიც, სტრუქტურული მსგავსების გამო, იკავებს ბაქტერიის ზრდის ფაქტორის — პარამინბენზონის მჟავას — ადგილს ერთ-ერთ ბაქტერიული ფერმენტის აქტიურ ცენტრში.

ინჰიბიტორების მეორე სახეობაა არაკონკურენტული დამუხრუჭება. არაკონკურენტული ინჰიბიტორები შეუქცევადად შედიან ქიმიურ ურთიერთქმედებაში აქტიური ცენტრის ცალკეულ ფუნქციურ ჯგუფებთან და ახდენენ მათ ბლოკირებას. მაგალითად,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$  და სხვა მძიმე მეტალთა იონები ბოჭავენ პოლიპეპტიდური ჯაჭვების HS-ჯგუფებს, ხოლო ნახშირბადის მონოქსიდი ქიმიურად უკავშირდება ჰემის ტიპის პროსტეტურ ჯგუფებს (პროსტეტური ჯგუფი — ორკომპონენტიანი ფერმენტების აქტიური ჯგუფი; მას შეიცავს არაცილოვანი ბუნების ნივთიერება, რომელიც ცილასთან შეერთებით წარმოქმნის პროტეიდს).

ფერმენტი აცეტილქოლინესტერაზა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ნერვული იმპულსების გადაცემაში. ნერვული აღზნების დროს უჯრედში გამოიყოფა აცეტილქოლინი. იგი, თავის მხრივ, ახდენს მეზობელი ნერვული უჯრედის სტიმულირებას, რომელიც ასევე გამოყოფს აცეტილქოლინს და ამგვარად გადაეცემა ნერვული იმპულსი.

მას შემდეგ, რაც აცეტილქოლინი შეასრულებს თავის როლს და მოახდენს მეზობელი ნერვული უჯრედის სტიმულირებას, იგი სასწრაფოდ უნდა დეზაქტივირდეს. ამ დეზაქტივაციას თან ახლავს

აცეტილქოლინის ჰიდროლიზი ქოლინად და მმარმჟავად ფერმენტ აცეტილქოლინესტერაზით:

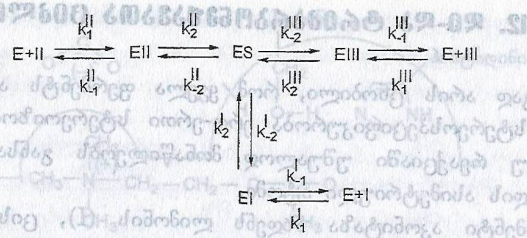


ყოველი ნივთიერება, რომელიც არღვევს ნერვული იმპულსის გადაცემის ამ ციკლს, სწრაფად იწვევს პარალიზსა და სიკვდილს. ასეთია, მაგალითად, ალკალიდი კურარე, რომელსაც სამხრეთ ამერიკის ინდიელები უსვამდნენ ისრის ბოლოებს.

აცეტილქოლინესტერაზა წარმოადგენს ცილას, რომლის მოლეკულური მასაა დაახლოებით 250 000. ფერმენტის ერთი მოლეკულა ახდენს წუთში აცეტილქოლინის 800 000 მოლეკულის ჰიდროლიზს.

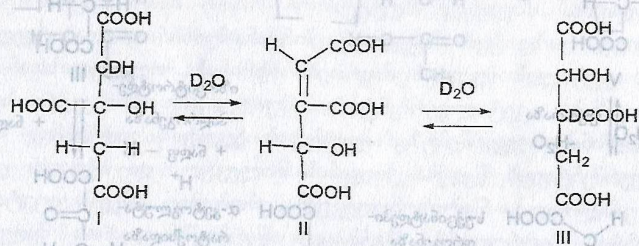
ჰიდროლიზი ორ სტადიად მიმდინარეობს. თავდაპირველად ხდება აცეტილის ჯგუფის მიერთება სერინის მოლეკულასთან და წარმოიქმნება აცეტილფერმენტი — შუალედური პროდუქტი. აცეტილქოლინიდან ფერმენტზე აცეტილის ჯგუფის გადატანის შემდეგ ფერმენტიდან წყდება ქოლინის მოლეკულა და აქტიურ ცენტრს უახლოვდება წყლის მოლეკულა, რომელიც იწვევს აცეტილფერმენტის ჰიდროლიზს მმარმჟავას წარმოქმნით, რის შედეგად ხდება აქტიური ფერმენტის რეგენერაცია:





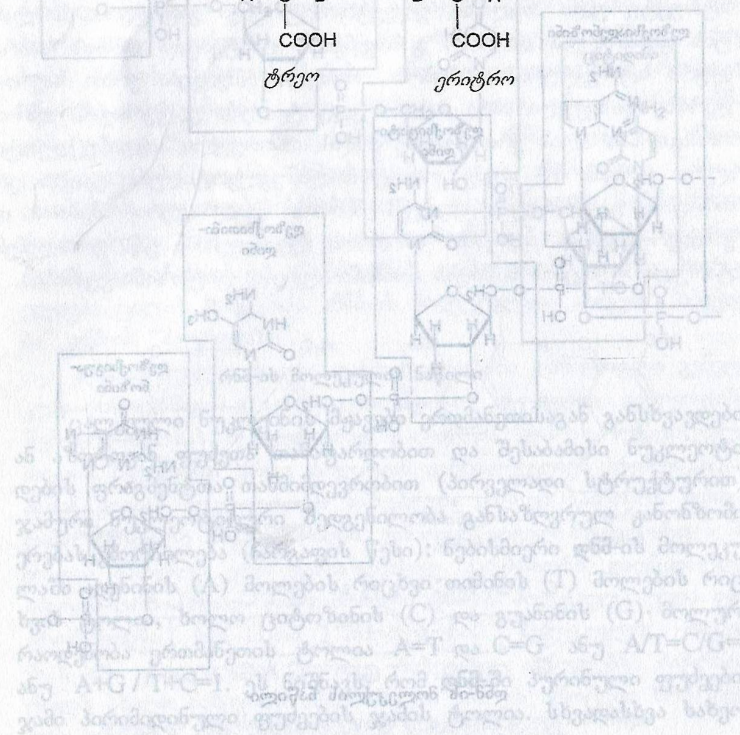
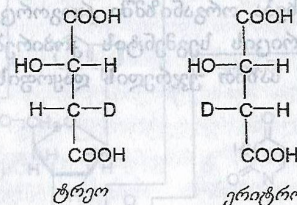
ამ მექანიზმის თანახმად, სამ მჟავას გააჩნია ფერმენტთან დაკავშირებული საერთო შუალედური ნაერთი (ES). წონასწორობის მდგომარეობაში იზომერთა კონცენტრაციები შემდეგია: ლიმონმჟავა - 89%, ცის-აკონიტის მჟავა - 4,3% და იზოლიმონმჟავა - 6,6%. აკონიტაზა აქტიურდება აღმდგენელი აგენტების დამატებით. ამ მხრივ ყველაზე ხშირად იყენებენ რკინა(II)-ცისტეინის კომპლექსს, რადგან იგი წარმოადგენს კატალიზატორული ცენტრის ნაწილს, რომელიც მონაწილეობს EI-ის, EII-ის, EIII-ის და ES-ის წარმოქმნაში.

ცის-აკონიტის მჟავას ჰიდრატაცია ლიმონისა და იზოლიმონის მჟავების წარმოქმნით და შებრუნებული რეაქცია - დეჰიდრატაციის რეაქცია წარმოადგენს სტერეოსპეციფიკურ რეაქციებს. D<sub>2</sub>O-ის არეში როგორც ლიმონმჟავას, ისე იზოლიმონმჟავას მიმოცვლა D<sub>2</sub>O-სთან ხორციელდება მხოლოდ ერთი ატომით.



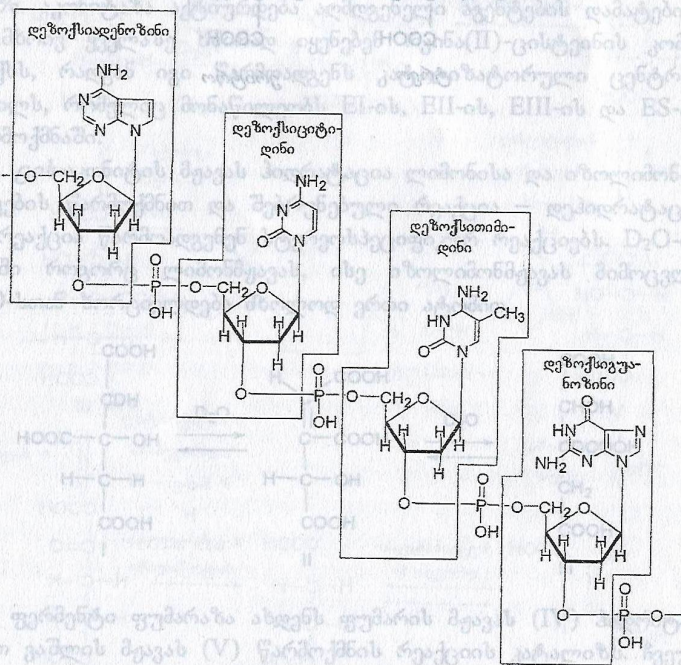
ფერმენტი ფუმარაზა ახდენს ფუმარის მჟავას (IV) ჰიდრატაციით ვაშლის მჟავას (V) წარმოქმნის რეაქციის კატალიზს. ჩვეულებრივ, ამ რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება L-ვაშლის მჟავა, რაც ჰიდროქსილის ჯგუფის მიერთების სტერეოსპეციფიკურობაზე მიუთითებს.

ორმაგ ბმასთან წყლის ელემენტების ტრანს- ან ცის-მიერთების საკითხი გადაჭრილ იქნა კრისტალური 3-დეიტერიუმ-L-ვაშლის მჟავას ბმრ-სპექტრების შესწავლით. ორი არაეკვივალენტური პროტონის შეუღლების კონსტანტების შედარებით დადგინდა იქნა, რომ ბუნებრივ მჟავას აქვს *ერიტრო*-კონფორმაცია, ხოლო რეაქციები, რომლებიც კატალიზირდებიან ფუმარაზისა და აკონიტაზის შემოქმედებით, მიმდინარეობს ორმაგ ბმასთან წყლის ელემენტების *ტრანს*-მიერთების გზით.



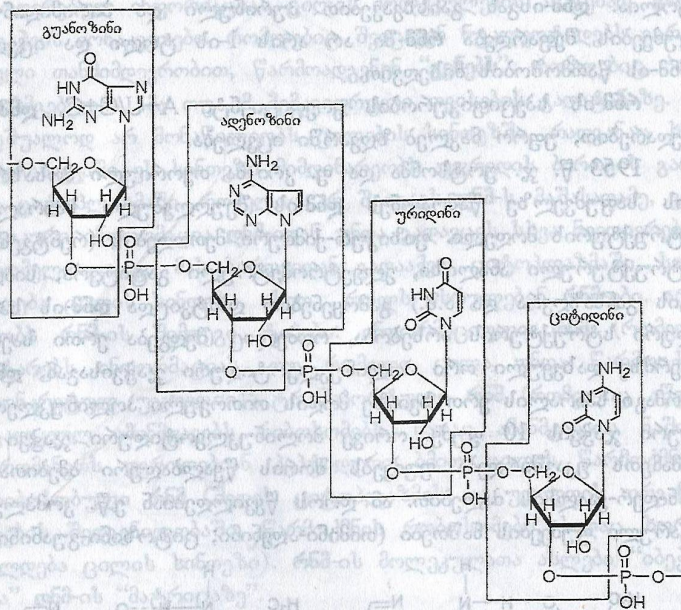
### 13. ნუკლეინის მჟავები და ცილების ბიოსინთეზი

ნახშირწყლები და ცილები ცოცხალი სისტემების ასაგები და მათი ცხოველმძოქმელების მასალაა, მაშინ როცა ნუკლეინის მჟავები წარმოადგენენ გენეტიკური ინფორმაციის წყაროს, რომლებიც წარმართავენ ყველა ამ პროცესს. უჯრედის ბირთვში მთავსებულია დეზოქსირიბონუკლეინის მჟავა (დნმ), რომელშიც ჩადებულია ინფორმაცია ცილების ასაგებად. იგი შედგება ორი კომპლემენტური (ურთიერთდამატებითი) ჯაჭვისაგან შემდგარი სპირალისაგან და საკულდაგულოდ ინახება ორგანიზმში როგორც მატრიცა ტექსტის დასაბეჭდად. ამ მატრიცის სეგმენტის კოპირება ხდება რიბონუკლეინის მჟავას (რნმ) სახით უჯრედის დაყოფის დროს.



დნმ-ის მოლეკულის ნაწილი

ნუკლეინის მჟავებს საფუძვლად უდევს პოლიმერული ბმა, რომელთანაც მიერთებულია ორგანული ფუძეები. დნმ და რნმ წარმოადგენენ შაქრისა და ფოსფორმჟავასაგან წარმოქმნილ ხაზობრივ პოლიმერებს.



რნმ-ის მოლეკულის ნაწილი

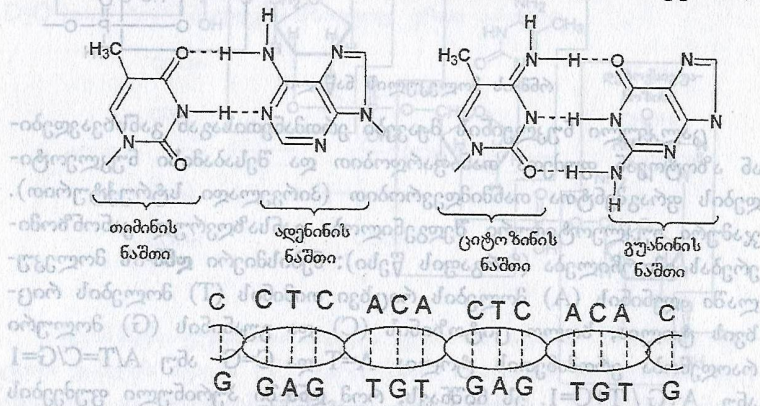
ცალკეული ნუკლეინის მჟავები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან აზოტოვან ფუძეთა თანაფარდობით და შესაბამისი ნუკლეოტიდების ფრაგმენტთა თანმიმდევრობით (პირველადი სტრუქტურით). ჯამური ნუკლეოტიდური შედგენილობა განსაზღვრულ კანონზომიერებას ემორჩილება (ჩარგაფის წესი): ნებისმიერი დნმ-ის მოლეკულაში ადენინის (A) მოლეგების რიცხვი თიმინის (T) მოლეგების რიცხვის ტოლია, ხოლო ციტოზინის (C) და გუანინის (G) მოლეგების რაოდენობა ერთმანეთის ტოლია  $A=T$  და  $C=G$  ანუ  $A/T=C/G=1$  ანუ  $A+G/T+C=1$ . ეს ნიშნავს, რომ დნმ-ში პურინული ფუძეების ჯამი პირიმიდინული ფუძეების ჯამის ტოლია. სხვადასხვა სახე-

ბის **დნმ** ერთმანეთისაგან განსხვავდება თანაფარდობით  $A+T/G+C$ , რომელსაც სპეციფიკურობის კოეფიციენტი ეწოდება.

**რნმ**-ში (ვირუსების **რნმ**-ის გარდა) გუანინისა და ურაცილის (U) ჯამური შედგენილობა ადენინისა და ციტოზინის რაოდენობის ტოლია. **დნმ**-ისგან განსხვავებით პურინული და პირიმიდინული ფუძეების შეფარდება **რნმ**-ში არ არის 1-ის ტოლი და იცვლება **რნმ**-ის წარმოშობის მიხედვით.

**რნმ**-ის სპეციფიკურობის კოეფიციენტი  $A+U/G+C$ , **დნმ**-თან შედარებით, უფრო ნაკლებ ზღვარში იცვლება.

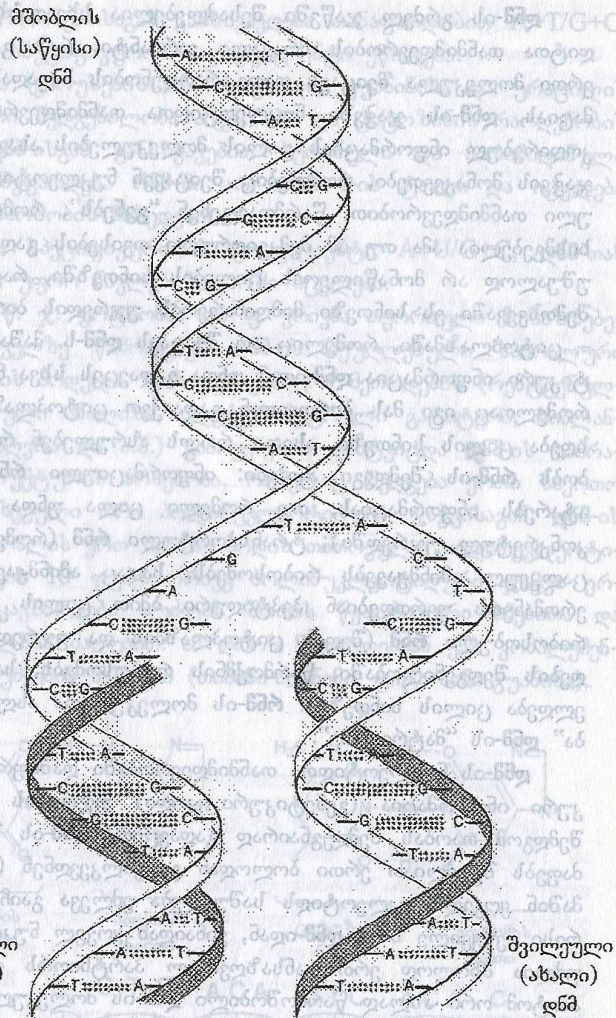
1953 წ. ჯ. უოტსონმა და ფ. კრიკმა თეორიული მოსაზრებების საფუძველზე წამოაყენეს **დნმ**-ის შეუღლებული სპირალური სტრუქტურის მოდელი. ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების (რენტგენულ-სტრუქტურული ანალიზი, ელექტრომეტრული გატიტვრა, სიბლანტის განსაზღვრა და ა.შ.) გამოყენებით დამტკიცდა **დნმ**-ის სპირალური სტრუქტურის არსებობა, რომელიც შედგება ერთი საერთო ღერძზე დახვეული ორი პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვისაგან, **დნმ**-ის ორმაგი სპირალის ერთ ზედაზე მოდის თითოეული პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვის 10 ფუძე. ორივე პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვი ერთმანეთს უკავშირდება ფუძეებს შორის წყალბადური ბმებითა და ვან-დერ-ვალსის ძალებით. ამ დროს წყვილებიან ე.წ. კომპლემენტარული ფუძეების ნაშთები (თიმინი-ადენინი; ციტოზინი-გუანინი).



**დნმ**-ის ორი პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვისაგან შემდგარი ორმაგი სპირალის სქემატური გამოსახვა

**დნმ**-ის გრძელ ჯაჭვში შესაძლებელია სხვადასხვა ნუკლეოტიდთა თანმიმდევრობის მრავალი ვარიანტი, რის გამოც **დნმ**-ის ერთი მოლეკულა შეიცავს დიდი რაოდენობის სხვადასხვა ინფორმაციას. **დნმ**-ის ჯაჭვში ნუკლეოტიდთა თანმიმდევრობა შეიცავს კოდირებულ ინფორმაციას ცილის მოლეკულების ასაგებად. **დნმ**-ის ჯაჭვის მონაკვეთები, რომლებიც შეიცავენ ნუკლეოტიდებს გარკვეული თანმიმდევრობით, წარმოადგენენ “**გენებს**”, რომლებიც პასუხისმგებელია ამა თუ იმ მემკვიდრული თვისების გადატანაზე. **დნმ** უშუალოდ არ მონაწილეობს ცილების სინთეზში, რადგანაც ხშირ შემთხვევაში ეს სინთეზი მიმდინარეობს უჯრედის ბირთვის გარეთ – ციტოპლაზმაში, რომელიც არ შეიცავს **დნმ**-ს. მაშასადამე, გენეტიკური ინფორმაცია **დნმ**-იდან უნდა გადაეცეს სხვა ნივთიერებებს, რომელთაც იგი მას ბირთვიდან გადააქვთ ციტოპლაზმაში, სადაც ხდება ცილის სინთეზი. ასეთ როლს ასრულებენ **რნმ**-ები. არსებობს **რნმ**-ის შემდეგი ტიპები: ინფორმაციული **რნმ** (რომელიც ატარებს ინფორმაციას, თუ რომელი ცილა უნდა წარმოიქმნას კონკრეტულ უჯრედში); ტრანსპორტული **რნმ** (რომელიც აწვდის ცალკეულ ამინოჟაგებს რიბოსომებს, სადაც ამინოჟაგათა ნაშთები ერთმანეთს უერთდებიან პეპტიდური ბმით ცილის წარმოქმნით); რიბოსომული **რნმ** (შედის ციტოპლაზმის და უჯრედის ორგანოიდების შედგენილობაში, წარმოქმნის რობოსომებს, სადაც ხორციელდება ცილის სინთეზი). **რნმ**-ის მოლეკულათა ასლები “იბეჭდება” **დნმ**-ის “მატრიცაზე”.

**დნმ**-ის ნუკლეოტიდთა თანმიმდევრობაში დაშიფრული გენეტიკური ინფორმაცია (გენეტიკური კოდი) უჯრედის გამოყოფისას შემდგომ თაობას შემდეგნაირად გადაეცემა: **დნმ**-ის შეწყვილებულ ძაფებს შეუძლიათ ერთი ბოლოდან განცალკევდნენ (რეპლიკაცია), მაშინ ყოველ ნუკლეოტიდს საშუალება ეძლევა გაიზინოს შესაფერისი მეწყვილე სხვა **დნმ**-იდან, ვინაიდან ყოველ ნუკლეოტიდს შეუძლია მხოლოდ ერთ განსაზღვრულ პარტნიორს დაუწყვილდეს, ამიტომ ორი ახლად წარმოშობილი **დნმ**-ის მოლეკულა უნდა იყოს ერთმანეთისა და მათი “შობლიური” მოლეკულის მსგავსი (ნახ.24). მოლეკულის ორივე ნახევარი ასრულებს მატრიცის როლს ახალი ნახევრის აწყობაში და ა.შ. ეს პროცესი ხორციელდება ფერმენტ **დნმ**-პოლიმერაზის მონაწილეობით.



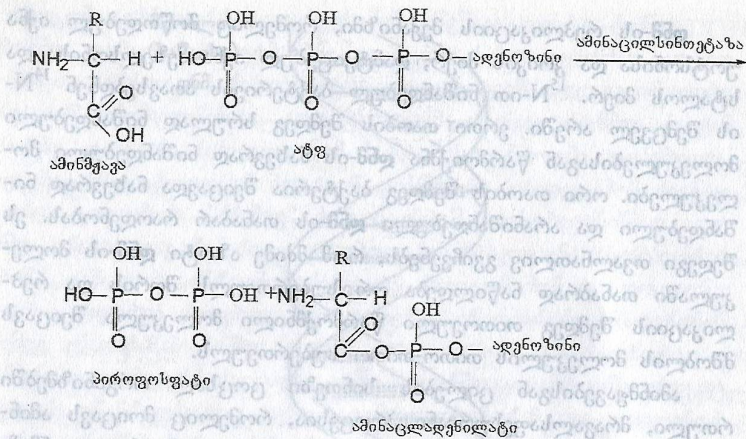
ნახ.24. დნმ-ის რეპლიკაციის მექანიზმი

დნმ-ის რეპლიკაციის მექანიზმი, რომელიც მოწოდებულ იქნა უოტსონისა და კრიკის მიერ, დამტკიცებულ იქნა მეზელსონისა და სტალოს მიერ.  $^{15}\text{N}$ -ით ნიშანდებულ ბაქტერიებს ათავსებდნენ  $^{14}\text{N}$ -ის შემცველ არეში. ერთი თაობის შემდეგ სრულად ნიშანდებული მოლეკულებისაგან წარმოიქმნა დნმ-ის ნახევრად ნიშანდებული მოლეკულები. ორი თაობის შემდეგ ბაქტერია შეიცავდა ნახევრად ნიშანდებული და არანიშანდებული დნმ-ის თანაბარ რაოდენობას. ეს შედეგი თვალნათლივ გვიჩვენებს, რომ მძიმე აზოტი დნმ-ის მოლეკულაში თანაბრად ნაწილდება ორ სუბერთეულს შორის და რეპლიკაციის შემდეგ თითოეული წარმოქმნილი მოლეკულა შეიცავს მშობლის მოლეკულის თითო-თითო სუბერთეულს.

ამინმეაგებისგან ცილების სინთეზი ცოცხალ ორგანიზმებში რთული, მრავალსაფეხურიანი პროცესია, რომელიც მოიცავს ამინმეაგათა აქტივაციას, ცილის პოლიპეპტიდურ ჯაჭვში მათი თანმიმდევრობის დადგენას, პეპტიდური ბმების წარმოქმნას, და, ბოლოს, მოცემული ციკლისთვის დამახასიათებელი სამგანზომილებიანი სტრუქტურის წარმოქმნას.

ცილების სინთეზი მიმდინარეობს უმცირეს სუბჯვრედულ სტრუქტურებში, რომელთაც რიბოსომები ეწოდებათ. რიბოსომები წარმოადგენენ სფერული ფორმის ნაწილაკებს, რომელთა დიამეტრია 150-350 და შედგებიან თანაბარი რაოდენობის ცილისა და მაღალმოლეკულური რიბოსომული რნმ-ისგან (რიბოსომა შეიცავს ფუძე თვისების მქონე 30-მდე ცილას და ორი სახის, ერთი მილიონი და 600 000 მოლეკულური მასის მქონე, რნმ-ს. რიბოსომათა აუცილებელი კომპონენტია მაგნიუმი. მისი შემცველობა აღწევს 2-2,5%-ს (შშრალ წონაზე გადაანგარიშებით).

ცილის ფერმენტული სინთეზი ცოცხალ სისტემებში იწყება ამინმეაგათა გააქტიურებით ტრანსპორტული რნმ-ის საშუალებით. სპეციფიკური ფერმენტებისა და ადენოზინტრიფოსფორმეაგას (ატფ), როგორც ენერჯის წყაროს, მოქმედებით აქტიურდება ამინმეაგას კარბოქსილის ჯგუფი, რის შედეგად გამოიყოფა პიროფოსფატი და წარმოიქმნება ფერმენტთან ბმული კომპლექსი, რომელიც შედგება ადენოზინმონოფოსფატისა (ამფ) და გააქტიურებული ამინმეაგასგან (ამინაცილადენილატი).



ამინაცილდენილაზები წარმოადგენენ განსაკუთრებულად რეაქტიუნიარობას ნივთიერებებს და ადვილად ურთიერთმოქმედებენ თავისუფალ ამინმჟავებთან პეპტიდური ბმების წარმოქმნით.

შემდეგი ეტაპია ამინმჟავური ნაშთების თანმიმდევრობის განსაზღვრა (ცილის პირველადი სტრუქტურა). მემკვიდრეობითი ინფორმაცია ყველა ცილის პირველადი სტრუქტურის შესახებ, რომელიც ორგანიზმს მთელი სიცოცხლის განმავლობაში სჭირდება, კოდირებული ფორმით ინახება დნმ-ის მოლეკულაში. დნმ-ის მოლეკულა, რომლის მოლეკულური მასა ათობით მილიონს აღწევს, შეიცავს ათასობით გენს, რომლებშიც ინახება ცილაში ამინმჟავათა თანმიმდევრობის ინფორმაცია. ამ ინფორმაციის გადაცემა ზორციელდება განსაკუთრებული რიბონუკლეინის მჟავას, ე.წ. "რნმ - შუამავლის" ანუ "ინფორმაციული" რნმ-ის საშუალებით. რნმ-ის ეს ფუნქცია, რომელსაც ჩვეულებრივ მატრიცულს უწოდებენ, შეადგენს უჯრედში არსებული მთელი რნმ-ის რაოდენობის მცირე ნაწილს ("5%"). დნმ-ის მოლეკულაში დაშიფრული ინფორმაციის გადაცემა რიბოსომისათვის რნმ-ის ინფორმაციის საშუალებით ზორციელდება იმის გამო, რომ, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ნუკლეინის მჟავებში შემავალი პურინისა და პირიმიდინის ფუძეებს ახასიათებს გარკვეული კომპლემენტარობა (სწრაფვა) ერთმანეთის მიმართ: ადენინი წყალბადური ბმებით ყოველთვის უერთდება თიმინს, ზოლო გუანინი - ციტოზინს.

რადგან წყვილი ფუძეების (ადენინ-თიმინი და გუანინ-ციტოზინი) თანაფარდობა თითქმის ყოველთვის ერთის ტოლია, ამიტომ ერთ ჯაჭვში ფუძეების განლაგების თანმიმდევრობა ავტომატურად განსაზღვრავს მათ თანმიმდევრობას სხვა ჯაჭვში.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, დნმ-იდან "შიფრის" გადაცემის პირველი ეტაპი მდგომარეობს შემდეგში: დნმ-ის ორმაგი სპირალი იშლება ორ შემადგენელ ჯაჭვად. თითოეული მათგანი წარმოადგენს მატრიცას, რომელზეც წარმოიქმნება კომპლემენტური ჯაჭვი. შემდეგ ეტაპზე ჯაჭვში არსებული თავისუფალი ადენოზინტრიფოსფატი, ციტიდინტრიფოსფატი, ურიდინტრიფოსფატი და გუანოზინტრიფოსფატი უერთდება შესაბამის ფუძეებს და დნმ-ის ჯაჭვში და ფერმენტ რნმ-პოლიმერაზის მონაწილეობით წარმოიქმნება ინფორმაციული რნმ-ის პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვი. ამ დროს თავისუფლდება პიროფოსფორმჟავას ნაშთები. ადენოზინტრიფოსფატი წყალბადური ბმებით აუცილებლად უერთდება დნმ-ის თიმინს, ციტიდინტრიფოსფატი - გუანინს, ურიდინტრიფოსფატი - ადენინს, ზოლო გუანოზინტრიფოსფატი - ციტოზინს. ამგვარად ინფორმაციული რნმ-ის ახლადწარმოქმნილ ჯაჭვში ფუძეების თანმიმდევრობა ზუსტად შეესატყვისება მათ თანმიმდევრობას დნმ-ის მოლეკულის "გახსნის" შედეგად მიღებულ მეორე ჯაჭვში.

ინფორმაციული რნმ-ის წარმოქმნილი მილეკულა, რომელშიც ფუძეთა თანმიმდევრობა იმეორებს თანმიმდევრობას დნმ-ის ერთ-ერთ პოლინუკლეოტიდურ ჯაჭვში, ერთვება რიბოსომაში, რომელსაც გადაცემის მასში ჩადებულ "შიფრს" შესაბამისი ცილის წარმოსაქმნელად. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, რიბოსომაში ტრანსპორტულ რნმ-ს შეყავს გააქტიურებული ამინმჟავები, რომლებიც ერთმანეთს უერთდებიან პოლიპეპტიდური ჯაჭვის წარმოქმნით.

ინფორმაციული რნმ წარმოადგენს სპეციფიკურ მატრიცას, რომელიც აკონტროლებს სინთეზირებული ცილის სტრუქტურას. ნუკლეოტიდების კომბინაცია წარმოადგენს იმ კოდს, რომელშიც დაშიფრულია ამინმჟავათა თანმიმდევრობა ცილაში, რომელიც სინთეზირდება რიბოსომებში. აღსანიშნავია, რომ კოდი ტრიპლეტურია, ე.ი. ცილაში ამა თუ იმ ამინმჟავას ჩართვას განსაზღვრავს სამი ნუკლეოტიდის კომბინაცია, რომელსაც კოდონი ეწოდება. ორი ტრიპლეტი - უაა და უაგ ასრულებს სიგნალის როლს პო-

ლიპეპტიდური ჯაჭვის სინთეზის დასამთავრებლად. ცხრილში მოცემულია ნუკლეოტიდურ-ამინმჟავური კოდი, რომელსაც გენეტიკურ კოდს უწოდებენ (ცხრილი 10).

ცხრილი 10

ცილის სინთეზის კოდი

ამინმჟავები	ი-რნმ-ის კოდონებში ნუკლეოტიტთა თანმიმდევრობა	ამინმჟავები	ი-რნმ-ის კოდონებში ნუკლეოტიტთა თანმიმდევრობა
გლიცინი	GGU, GGC, GGA, GGG	გლუტამინი	CAA, CAG
ალანინი	GCU, GCC, GCA, GCG	არგინინი	CGU, CGC, CGA, CGG
ვალინი	GUU, GUC, GUA, GUG	ლიზინი	AAA, AAG
ლეიცინი	CUU, CUC, CUA, CUG	ფენილალანინი	UUU, UUC
იზოლეიცინი	AUU, AUC	ტრიფტოფანი	UGG
სერინი	UCU, UCC, UCA, UCG	ჰისტიდინი	CAU, CAC
თრეონინი	ACU, ACC, ACA, ACG	თიროზინი	UAU, UAC
ცისტეინი	UGU, UGC	პროლინი	CCU, CCC, CCA, CCG
მეთიონინი	AUA, AUG	საწყისი კოდონები	AUG, GUG
ასპარაგინის მჟავა	GAU, GAC	კოდონ-ტერმინატორები	UAA, UAG, UGA
ასპარაგინი	AAU, AAC		
გლუტამინის მჟავა	GAA, GAG		

ტრანსპორტული რნმ, რომელსაც გადააქვს გააქტიურებული ამინმჟავა, როგორც ცნობს ინფორმაციული რნმ-ში იმ ადგილს, სადაც უნდა მიუერთოს ამინმჟავა ცილის პოლიპეპტიდურ ჯაჭვში ჩასართველად? ესეც ნუკლეოტიდებში ფუძეების კომპლემენტარობის წყალობით ხდება. ტრანსპორტული რნმ-ის მოლეკულა შეიცავს ტრიპლეტს, რომელიც კომპლემენტარულია ინფორმაციული რნმ-ის განსაზღვრული კოდონის მიმართ. ასეთ ტრიპლეტს ანტიკოდონი ეწოდება.

ამგვარად, “ცილის ფაბრიკას” უჯრედში წარმოადგენს რიბოსომა, რომელსაც ინფორმაციული რნმ აძლევს “ბრძანებას”, თუ როგორი ცილა უნდა წარმოიქმნას ტრანსპორტული რნმ-ის მიერ მიწოდებული გააქტიურებული ამინმჟავებისაგან.

## ლიტერატურა

1. მ. გვერდსითელი. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბ., თსუ გამომც., 1982.
2. მ. გვერდსითელი. ორგანული ქიმიის თეორიული საფუძვლები. თბ., თსუ გამომც., 1989.
3. მ. გვერდსითელი, ჯ.კერესელიძე, დ. ტულუმი. ქიმიური ბმები. თბ., თსუ გამომც., 1999.
4. ნ. სიღამონიძე, ა. გახოკიძე. ნახშირწყლების მოლეკულური გაგაჯგუფება. თბ., თსუ გამომც., 2000.
5. ლ. ტაბატაძე, ა. გახოკიძე. ბიორგანული ქიმია. თბ., უნივერსალი, 2005.
6. Т.Брюс, С.Бенкович. Механизмы биорганических реакций. - М.: Мир, 1970.
7. Л. Гаммет. Основы физической органической химии. - М.: Мир, 1972.
8. Р. А. Гахокидзе. Успехи химии.- М: Наука, 1980, т.49, стр. 420-448.
9. Р. А. Гахокидзе. О механизме кислотной перегруппировки углеводов. Доклады АН СССР, 1982, т. 265. №3, стр. 625-627.
10. Р. А. Гахокидзе. К изучению механизма окислительно-восстановительного диспропорционирования углеводов. Доклады АН СССР, 1989, т. 304. №2, стр. 360-364.
11. М. Гвердцители. Алгебро-химическое исследование перегруппировки Гахокидзе. В кн.: Химия, - Тб., Изд-во ТГУ, т.360, 2005, стр. 7-9.
12. А.С. Днепровский, Г.И. Темникова. Теоретические основы органической химии. - Л.:Химия, 1991.
13. Г.Дюга, К.Пенни. Биорганическая химия., М.: Мир, 1983.
14. Ю. А. Жданов. Теория строения органических соединений. - М.: Высшая школа, 1971.
15. К. Ингольд. Теоретические основы органической химии. - М.: Мир, 1973.
16. Ю.А. Овчинников. Биорганическая химия., М.: Просвещение, 1987.
17. R. Gakhokidze, M. Gverdtsiteli, A. Gakhokidze. Biogenesis of Organic Acids from the Point of View of Algebraic Chemistry. Tbilisi, Press, 1999.
18. R. Gakhokidze, M. Gverdtsiteli, A. Gakhokidze. Theoretical Investigation of Krebs' Cycle. Tbilisi, Univ. Press, 2002

**შ ი ნ ა ა რ ს ი**

შესავალი	3
1. ორგანულ ნაერთთა აღნაგობის თეორია	6
1.1. რადიკალებისა და ტიპების თეორიები	6
1.2. ორგანულ ნაერთთა აღნაგობის თეორია	7
1.3. იზომერია და ჰომოლოგია	8
1.4. ასიმეტრიული ინდუქცია	12
2. ქიმიური ბმები	14
2.1. ელექტრონული წარმოდგენები ქიმიურ ბმებზე	14
2.2. თანამედროვე წარმოდგენები კოვალენტური ბმის ბუნებაზე	15
2.3. ჰიბრიდიზაციის ტიპები და ჯერადი ბმები	19
2.4. დელოკალიზებული ბმები; შეუღლებული და არომატული სისტემები	23
2.5. ქიმიური ბმების სპეციფიკური ტიპები	27
2.6. მოლეკულები “ქიმიური ბმების გარეშე”	31
3. ჩამნაცვლებლის ეფექტები	33
3.1. ინდუქციური ეფექტი	33
3.2. შეუღლების ეფექტი	35
3.3. ზემოქმედების ეფექტი	37
3.4. სივრცული ეფექტი	38
3.5. კორელაციური განტოლებები და ჩამნაცვლებლის ეფექტები	39
4. ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის საკვანძო საკითხები	41
4.1. რეაქციათა კლასიფიკაცია	41
4.2. რეაქციათა თერმოდინამიკული და კინეტიკური დახასიათება	42
4.3. კატალიზის “ენერგეტიკული” არსი	45
4.4. პოლიფუნქციური კატალიზი	46
4.5. რეაქციათა ინტერმედიატები: კარბკათიონები, კარბანიონები, თავისუფალი რადიკალები, იონ-რადიკალები	47
5. ჩანაცვლების რეაქციები	51
5.1. ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები ნაჯერ ნახშირბადატომთან	51

5.2. ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები არომატულ ბირთვში	53
5.3. ჩანაცვლების რადიკალური რეაქციები	56
6. ელიმინირების რეაქციები	58
6.1. მონომოლეკულური და ბიმოლეკულური ელიმინირება	58
6.2. კავშირი ელიმინირებისა და ჩანაცვლების პროცესებს შორის	60
7. მიერთების რეაქციები	61
7.1. ელექტროფილური მიერთების რეაქციები	61
7.2. რადიკალური მიერთება	62
7.3. მიერთება კარბონილის ჯგუფთან	63
7.4. ციკლომიერთების რეაქციები	64
8. მოლეკულური გადაჯგუფებები	66
9. ტაუტომერული პროცესები	68
10. ნახშირწყლების რეაქციათა მექანიზმები	69
10.1. მუტაროტაცია	69
10.2. ნახშირწყლების ტაუტომერული ფორმები ხსნარში	72
10.3. ნახშირწყლების ძირითადი რეაქციები	73
10.3.1. ოქსოჯგუფის რეაქციები	73
10.3.2. ნახვარაცეტალური ჰიდროქსილის რეაქციები	84
10.3.3. მონოსაქარიდების გარდაქმნები მჟავებისა და ფუძეების მოქმედებით	88
10.3.4. ლობრი დე ბრუინ-ალბერდ ვან ეკენშტაინის გადაჯგუფება	89
10.3.5. მონოსაქარიდების რეატროალდოლური გახლეჩვა	92
10.3.6. საქარინული გადაჯგუფება	93
10.3.7. ნახშირწყლების მჟავური გადაჯგუფება	97
11. ფერმენტთა მოქმედების მექანიზმი	106
12. დი- და ტრიკარბონმჟავათა ციკლი	123
13. ნუკლეინის მჟავები და ცილების ბიოსინთეზი	126
ლიტერატურა	135

