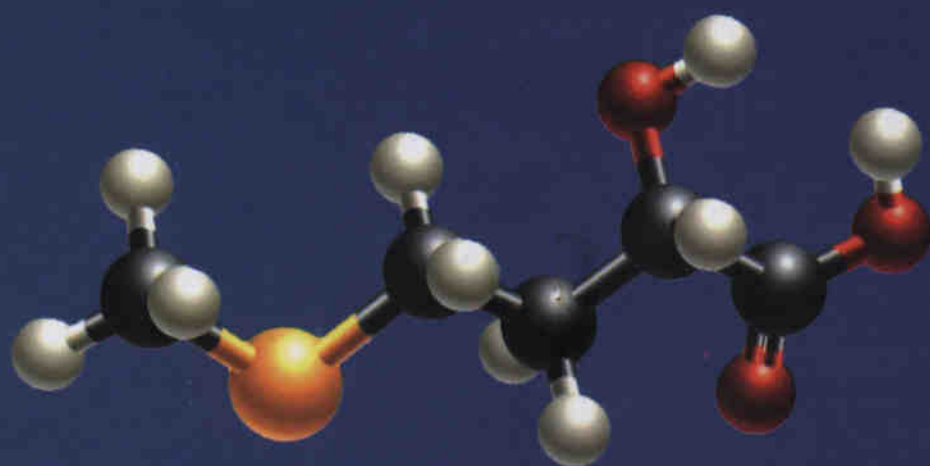


ბადრი არზიანი

ორგანული ქიმია



ინტელექტი

სახელმძღვანელოში თანამედროვე მეცნიერულ დონეზე გადმოცემულია მასალა იმ მნიშვნელოვან ორგანულ ნაერთთა კლასების აღნაგობის და რეაქციისუნარიანობის შესახებ, რომლებიც ბუნებრივი და სინთეზური სამკურნალო საშუალებებისათვის დამახასიათებელ ფუნქციურ ჯგუფებს შეიცავს. მრავალრიცხოვან და მრავალფეროვან ორგანულ ნაერთთა შესწავლის ბაზისად გამოყენებულია ერთიანი თეორიული საფუძვლები. ყურადღება გამაზვიანებულია ნახშირბადისა და სხვა ორგანოგენების ატომთა ელექტრონულ აღნაგობასა და ქიმიურ ბმებზე, ატომთა ურთიერთგავლენაზე ორგანულ ნაერთთა მოლეკულებში, ფუძიანობასა და მჟავიანობაზე. მნიშვნელოვან ორგანულ რეაქციათა მექანიზმებზე.

სახელმძღვანელო განკუთვნილია თბილისის სახელმწიფო საპედიცინო უნივერსიტეტის ფარმაციის ფაკულტეტის სტუდენტთათვის. იგი მნიშვნელოვან დახმარებას გაუწევს ამავე პროფილის ნებისმიერი სხვა უმაღლესი საწავლებლის სტუდენტებს და ორგანული ქიმიის საკითხებით დაინტერესებულ ახალგაზრდა სპეციალისტებს.

რედაქტორი: საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის წევრი,
წევრ-კორესპონდენტი **შ. სამსონია**

რეცენზენტები: ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
ქიმიის მიმართულების პროფესორი,
ქ.მ.დ. **რ. კუბლაშვილი**

საქართველოს სახელმწიფო სასოფლო-სამეურნეო უნივერსიტეტის
ქიმიის დეპარტამენტის უფროსი, სრული პროფესორი,
ქ.მ.დ. **ბ. წერეთელი**

მედიკო-ბიოლოგიური აკადემიის აკადემიკოსი,
პროფესორი **ბ. ჭუმბურიძე**

f

ორგანულ ქიმიას, როგორც სასწავლო დისციპლინას, წამყვანი ადგილი უკავია არა მარტო ქიმიური განათლების სისტემაში. იგი შედის, აგრეთვე, ფარმაციის სპეციალობის ფუნდამენტურ დისციპლინათა რიცხვში. ორგანული ქიმიის კურსი ქმნის ბაზას ბიოლოგიური, ფარმაცევტული, ტოქსიკოლოგიური ქიმიების, ფარმაკოლოგიის, ფარმაკოგნოზის, წამალთა ტექნოლოგიის შესწავლისა და პროვინორის პრაქტიკული მოღვაწეობისათვის.

დღეისათვის მთელ მსოფლიოში ორგანული ქიმიის შესწავლის ზოგადი სტრატეგია ვფუძნება ფუნდამენტურ თეორიულ დებულებებსა და კანონებს, რომლებიც განაპირობებს ორგანულ ნაერთთა ქიმიურ ქცევას. ამავე პრინციპზეა დამყარებული ეს სახელმძღვანელოც. შევეცადეთ მრავალრიცხოვან და მრავალფეროვან ორგანულ ნაერთთა შესწავლის ბაზისად გამოგვეყენებინა ერთიანი თეორიული საფუძვლები; ყურადღება გავვამახვილებინა ნახშირბადისა და სხვა ორგანოგენების ატომთა ელექტრონულ აღნაგობასა და ქიმიურ ბმებზე, ატომთა ურთიერთგავლენაზე ორგანულ ნაერთთა მოლეკულებში, ფუძიანობასა და მჟავიანობაზე, მნიშვნელოვან ორგანულ რეაქციათა მექანიზმებზე. დიდი ადგილი ეთმობა ფუნქციური ჯგუფების ტიპურ რეაქციის უნარიანობას, რაც ნაკარნახევია სამკურნალო საშუალებების ფუნქციური ანალიზის ამოცანებით. ძირითადი კანონზომიერებების შესასწავლად მოყვანილია იმ ნაერთთა მაგალითები, რომელთა უმრავლესობა სამკურნალო პრეპარატებია, ან წარმოადგენს სხვადასხვა წამლების მიღების ძირითად წყაროს. ფაქტური მასალის შერჩევა უზრუნველყოფს ორგანული ნაერთის აღნაგობასა და თვისებებს შორის კავშირის ასახვას, რაც ფარმაციის სპეციალობის შემდგომ კურსებში პროფესიული ამოცანების (სამკურნალო პრეპარატების სტაბილურობა, ქიმიური შეუთავსებლობა და სხვ.) გადწყვეტის საფუძველია.

ავტორი დიდ მადლობას უხდის სახელმძღვანელოს რედაქტორსა და რეცენზენტებს, აგრეთვე, სამედიცინო ქიმიის დეპარტამენტის ყველა იმ თანამშრომელს, რომლებმაც თანადგომა და დახმარება აღმოგვჩინა მონოგრაფიის გამოსაცემად მომზადებაში. ყველა შენიშვნა და კონსტრუქციული წინადადება სახელმძღვანელოს გაუმჯობესების მიმართულებით მადლიერების გრძნობით იქნება მიღებული.

ავტორი

სარჩევი

I თავი. ორგანულ ნაერთთა კლასიფიკაცია და ნომენკლატურა. ორგანული მოლეკულაბის სივრცითი აღნაგობა.	6
1.1. კლასიფიკაცია	6
1.2. ნომენკლატურა	7
1.3. ორგანული მოლეკულების სივრცითი აღნაგობა	9
1.3.1. კონფიგურაცია და კონფორმაცია	9
1.3.2. სტერეოიზომერია	12
1.3.2.1. ოპტიკური იზომერია	12
1.3.2.2. გეომეტრიული იზომერია	16
II თავი. ატომთა ურთიერთგავლენა ორგანულ ნაერთთა მოლეკულაში	18
2.1. შეუღლებელი სისტემები	18
2.2. ატომთა ურთიერთგავლენა	21
III თავი. ორგანულ ნაერთთა ფუძე-მჟავური თვისებები	24
IV თავი. ნახშირწყალბადები	27
4.1. ალკანები	27
4.2. ციკლოალკანები	37
4.3. უჯერი ნახშირწყალბადები	40
4.3.1. ალკენები	40
4.3.2. ალკადიენები	49
4.3.3. ალკინები	52
4.4. არომატული ნახშირწყალბადები (არენები)	57
4.4.1. მონოციკლური არენები	57
4.4.2. კონდენსირებული არენები	66
V თავი. ნახშირწყალბადების ჰალოგენანარმები	68
5.1. ჰალოგენალკანები	68
5.1.1. დიჰალოგენალკანები	73
5.2. ჰალოგენალკენები	74
5.3. არომატული ჰალოგენანარმები	76
5.4. ნახშირწყალბადების ჰალოგენანარმების გამოყენება	78
VI თავი. ნახშირწყალბადების ჰიდროქსინარმები	79
6.1. სპირტები	79
6.2. ფენოლები	89
VII თავი. მარტივი ეთერები	97
7.1. ოქსირანები (1,2-ეპოქსიდები)	102
VIII თავი. თიოლები და სულფიდები	104
IX თავი. კარბონილური ნაერთები	107
X თავი. კარბონმჟავები	118
XI თავი. კარბონმჟავათა ფუნქციური ნარმები	129
11.1. აცილჰალოგენიდები	129
11.2. კარბონმჟავათა ანჰიდრიდები	131

11.2 კარბონმუჟავათა რთული ეთერები.....	132
11.4. ამიდები	135
11.5. ნიტრილები.....	139
XII თავი. ნახშირმჟავა და მისი ფუნქციური ნაწარმები.....	142
12.1 ქლორანჰიდრიდები.....	142
12.2 ამიდები	143
XIII თავი. ამინები	146
XIV თავი. პიდროქსიმჟავები	153
XV თავი. ოქსომჟავები.....	158
XVI თავი. ამინომჟავები	162
XVII თავი. აკეტიდები	170
XVIII თავი. ამინოსპირტები და ამინოფანოლები	174
XIX თავი. ნახშირწყლები	177
19.1. მონოსაქარიდები	177
19.2. ოლიგოსაქარიდები	187
19.3. პოლისაქარიდები.....	189
XX თავი. გიოლოგიურად აქტიური პეტაროციკლური ნაერთები.....	194
20.1. ერთი პეტეროატომის შემცველი ხუთწევრიანი პეტეროციკლები.....	194
20.2. ორი პეტეროატომის შემცველი ხუთწევრიანი პეტეროციკლები.....	200
20.3. ერთი პეტეროატომის შემცველი ექვსწევრიანი პეტეროციკლები	202
20.4 ორი პეტეროატომის შემცველი ექვსწევრიანი პეტეროციკლები	207
20.5. ერთი და ორი აზოტის ატომის შემცველი შვიდწევრიანი პეტეროციკლები	210
20.6. ბიციკლური პეტეროციკლები	211
XXI თავი. ალკალოიდები.....	214
XXII თავი. ნუკლეინმჟავები და ნუკლეოტიდური კოფერმენტები.....	218
22.1. ნუკლეინმჟავები.....	218
22.2 ნუკლეოტიდური კოფერმენტები.....	222
XXIII თავი. ლიპიდები.....	225
23.1. გასაჰენადი ლიპიდები.....	225
23.1.1. მარტივი ლიპიდები.....	225
23.1.2. რთული ლიპიდები	227
23.2. გაუსაჰენადი ლიპიდები.....	230
23.2.1. ტერპენები	230
23.2.2. სტეროიდები.....	232
ლიტერატურა	238
საგნობრივი საკიბაული	239

I თავი. ორგანულ ნაერთთა კლასიფიკაცია და ნომენკლატურა. ორგანული მოლეკულების სივრცითი აღნაგობა.

1.1. კლასიფიკაცია

დღეისათვის ცნობილია რამდენიმე მილიონი ორგანული ნაერთი, რომელთა კლასიფიკაციას ახდენენ ნახშირბადული ჯაჭვის აღნაგობის ან მოლეკულაში არსებული ფუნქციური ჯგუფების მიხედვით. პირველი კრიტერიუმით არჩევენ სამ ძირითად ჯგუფს:

1. აციკლური ანუ ალიფატური ნაერთები -- ნაჯერი, უჯერი ნახშირწყალბადები და მათი ნაწარმები;
2. კარბოციკლური ნაერთები, რომლებშიც, თავის მხრივ, განასხვავებენ:

ა) ალიციკლურ ნაერთებს -- ნახშირბადატომებისა და ორმაგი ბმების განსხვავებული რიცხვის შემცველ სხვადასხვა ციკლურ ნახშირწყალბადებსა და მათ ნაწარმებს (არენების ექვსწევრიანი ციკლების გარდა);

ბ) არომატულ ნახშირწყალბადებს (არენებს) და მათ ნაწარმებს.

3. ჰეტეროციკლური ნაერთები (ციკლური ნაერთები, რომელთა ციკლები ნახშირბადის გარდა სხვა -- ჰეტერო ატომებს შეიცავს) და მათი ნაწარმები.

ფუნქციური ჯგუფების ბუნების მიხედვით არჩევენ ნაერთთა კლასებს, რომელთა ზოგადი ფორმულები და სახელწოდებები მოცემულია ქვემოთ (ცხრ. 1.1). ნაერთს, რომლის შედგენილობაში მხოლოდ ერთი ფუნქციური ჯგუფია, მონოფუნქციურს უწოდებენ; რამდენიმე ერთნაირი ფუნქციური ჯგუფის შემცველი ნაერთი პოლიფუნქციურია, ხოლო სხვადასხვა ფუნქციური ჯგუფის შემცველი ნაერთი -- ჰეტეროფუნქციური.

ცხრილი 1.1. ფუნქციური ჯგუფები და ნაერთთა შესაბამისი კლასები

ფუნქციური ჯგუფი	კლასის სახელწოდება	ზოგადი ფორმულა
-F, -Cl, -Br, -I(Hal) ჰალოგენები	ჰალოგენნაწარმები	R-Hal
-OH ჰიდროქსილური	სპირტები, ფენოლები	R-OH
-OR ალკოქსილური	მარტივი ეთერები	R-OR
-SH თიოლური	თიოლები (თიოსპირტები, მერ- კაპტანები)	R-SH
-SR ალკილთიოლური	თიოეთერები (სულფიდები)	R-SR
-SO ₃ H სულფონური (სულფო)	სულფონმჟავები*	R-SO ₃ H
-NH ₂ ამინო	ამინები	R-NH ₂
>NH		R ₂ NH
>N-		R ₃ N
-NO ₂ ნიტრო	ნიტრონაერთები	R NO ₂
-C≡N ციან (ნიტრილური)	ნიტრილები	R-C≡N
>C=O კარბონილური (ოქსოჯგუფი)	ალდეჰიდები, კეტონები	R-C(=O) R-CO-R
-C(=O)OH კარბოქსილური	კარბონმჟავები	R-C(=O)OH
-C(=O)OR ალკოქსიკარბონილური	რთული ეთერები	R-C(=O)OR
-C(=O)NH ₂ კარბოქსიამიდური	ამიდები	R-C(=O)NH ₂

*ზშირად იხმარება სახელწოდება სულფონმჟავები.

1.2. ნომენკლატურა

ნომენკლატურა წესების სისტემაა, რომელიც თითოეულ ნაერთს ცალსახა სახელწოდებას ანიჭებს. დღეისათვის მიღებულია IUPAC-ის (International Union of Pure and Applied Chemistry – თეორიული და გამოყენებითი ქიმიის საერთაშორისო კავშირი) ნომენკლატურა, თუმცა, მრავალი ნაერთისათვის ჯერ კიდევ იხმარება ტრივიალური (ისტორიული) სახელწოდებები. ეს სახელწოდებები გამოსახავს: ა) ნაერთის ბუნებრივ წყაროს (მაგალითად, ლაქტოზა გამოყოფილ იქნა რძიდან. ლათ. Lactum – რძე); ბ) ნაერთის განსაკუთრებულ თვისებას (გლუკოზას ასეთი სახელწოდება ეწოდა ტკბილი გემოს გამო. ბერძ. glykos – ტკბილი); გ) ნაერთის მიღების მეთოდს (პიროფურძენმჟავა მიიღება ყურძენმჟავას პიროლიზით); დ) ნაერთის გამოყენების სფეროს (ასკორბინმჟავას იყენებდნენ სურავანდის სამკურნალოდ. ლათ. Skorbut – სურავანდი).

ტრივიალური სახელწოდებები ხშირად იხმარება მრავალი ბუნებრივი ნაერთის (ამინომჟავები, ნახშირწყლები, ალკალოიდები, სტეროიდები) და სამკურნალო პრეპარატის დასახელებისას, თუმცა, მარტო ტრივიალური სახელწოდებების გამოყენება ურიცხვი ორგანული ნაერთისათვის უაზრობაა. ამასთან, ხშირ შემთხვევაში, ზოგიერთი ტრივიალური სახელწოდება თანდათან გამოდის ხმარებიდან. აღსანიშნავია, აგრეთვე, რომ წამლების სახელწოდება, მიუხედავად მათი ლაკონურობისა, არ გვაძლევს წარმოდგენას ნაერთის აღნაგობის შესახებ. მრავალი სამკურნალო პრეპარატი გამოდის სხვადასხვა სავაჭრო დასახელებით, მიუხედავად იმისა, რომ მოქმედი საწყისი ერთი და იგივე ნივთიერებაა.

IUPAC-ის ნომენკლატურაში, რომლის დებულებები 1965 წელს შემუშავებულ იქნა ამ ორგანიზაციის სპეციალური კომისიის მიერ (ამ კავშირის მიერ დამტკიცებული წესების ახალი ვარიანტები პერმანენტულად ქვეყნდება), ძირითადი ადგილი უჭირავს ნაერთის დასახელების ორ ხერხს – ჩანაცვლებითს და რადიკალურ-ფუნქციურს.

უფრო სრულყოფილია და ფართოდ გამოიყენება ჩანაცვლებითი ნომენკლატურა, რომლის მიხედვითაც თავდაპირველად აზღენენ ფუძემდებლური სტრუქტურის (ქიმიური სტრუქტურა, რომელიც საფუძველად უდევს ნაერთს. აციკლურ ნაერთებში ასეთია მთავარი ნახშირბადული ჯაჭვი, ხოლო კარბო- ან პეტეროციკლურ ნაერთებში – ციკლი) შერჩევას. ნაერთის სახელწოდება წარმოიქმნება ფუძემდებლური სტრუქტურის სახელწოდების ფუძისაგან, სუფიქსისაგან (იგი გამოსახავს უჯერობის ხარისხს), თავსართისაგან და დაბოლოებისაგან. ეს უკანასკნელი აღნიშნავს ჩამნაცვლებელთა ბუნებას, რიცხვსა და ადგილმდებარეობას.

ჩამნაცვლებლები იყოფა ორ ჯგუფად: 1) ნახშირწყალბადური რადიკალები და არანახშირბადული მახასიათებელი ჯგუფები (მახასიათებელია ჯგუფი, რომელიც უკავშირდება ფუძემდებლურ სტრუქტურას ან ნაწილობრივ შედის მის შედგენილობაში), რომელთა მითითება ხდება მხოლოდ თავსართებში (ცხრ. 1.2); 2) მახასიათებელი ჯგუფები, რომელთა მითითება ხდება ან თავსართში, ან დაბოლოებაში. ამ ჯგუფის ჩამნაცვლებელთათვის დაწესებულია უფროსობის რიგი (ცხრ. 1.3).

ცხრილი 1.2. მახასიათებელი ჯგუფები, რომელთა მითითება ხდება მხოლოდ თავსართებში

ჯგუფი	პრეფიქსი
-Br, -I, -F, -Cl	ბრომ, იოდ, ფთორ, ქლორ
-OR	ალკოქსი
-SR	ალკილთიო
-NO	ნიტროზო
-NO ₂	ნიტრო
-N=N-	აზო

ორგანული ნაერთის სახელწოდების შედგენა ჩანაცვლებითი ნომენკლატურის მიხედვით ასეთი თანმიმდევრობით ხორციელდება:

ცხრილი 1.3. მნიშვნელოვანი მახასიათებელი ჯგუფების უფროსობის რიგი

ფუნქციური ჯგუფი	პრეფიქსი	დაბოლოება
$-(C)OOH^I$	—	მჟავა
$-COOH$	კარბოქსი	კარბონმჟავა
$-SO_3H$	სულფო	სულფომჟავა
$-CONH_2$	კარბამილ	კარბოქსამიდი
$-(C)ONH_2$	—	ამიდი
$-(C)\equiv N$	—	ნიტრილი
$-C\equiv N$	ციანო	კარბონიტრილი
$-(C)H=O$	ოქსო	ალი
$-CH=O$	ფორმილ	კარბალდეჰიდი
$\lambda(C)=O$	ოქსო	ონი
$-OH$	ჰიდროქსი	ოლი
$-SH$	მერკაპტო	თიოლი
$-NH_2$	ამინო	ამინი

უფროსობის შემცირება

1. ფუნქციურ ჯგუფებში მოთავსებული ნახშირბადის ატომი შედის ნახშირბადული ჯგუფის შედგენილობაში

1. ისაზღვრება უფროსი მახასიათებელი ანუ ფუნქციური ჯგუფი (არანახშირწყალბადური ბუნების ჩამნაცვლებელი, რომელიც განაპირობებს ნაერთის მიკუთვნებას გარკვეული კლასისადმი და, ამავე დროს, განსაზღვრავს მის ტიპურ ქიმიურ თვისებებს), რომელიც განაპირობებს სახელწოდების დაბოლოებას;

2. ისაზღვრება ფუნქციური სტრუქტურა. აციკლური ნაერთისათვის ფუნქციურია სტრუქტურა, რომელიც შეიცავს:

ა) მეორე ჯგუფის ჩამნაცვლებელთა მაქსიმალურ რიცხვს;

ბ) ჯერადი ბმების მაქსიმალურ რიცხვს;

გ) ყველაზე გრძელ ჯაჭვს;

დ) პირველი ჯგუფის ჩამნაცვლებელთა და ნახშირწყალბადურ რადიკალთა მაქსიმალურ რიცხვს.

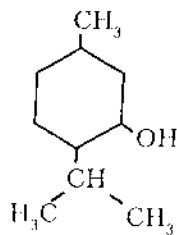
ყოველი მომდევნო კრიტერიუმი ძალაშია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც წინას პასუხი არადასახა; ამასთან, ფუნქციური სტრუქტურის შედგენილობაში აუცილებლად უნდა შედიოდეს უფროსი ფუნქციური ჯგუფი.

3. იწოდება ფუნქციური სტრუქტურის ნახშირბადატომები ისე, რომ უფროსი ფუნქციური ჯგუფის ნახშირბადატომს პქონდეს უმცირესი ნომერი. თუ ეს წესი არ გვაძლევს ცალსახა პასუხის მიღების საშუალებას, მაშინ დანშვრას აწარმოებენ ისე, რომ ჩამნაცვლებელთა ლოკანტების (იმ ნახშირბადატომთა ნომრები, რომლებთანაც ჩამნაცვლებელია ატომები ან ატომთა ჯგუფები) ჯამი იყოს მინიმალური;

4. ისაზღვრება ფუნქციური სტრუქტურის სახელწოდება და დაბოლოება. მის ჯერადობის ხარისხს გამოსახვენ სუფიქსებით (ანი, ენი, ინი);

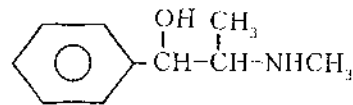
5. ჩამნაცვლებელთა დასახელება წარმოებს პრეფიქსებით, ანბანური თანმიმდევრობით. თითოეული ჩამნაცვლებელისა და თითოეული ჯერადი ბმის ადგილმდებარეობის მითითება ხდება ციფრით, ანუ იმ ნახშირბადატომის ნომრით, რომელთანაც მდებარეობს ეს ჩამნაცვლებელი ან ჯერადი ბმა (ამ უკანასკნელის შემთხვევაში მითითება უმცირესი ნომრით. ამასთან, თუ ნახშირბადული ჯაჭვი ერთდროულად შეიცავს ორმაგ და სამმაგ ბმებს, ჯერ ხდება ორმაგი ბმის დასახელება). ციფრებს წერენ პრეფიქსების წინ და სუფიქსების ან დაბოლოების შემდეგ. თუ ნაერთში რამდენიმე ერთნაირი ჩამნაცვლებელი ან ჯერადი ბმაა, მაშინ შესაბამისი აღნიშვნის წინ იწერება პრეფიქსები: დი, ტრი, ტეტრა და ა. შ. ამასთან, ეს თავსართები ანბანის მიხედვით ჩამნაცვლებელთა დასახელებისას მხედველობაში არ მიიღება. უნდა აღინიშნოს, რომ კარბონმჟავების ან ალდეჰიდების დასახელებისას შესაბამისი მონო- ან დიფუნქციურ ნაერთებში კარბოქსილისა და ალდეჰიდის ჯგუფების ადგილმდებარეობის მითითება არაა აუცილებელი, რადგანაც ეს ჯგუფები ნახშირბადული ჯაჭვის თავში ან თავსა და ბოლოში მდებარეობს.

ქვემოთ მოყვანილია მენთოლისა (შედის ვალიდოლის შემადგენლობაში) და ეფედრინის (გამოიყენება ბრონქული ასთმისა და სხვა ალერგიული და ავადების დროს) აღნაგობები და სახელწოდებები ჩამნაცვლებითი ნომენკლატურით.



მენტოლი

(2-იზოპროპილ-5-მეთილ-1-ციკლოჰექსანოლი)

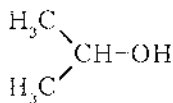


ეფედრინი

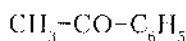
(2-მეთილამინო-1-ფენილ-1-პროპანოლი)

რადიკალურ-ფუნქციური ნომენკლატურის გამოყენება შედარებით შეზღუდულია. იგი ცვლის ყველაზე ძველ — რაციონალურ ნომენკლატურას და იხმარება მარტივი მონო- და დიფუნქციური ნაერთების დასახელებისას. ჩანაცვლებითი ნომენკლატურისაგან განსხვავებით, ამ შემთხვევაში ყველაზე უფროსი ფუნქციური ჯგუფის მითითება არასოდეს არ ხდება სახელწოდების დაბოლოებაში. აღინიშნება მხოლოდ ორგანული ნაერთის კლასი.

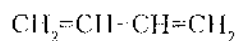
თუ ნაერთი შეიცავს ერთ რომელიმე მაქსიათებელ ჯგუფს, მისი სახელწოდება წარმოდგება ნახშირწყალბადური რადიკალისა და მაქსიათებელი ჯგუფის (ან შესაბამისი ნაერთთა კლასის) სახელწოდებისაგან. სიმეტრიული ნაერთების შემთხვევაში, შესაბამისი რადიკალის სახელწოდებას ემატება პრეფიქსი „დი“. სხვადასხვა რადიკალების არსებობისას მათი მითითება ხდება ანბანური თანმიმდევრობით, ხოლო რამდენიმე მაქსიათებელი ჯგუფის შემცველი ნაერთის შემთხვევაში ფუნქციური კლასის სახელწოდება განისაზღვრება უფროსი მაქსიათებელი ჯგუფით.



იზოპროპილის
სპირტი

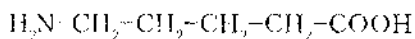


მეთილფენილკეტონი



დივინილი

შედარებით რთული ნაერთის შემთხვევაში ირჩევენ ფუნქციურ სტრუქტურას, რომელიც შეიძლება იყოს ნებისმიერი ტრივიალური სახელწოდების მქონე ნაერთი. ჩამნაცვლებელთა მდებარეობას მასში აღნიშნავენ პრეფიქსებით — ორთო-, მეტა-, პარა-, ბერძნული ასოებით (α, β, γ და ა. შ.), ან ციფრებით:



2-ამინოვალერიანჰეკა



4-ნიტროფენოლი (პარა-ნიტროფენოლი)

IUPAC-ის ნომენკლატურის ზოგადი პრინციპების საილუსტრაციოდ მრავალი ორგანული ნაერთის სახელწოდება შეგვხვდება შემდეგ თავებშიც, ნაერთთა ცალკეული კლასების განხილვის დროს.

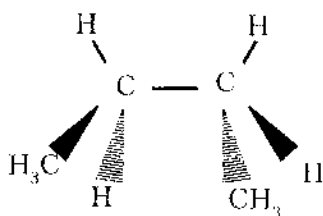
1.3. ორგანული მოლეკულების სივრცითი აღნაგობა

სტერეოქიმია შეისწავლის ორგანულ ნაერთთა მოლეკულების სამგანზომილებიან სტრუქტურებს ანუ მათ სივრცით აღნაგობას, რაც დაკავშირებულია ამ ნაერთების არა მარტო ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებთან, არამედ ბიოლოგიური აქტივობის გამოვლინებასთანაც.

1.3.1. კონფიგურაცია და კონფორმაცია

ერთნაირი შედგენილობისა და ერთნაირი ქიმიური აღნაგობის (იგი განისაზღვრება მოლეკულის შემადგენელ ატომთა შორის ბმების ბუნებითა და თანმიმდევრობით) ორგანულ ნაერთებს შეიძლება ჰქონდეს განსხვავებული კონფიგურაციები — მოლეკულებში ატომთა განსაზღვრული სივრცითი განლაგებები, რომელთა გამოსახვა შესაძლებელია სამგანზომილებიანი ბურთულ-დეროვანი და ნახევარსფერული მოლეკულური მოდელებით. სიბრტყეზე (ქაღალდზე) მოლეკულების სივრცითი აღნაგობის გამოსახვისათვის იყენებენ სტერეოქიმიურ ფორმულებს. ამ ფორმულებში თითოეული ნახშირბადის ატომი და მისი ორი

ბმა მოთავსებულია ქაღალდის სიბრტყეზე. მათ გრაფიკულად გამოსახვენ ჩვეულებრივი სახით (ხაზებით). დარჩენილი ორი ბმა, ვალენტური ორბიტალების sp^3 -ჰიბრიდიზაციის შემთხვევაში არ იქნება მოთავსებული სიბრტყეზე. ერთ-ერთ მათგანს, რომელიც მიმართულია დამკვირვებლისაკენ, გამოსახვენ მთლიანი სოლით, ხოლო მეორეს, რომელიც მდებარეობს სიბრტყის უკან – დაშტრიხული სოლით. მაგალითად, ბუტანის სტერეოქიმიური ფორმულა შეიძლება ასე გამოისახოს:

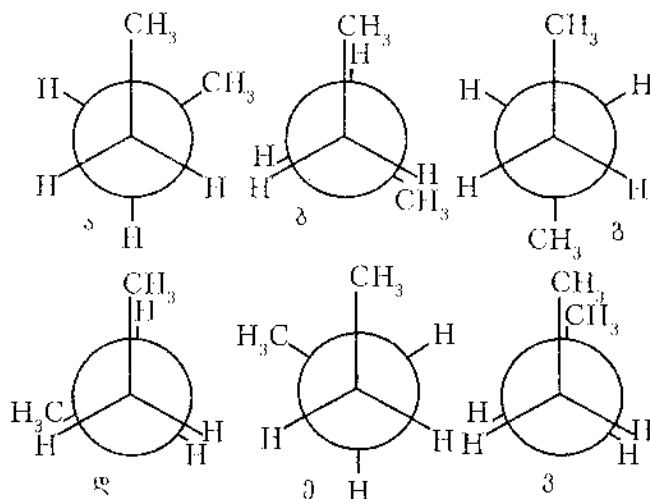


როგორც ცნობილია, ნახშირბადატომებს შორის არსებული მარტივი σ -ბმების გარშემო შესაძლებელია მოლეკულათა ნაწილების ბრუნვა. ამ ბრუნვის შედეგად ჩამნაცვლებლების სივრცითი მდებარეობების ცვლილებათა გამოსახატავად განსაკუთრებით მოსახერხებელია ნიუმენის პროექციული ფორმულები, რომელთა მიღება შეიძლება მოლეკულის პროექციის გადატანით სიბრტყეზე C-C ბმის გასწვრივ. დამკვირვებლიდან უფრო დაშორებულ ნახშირბადატომს გამოსახვენ წრით, ხოლო ახლოს მყოფს – წერტილით ამ წრეში. თითოეული ნახშირბადატომის სამი ბმა გამოსახება ხაზებით, რომლებიც გამოდის წრის ცენტრიდან (ვახლოესი ნახშირბადატომისათვის) ან მის გარედან (დაშორებული ნახშირბადატომისათვის).

C-C ბმა, რომლის გარშემოც ხორციელდება ბრუნვა, ნიუმენის პროექციულ ფორმულებში ნახაზის სიბრტყის პერპენდიკულარულია. σ -ბმის გარშემო ბრუნვის პროცესი მოითხოვს გარკვეულ ენერგეტიკულ დანახარჯებს, რაც განაპირობებს მოლეკულის არსებობას ენერგეტიკულად არაბალანსოვანი ფორმების სახით. ენერგეტიკული ბარიერის სიმაღლის გამო, ეს ფორმები, ქიმიური ბმების გაწყვეტის გარეშე, ადვილად გადადის ერთმანეთში და მათ კონფორმაციებს უწოდებენ.

კონფორმაცია განსაზღვრული კონფიგურაციის მოლეკულაში ატომთა სივრცითი განლაგებაა, რომელიც განპირობებულია ერთი ან რამდენიმე σ -ბმის გარშემო მოლეკულის ნაწილების ბრუნვით.

მინიმალურ ბრუნვის კუთხედ, ანუ ტორსიულ კუთხედ, რომლიდანაც იწყება ათვლა, მიჩნეულია 60° . ცენტრალური C-C ბმის გარშემო ბრუნვის დროს, 360° -ით სრული შემობრუნებისას, ნ-ბუტანში წარმოიქმნება 6 კონფორმაცია (სურ. 1.1). კონფორმაციას, რომელშიც უახლოეს ნახშირბადატომთან დაკავშირებული ჩამნაცვლებელი ყველაზე ახლოს იმყოფება დაშორებულ ნახშირბადატომთან დაკავშირებულ ჩამნაცვლებელთან, გადაფარული ეწოდება. მას გააჩნია მაქსიმალური ენერგია, კონფორმაციას, რომელშიც აღნიშნული ჩამნაცვლებლები ყველაზე უფრო დაშორებულია ერთმანეთისაკენ სივრცეში (მისი ენერგია მინიმალურია), დამუხრუჭებული ეწოდება, ხოლო კონფორმაციას, რომელშიც ჩამნაცვლებლებს შორის კუთხე არის 60° – აცდენილი.



სურ. 1.1. ნ-ბუტანის კონფორმაციები

აციკლურ ნაერთებში გვხვდება დაძაბულობის ორი ტიპი – ტორსიული და ვან-დერ-ვაალსური. როცა კოვალენტური ბმები ერთმანეთის პირისპირ ხდება, მათ შორის ადგილი აქვს ელექტრონულ განზიდვას. მოლეკულაში იქმნება დაძაბულობა, რომელიც ტორსიული ანუ პიტცერის დაძაბულობის სახელწოდებით არის ცნობილი. რთული ნაერთის მოლეკულაში მოცულობითი ჩამნაცვლებლების გარკვეულ მანძილზე მიახლოებისას მათ შორის აღიძვრება ურთიერთგანზიდვის ძალები, რაც სისტემის ენერგიის ზრდის და ე. წ. ვან-დერ-ვაალსური დაძაბულობის წარმოქმნის მიზეზი ხდება.

ბუტანის მოყვანილ კონფორმაციებს შორის ყველაზე ხელსაყრელი დამუხრუჭებული (გ) კონფორმაცია (ტორსიული კუთხე არის 180°). (ბ) და (დ) კონფორმაციებში გადაფარული მდგომარეობაშია მეთილის ჯგუფი და წყალბადის ატომი, ხოლო (ვ) კონფორმაციაში კი – ორი მეთილის ჯგუფი. ამიტომ, ამ უკანასკნელ კონფორმაციას გააჩნია მაქსიმალური ენერგია და იგი ყველაზე უფრო ლაბილურია. (ა) და (ე) კონფორმაციებში ორ მეთილის ჯგუფს შორის კუთხე 60° -ია. მათი ენერგია $3,5$ კჯ/მოლით მეტია დამუხრუჭებული კონფორმაციის ენერგიაზე. სხვაობა არც ისე დიდია, რის გამოც დამუხრუჭებული და აცდენილი კონფორმაციები ადვილად გადადის ერთმანეთში. ჩვეულებრივ პირობებში წონასწორულ ნარევი 69% დამუხრუჭებული და 31% აცდენილი კონფორმაციაა. აღსანიშნავია, რომ ზოგიერთ ნაერთში, შიგამოლეკულური წყალბადური ბმის წარმოქმნის გამო, აცდენილი კონფორმაცია დამუხრუჭებულზე უფრო სტაბილური ხდება.

ენერგეტიკულად ყველაზე უფრო ხელსაყრელ კონფორმაციებს, რომელთა ფიქსირება შეიძლება ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით, კონფორმერებს უწოდებენ.

გრძელ ნახშირბადულ ჯაჭვში ბრუნვა შეიძლება მოხდეს რამდენიმე C-C ბმის გარშემო. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემების თანახმად, ალკანების გრძელ ჯაჭვებს გააჩნია ზიგზაგისებური კონფორმაცია, რაც იმითაა გამოწვეული, რომ მათ მოლეკულებში ყველა ნახშირბადატომი ერთმანეთის მიმართ დამუხრუჭებულ კონფორმაციაში იმყოფება.

ციკლოალკანებისათვის დამახასიათებელია დაძაბულობის იგივე ტიპები (ტორსიული და გან-დერ-გაალსური), რაც ლიაჯაქიანი ნაერთებისათვის. ამასთანავე, ციკლურ ნაერთებში გვხვდება დაძაბულობის კიდევ ერთი ტიპი, რომლის სპეციფიკურობა განპირობებულია ჩაკეტილი ჯაჭვის ანუ ციკლის არსებობით. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ციკლებს გააჩნია ბრტყელი აღნაგობა, მაშინ მოხდება შიგა ვალენტური კუთხეების მნიშვნელოვანი გადახრა $109^\circ 28'$ -დან.

დაძაბულობას, რომელიც გამოწვეულია ციკლში ნახშირბადატომებს შორის ვალენტური კუთხეების ნორმალური მნიშვნელობიდან ($109^\circ 28'$) გადახრით, ციკლების „ძაბვის თეორიის“ ავტორის, ა. ბაიერის პატივსაცემად, კუთხური ანუ ბაიერის დაძაბულობა ეწოდა.

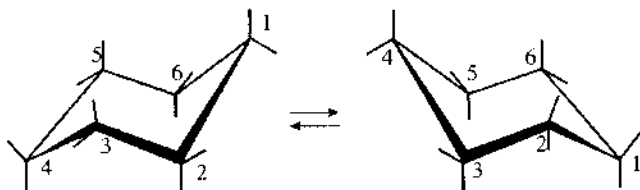
ციკლოპექსანის ექვსწევრიანი ციკლი არ შეიძლება იყოს ბრტყელი (ამ შემთხვევაში ციკლში ვალენტური კუთხეები 120° -ის ტოლი იქნებოდა, ხოლო წყალბადის ყველა ატომი გადაფარულ მდგომარეობაში აღმოჩნდებოდა), რადგან მასში გვხვდება ძლიერი კუთხური და ტორსიული დაძაბულობა. ო-ბმების გარშემო ნახშირბადატომების ბრუნვის ხარჯზე ციკლოპექსანი წარმოქმნის ნაკლებდაძაბულ, არაბრტყელ კონფორმაციებს, რომელთა შორის შედარებით მდგრადია „სავარძლის“ და „აბაზანის“ კონფორმაციები (სურ. 1.2). ორივე კონფორმაცია თავისუფალია კუთხური დაძაბულობისაგან, რადგან მათში ვალენტური კუთხეები $109^\circ 28'$ -ის ტოლია. ამასთან, სავარძლის კონფორმაციაში არც ტორსიული დაძაბულობაა და მას მინიმალური ენერგია გააჩნია.



სურ. 1.2. ციკლოპექსანის კონფორმაციები
I – სავარძლის; II – აბაზანის.

ექვსი C-H ბმა, რომელიც ციკლოპექსანის სავარძლისებური ფორმის სიმეტრიის ღერძის პარალელურია, მიმართულია მონაცვლეობით ციკლის სიბრტყის ზემოთ და ქვემოთ. ამ ბმებს აქსიალურს უწოდებენ. დარჩენილი ექვსი C-H ბმა ორიენტირებულია სიმეტრიის ღერძის მიმართ $109^\circ 28'$ -ით. ეს ბმები ეკვატორიალურია. ამრიგად, თითოეული ნახშირბადატომის ერთი ბმა წყალბადის ატომთან აქსიალურია, ხოლო მეორე – ეკვატორიალური.

ციკლოპექსანისათვის შესაძლებელია ორი, ენერგეტიკულად ერთნაირი სავარძლის კონფორმაციის არსებობა. მათი ერთმანეთში გადასვლისას აქსიალური ბმები ეკვატორიალური ხდება, ხოლო ეკვატორიალური ბმები – აქსიალური (სურ. 1.3). ამ პროცესს ციკლის ინვერსია ეწოდება. ინვერსია მიმდინარეობს სწრაფად და ციკლოპექსანი წარმოადგენს თანაბარი ენერგიების მქონე ორი სავარძლის კონფორმაციის წონასწორულ ნარევს.



სურ. 1.3. ციკლის ინვერსია

სავარძლის კონფორმაციაში ჩამნაცვლებელმა შეიძლება დაიკავოს აქსიალური ან ეკვატორიალური მდგომარეობა. ციკლის ინვერსიის შედეგად ამ ფორმებს შეუძლია ურთიერთგარდაქმნა, მაგრამ ჩანაცვლებული ციკლოპექსანის შემთხვევაში ისინი არ იქნებიან ენერგეტიკულად ერთნაირნი. წონასწორობა გადაიხრება უფრო ხელსაყრელი ფორმისაკენ, რომელშიც ჩამნაცვლებელი ეკვატორიალურ მდგომარეობაშია და წონასწორულ ნარევეში მნიშვნელოვნად ჭარბობს ეკვატორიალური ფორმა (95%).

1.3.2. სტერეოიზომერია

როული აღნაგობის ნივთიერებებისათვის, განსაკუთრებით კი მრავალი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთისათვის, სტერეოიზომერიის მოვლენას ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს.

სტერეოიზომერია — იზომერიის ფორმაა, რომლის დროსაც ნივთიერებათა მოლეკულებს გააჩნია ატომთა ქიმიური ბმების ერთნაირი მიმდევრობა, მაგრამ ამ ატომთა განსხვავებული ურთიერთმდებარეობა სივრცეში. იგი შეიძლება იყოს ორი სახის — ოპტიკური და გეომეტრიული.

1.3.2.1. ოპტიკური იზომერია

არსებობს მოლეკულები, რომელთაც არ გააჩნიათ სიმეტრიის სიბრტყე — წარმოსახვითი სიბრტყე, რომელიც გადის მოლეკულაზე და ჰყოფს მას ორ ტოლ ნაწილად. ასეთი მოლეკულები შეუთავსებადია თავის სარკულ გამოსახულებასთან, ამ თვისებას ეწოდება ქირალობა, ხოლო თვით მოლეკულებს — ქირალური (ბერძნ. *cheir* — ხელი). ტერმინი „ქირალობა“ აღნიშნავს, რომ ნებისმიერი ორი საგანი (მოლეკულა) ერთმანეთის მიმართ ისეთ მდგომარეობაშია, როგორც მარჯვენა და მარცხენა ხელი. ე. ი. ისინი ერთმანეთის სარკული გამოსახულებები არიან, რომელთა შეთავსება სივრცეში არ ხერხდება.

მოლეკულის ქირალობა განპირობებულია მასში ქირალობის ცენტრის არსებობით. ამ უკანასკნელის როლს ასრულებს ოთხ სხვადასხვა ჩამნაცვლებელთან დაკავშირებული ატომი. ორგანული ნაერთებისათვის განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს ქირალურ ნახშირბადის ატომს. რადგან მას არ გააჩნია სიმეტრიის ელემენტები, ხშირად ასიმეტრიულსაც უწოდებენ და აღნიშნავენ C* სიმბოლოთი.

ხშირ შემთხვევაში ნახშირბადის ქირალური ატომის არსებობა მოლეკულაში ლაპარაკობს მის ქირალობაზე, მაგრამ ეს არ არის ერთადერთი და საკმარისი პირობა ქირალობის გამოსავლენად. შეიძლება მოლეკულაში არსებობდეს ქირალობის ორი ცენტრიც კი, მაგრამ მას გააჩნდეს სიმეტრიის სიბრტყე, ე. ი. იყოს აქირალური.

სტერეოიზომერებს ყოფენ ენანტიომერებად და დიასტერეომერებად. ენანტიომერები ისეთი სტერეოიზომერებია, რომელთა მოლეკულები ისე შეესაბამება ერთმანეთს, როგორც საგანი და მასთან შეუთავსებადი მისი სარკული გამოსახულება. სტერეოიზომერებს, რომელთა მოლეკულები არ შეესაბამება ერთმანეთს როგორც საგანი და მისი სარკული გამოსახულება, დიასტერეომერებს უწოდებენ. მათ გააჩნიათ ზოგიერთი განსხვავებული ფიზიკური და ქიმიური თვისებები.

ენანტიომერების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები მსგავსია. მათი გარჩევა შეიძლება მხოლოდ კვლევის „ქირალური“ მეთოდის გამოყენებით. ენანტიომერებს გააჩნია სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის ბრუნვის უნარი, ე. ი. ოპტიკური აქტივობა, რის გამოც მათ ოპტიკური იზომერებადც უწოდებენ.

ჩვეულებრივი სინათლე შეიძლება განხილულ იქნას როგორც ელექტრომაგნიტური ტალღების ერთობლიობა. ეს ტალღები ირხევა სხვადასხვა სიბრტყეში, სინათლის გავრცელების მიმართულების პერპენდიკულარულად. თუ ამგვარ სინათლეს გავატარებთ ნიკოლის პრიზმაში, იგი ბრტყლად პოლარიზებული (სიმარტივისათვის ხმარობენ ტერმინს „პოლარიზებული“) გახდება — მასში ტალღები ერთ სიბრტყეში დაიწყებს რხევას.

ენანტიომერები ერთნაირი კუთხით, მაგრამ განსხვავებული მიმართულებით აბრუნებს სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყეს, ერთი მარცხნივმბრუნავია, ხოლო მეორე — მარჯვნივმბრუნავი. ამიტომ მათ ოპტიკურ ანტიპოდებადც უწოდებენ. მარჯვნივ ბრუნვას აღნიშნავენ (+) ნიშნით, მარცხნივ ბრუნვას — (-) ნიშნით. ენანტიომერების თანაბარი რაოდენობის ნარევის რაცემბით ეწოდება. მას ოპტიკური აქტივობა არ გააჩნია, რასაც ნაერთი წინ (±) ნიშნის დაწერით აღნიშნავენ. ბრუნვის კუთხის სიდიდე და ნიშანი ისაზღვრება ექსპერიმენტულად, პოლარიმეტრის ან სპექტროპოლარიმეტრის საშუალებით.

სხვადასხვა ნაერთის მიერ სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის ბრუნვის ხარისხის აღსანიშნავად შემოღებულია ხვედრითი ბრუნვის ცნება. ეს არის კუთხე, რომლითაც ნივთიერების 1 მოლი/ლ კონცენტრაციის ხსნარის შემცველ 1 სმ სისქის კიუვეტში გავლისას შემობრუნდება პოლარიზებული სინათლის სხივის სიბრტყე. ხვედრითი ბრუნვის მნიშვნელობა შეიძლება გამოითვალოს როგორც ნივთიერებათა ხსნარებისთვის, ისე უშუალოდ თხევადი ნივთიერებებისათვის (შესაბამისად (1) და (2) ფორმულები):

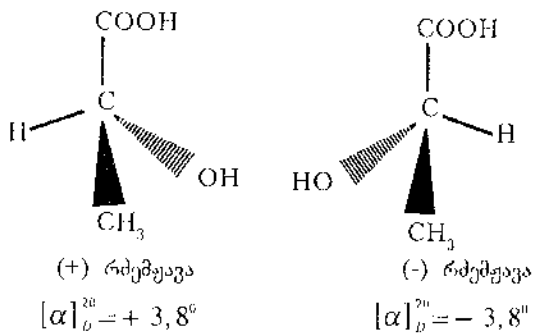
$$[\alpha]_d^t = \frac{100\alpha}{lc} \quad (1) \quad [\alpha]_d^t = \frac{\alpha}{ld} \quad (2)$$

სადაც α – ბრუნვის კუთხეა (გრადუსებში), C – ნიშნის კონცენტრაცია (ნივთიერების გრამების რაოდენობა 100 მლ გამხსნელში), l – პოლარიმეტრის კიუვეტის სიგრძე (დეციმეტრებში), ხოლო d – ნივთიერების სიმკვრივე (გ/მლ).

ხვედრითი ბრუნვა დამოკიდებულია ტემპერატურაზე და გამოყენებული სინათლის ტალღის სიგრძეზე. ნაერთთა შედარებისას, ცხადია, ეს ორი სიდიდე ერთნაირი უნდა იყოს. ჩვეულებრივ, იყენებენ ნატრიუმის ნათურის სინათლეს ($\lambda=589,3$ ნმ). ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ მოცემული ნაერთის ენანტიომერთა ხვედრითი ბრუნვის აბსოლუტური სიდიდე ერთნაირია.

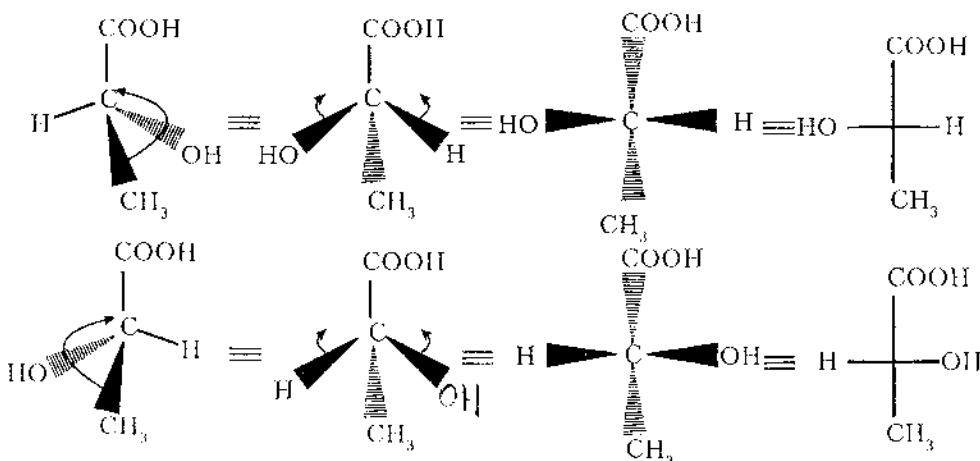
რძემჟავას მოლეკულაში ერთი ქირალური ნახშირბადატომია. აქედან გამომდინარე, იგი შეიძლება არსებობდეს ორი ენანტიომერისა (სურ. 1.4) და მათი რაციმატის სახით.

ბაქტერიების სახეობის მიხედვით, რძემჟავური დუღილის შედეგად შეიძლება წარმოიქმნას რაციმული ან (-) რძემჟავა.



სურ. 1.4. რძემჟავას
ენანტიომერები

მიუხედავად იმისა, რომ სამგანზომილებიანი ფორმულები ძალიან კარგად ასახავს ქირალური მოლეკულების სტრუქტურას, მათი გამოყენება როგორც წერის, ისე ბეჭდვის თვალსაზრისით მოუხერხებელია (განსაკუთრებით მაშინ, როდესაც მოლეკულაში რამდენიმე ქირალური ცენტრია). აღნიშნული პრობლემის გადასაწყვეტად ე. ფიშერმა შეიმუშავა მეთოდი ასეთი სტრუქტურების ორ განზომილებაში (სიბრტყეზე) გამოსახვისათვის. ამ მიზნით მოლეკულა ისე უნდა შემოვარდნოთ, რომ პორიზონტალურად განლაგებული ჯგუფები მიმართული იყოს დამკვირვებლისაკენ, ხოლო ვერტიკალურად განლაგებული ჯგუფები – დამკვირვებლის საპირისპირო მიმართულებით, შემდეგ კი მოვახდინოთ მისი დაგვიშვება სიბრტყეზე. ამასთან, უნდა გავითვალისწინოთ, რომ იმის მიხედვით, თუ როგორაა ტეტრაედრი სამგანზომილებიან სივრცეში შემოვარდნებული, ანუ როგორ ხედავს მას დამკვირვებელი, ერთი და იმავე ნაერთისათვის შეიძლება მიღებულ იქნას რამდენიმე პროექცია. ამიტომ ხელმძღვანელობენ ტეტრაედრის ორიენტაციის წესებით. მაგალითად, ჰიდროქსიმჟავების, ამინომჟავებისა და ჰალოგენკარბონმჟავებისათვის მიღებულია ტეტრაედრის ისეთი ორიენტაცია, როდესაც ზევით, ტეტრაედრის წვერში, მოთავსებულია კარბოქსილის ჯგუფი (ზოგადად, ყველაზე უფრო დაჟანგული ჯგუფი), ხოლო დამკვირვებლისაკენ მიმართულ პორიზონტალურ წიბოზე კი – წყალბადის ატომი და პეტეროატომის შემცველი ფუნქციური ჯგუფი ($-OH$, $-NH_2$, $-Hal$). ნახშირბადის ქირალური ატომი, რომელიც ტეტრაედრის ცენტრშია მოთავსებული, გადაიტანება სიბრტყეზე ვერტიკალური და პორიზონტალური სახეების გადაკვეთის წერტილში და ქიმიური სიმბოლოთი არ აღინიშნება. ქვემოთ (სურ. 1.5) რძემჟავას ენანტიომერთა სტერეოქიმიური ფორმულებიდან მიღებულია ფიშერის პროექციული ფორმულები (ფიშერის პროექციები).



სურ. 1.5. ფიშერის პროექციების წარმოქმნა რძემჟავას ენანტიომერების
სტერეოქიმიური ფორმულებიდან

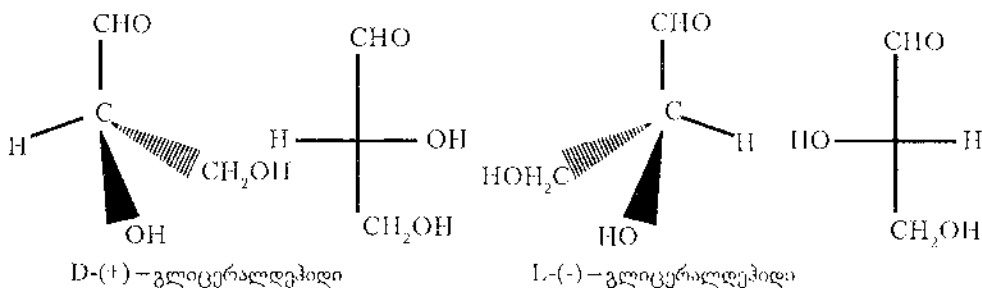
ფიშერის პროექციული ფორმულების გამოყენებისას აუცილებლად უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ამ ფორმულების შემოღობვა 90° -ით ქაღალდის სიბრტყეზე ან 180° -ით – ქაღალდის სიბრტყიდან გამოყვანით, ისევე როგორც ჩამნაცვლებელთა ადგილების შეცვლა კენტი რაოდენობის გადაადგილებით, გვაძლევს არა საწყისი ენანტიომერის, არამედ მისი ოპტიკური ანტიპოდის ფორმულას; მაშინ როცა ფორმულის შემოღობვისას 180° -ით ქაღალდის სიბრტყეზე, ან ჩამნაცვლებელთა წყვილი რაოდენობის გადაადგილებისას კვლავ საწყისი ნაერთის პროექცია მიიღება.

ოპტიკური იზომერიის აღმოჩენიდან ას წელზე უფრო მეტი ხნის განმავლობაში ენანტიომერების ერთადერთ განმასხვავებელ თვისებად რჩებოდა სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის სხვადასხვა მიმართულებით ბრუნვის უნარი. მართალია, გასაგები გახდა ის ფაქტი, რომ სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის ბრუნვა დაკავშირებული იყო მოლეკულის კონფიგურაციასთან, მაგრამ აბსოლუტური კონფიგურაციის დადგენა დიდი ხნის განმავლობაში ვერ მოხერხდა.

აბსოლუტური კონფიგურაციის, ე. ი. ქირალურ ცენტრთან დაკავშირებული ჩამნაცვლებლების სივრცითი განლაგების, განსაზღვრა შესაძლებელი გახდა მხოლოდ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდის გამოყენებით. პირველი ნაერთი, რომლისთვისაც 1951 წელს დადგენილ იქნა აბსოლუტური კონფიგურაცია, იყო (·) - ლეონოჰეპა.

აბსოლუტური კონფიგურაციის განსაზღვრა ძალზე შრომატევადი პროცესია, მაგრამ თითოეული ნაერთისათვის ამის გაკეთება არაა აუცილებელი. მას შემდეგ, რაც ცნობილი გახდა რამდენიმე ნაერთის აბსოლუტური კონფიგურაცია, გაჩნდა ღანარჩენი ნაერთების დახასიათების შესაძლებლობა მათი კონფიგურაციების ეტალონურ ნაერთთა აბსოლუტურ კონფიგურაციებთან შედარების გზით. ამრიგად, შესაძლებელი გახდა ფარდობითი კონფიგურაციის განსაზღვრა.

სტანდარტის საჭიროება, რომელთანაც შეიძლებოდა ნაერთის კონფიგურაციის შედარება, წარმოიშვა დიდი ხნით ადრე. ვიდრე რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით დადგინდებოდა აბსოლუტური კონფიგურაცია. მ. როზანოვის წინადადებით (1906 წ.) კონფიგურაციულ სტანდარტად პირობითად მიღებულ იქნა გლიცერალდეჰიდი, რომლის მარცხნივ- და მარჯვნივმდებარე ენანტიომერებს მიაწერეს განსაზღვრული კონფიგურაცია და აღნიშნეს, შესაბამისად, D- და L- სიმბოლოებით (ხურ. 1.6).



სურ. 1.6. გლიცერალდეჰიდის ენანტიომერები

გლიცერინის ალდეჰიდისათვის ნებისმიერად მიწერილი კონფიგურაცია შემდგომში ექსპერიმენტულადაც დამტკიცდა და მან აბსოლუტური კონფიგურაციის ძალა მიიღო, D და L ასოები კი სტერეოქიმიური ნომენკლატურის სიმბოლოებად იქცა.

D-სტერეოქიმიურ რიგს მიეკუთვნება D-გლიცერალდეჰიდის მონათესავე ნაერთები ქირალური ცენტრის ისეთი კონფიგურაციით, როცა ფუნქციური ჯგუფები (-OH, -NH₂, -Hal) ფიშერის პროექციაში განლაგებულია ვერტიკალური ზღვის მარჯვნივ, ხოლო L-რიგში – მარცხნივ.

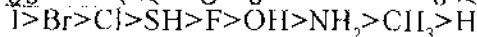
ბრუნვის ნიშანი უშუალოდ არ არის დაკავშირებული კონფიგურაციასთან. ორ ნაერთს შეიძლება ჰქონდეს ერთნაირი კონფიგურაცია, მაგრამ საპირისპირო ბრუნვის ნიშანი. უფრო მეტიც, ერთსა და იმავე ნაერთს განსხვავებულ პირობებში (სხვადასხვა გამსხნელი, ტემპერატურა) შეიძლება განსხვავებული ნიშნის ბრუნვის კუთხე გააჩნდეს.

მიუხედავად იმისა, რომ D, L-სისტემა ხშირად გამოიყენება, განსაკუთრებით ამინომჟავებისა და ნახშირწყლების ქიმიაში, იგი გარკვეულ უხერხულობას ქმნის ისეთი ნაერთების განხილვისას, რომელთაც არ გააჩნიათ სტრუქტურული მსგავსება გლიცერალდეჰიდთან. 1966 წელს რ. კანის, კ. ინჰოლდისა და ვ. პრელოგის მიერ შემოთავაზებულ იქნა ოპტიკურ იზომერთა კონფიგურაციის განსაზღვრის შედარებით ზოგადი მეთოდი (ავტორებმა მას მიმდევრობის წესი უწოდეს), რომელიც დაშვარებულია მოლეკულის სივრცითი მოდელის უშუალო განხილვაზე ქირალურ ატომთან დაკავშირებული ჩამნაცვლებლების უფროსობის გათვალისწინებით. ამრიგად, სტერეოქიმიურ ნომენკლატურაში D, L-სისტემა შეიცვალა ახალი R, S-სისტემით.

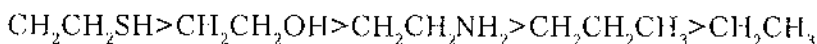
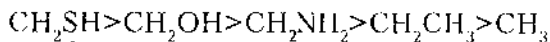
მიმდევრობის წესით პირველ რიგში საზღვრავენ ქირალურ ცენტრთან დაკავშირებული ჩამნაცვლებლების უფროსობას შემდეგი კრიტერიუმებით:

1. ორი ჩამნაცვლებლიდან ისაა უფროსი, რომელიც შეიცავს ქირალურ ცენტრთან უშუალოდ

დაკავშირებულ ელემენტის ატომს უფრო მაღალი ატომური ნომრით. მაგალითად,



2. თუ ქირალურ ცენტრთან უშუალოდ დაკავშირებული ორი ან მეტი ატომი ერთნაირია, მაშინ ჩამნაცვლებლის უფროსობა განისაზღვრება უკვე მათთან დაკავშირებულ (მეორე ან შემდგომი შრის) ატომთა რიგითი ნომრით. მაგალითად,



3. თუ მეორე (ან შემდეგი) შრის ატომებიც ერთნაირია, მაგრამ ასეთ ატომთა რიცხვი განსხვავებულია, მაშინ ის ჯგუფია უფროსი, რომელიც შეიცავს მეტ ჩამნაცვლებელს უფრო მაღალი ატომური ნომრით. მაგალითად, $CHCl_2 > CH_2Cl$

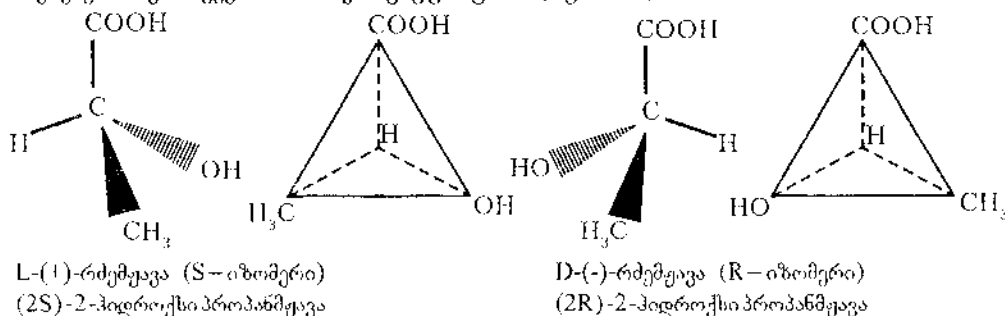
4. როდესაც უშუალოდ ქირალურ ცენტრთან მდგარი ატომები ჯერადი ბმებით უკავშირდება სხვა ატომებს, მაშინ ამ უკანასკნელთა რიცხვი ორგუცდება (ორმაგი ბმის შემთხვევაში) ან სამგუცდება (სამმაგი ბმის შემთხვევაში). მაგალითად, ჰიდროქსილისა და კარბონილის ჯგუფებში ჟანგბადის ატომური ნომრებია, შესაბამისად, 8 და 16. აქედან გამომდინარე, $COOH > CN > CHO > CH_2OH$.

მას შემდეგ, რაც დადგინდება ჩამნაცვლებელთა უფროსობა, მოლეკულის მოდელს უფურებენ ყველაზე უმცროსი ჩამნაცვლებლის საპირისპირო მხრიდან. თუ ამ შემთხვევაში დარჩენილი სამი ჩამნაცვლებელი დამკვირვებლისაკენ მიმართულ ტეტრაედრის ფუძეზე უფროსობის შემცირების მიხედვით განლაგდება საათის ისრის მოძრაობის მიმართულებით, მაშინ ნაერთის ქირალური ცენტრის კონფიგურაციას აღნიშნავენ R ასოთი (rectus – სწორი), ხოლო თუ ისინი განლაგდებიან საათის ისრის მოძრაობის საწინააღმდეგო მიმართულებით – S ასოთი (ლათ. sinister – არასწორი).

მოყვანილი კრიტერიუმების მიხედვით რძემჟავაში ქირალურ ცენტრთან დაკავშირებულ ჩამნაცვლებელთა უფროსობა ასეთი თანმიმდევრობით მცირდება:

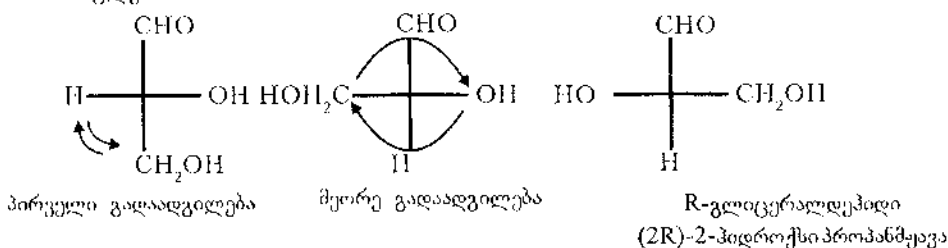


ყველაზე უმცროსი ჩამნაცვლებელია წყალბადის ატომი. თუ მისი საპირისპირო მხრიდან შევხედავთ D-რძემჟავას მოლეკულის სივრცით მოდელს, ქირალური ნახშირბადის ატომი იქნება R – კონფიგურაციის, ხოლო L-რძემჟავას შემთხვევაში – S-კონფიგურაციის (სურ. 1.7).



სურ. 1.7. რძემჟავას ენანტიომერები

შემუშავებულია, აგრეთვე, ხერხები არა მოლეკულების, არამედ ფიშერის პროექციების უფრო ხელსაყრელი გამოყენებისათვის. ამისათვის აღნიშნულ პროექციებს ისე გარდაქმნიან, რომ უმცროსი ჩამნაცვლებელი (ჩვეულებრივ, წყალბადის ატომი) ქვევით მოთავსდეს, შემდეგ კი საზღვრავენ ჩამნაცვლებელთა უფროსობის მიმდევრობას. ფიშერის ფორმულების გარდაქმნა ხორციელდება ნახშირბადის ქირალურ ატომთან დაკავშირებული ჩამნაცვლებლების გადაადგილებით. ამასთან, როგორც ზემოთ აღინიშნა, ამ გადაადგილებათა რიცხვი ლუწი უნდა იყოს. მაგალითად, D-გლიცერალდეჰიდში აწარმოებენ პირველ გადაადგილებას წყალბადის ატომისა და ჰიდროქსიმეთილური ჯგუფების ადგილების შეცვლით, მეორე გადაადგილების დროს კი ადგილებს უცვლიან ჰიდროქსილისა და ჰიდროქსიმეთილურ ჯგუფებს. ამის შემდეგ საზღვრავენ ჩამნაცვლებელთა უფროსობის შემცირების მიმართულებას. ამ შემთხვევაში იგი ემთხვევა საათის ისრის მოძრაობის მიმართულებას:



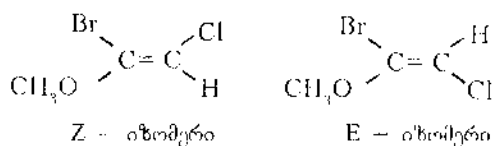
ბიოლოგიურად მნიშვნელოვან ნაერთთა მოლეკულების უმრავლესობა ქირალობის რამდენიმე ცენტრს შეიცავს. მათთვის სტერეოიზომერების რიცხვის გამოთვლა ხდება 2^n ფორმულით, სადაც n არის მოლეკულაში ქირალური ცენტრების რაოდენობა. უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგ შემთხვევაში შესაძლო სტერეოიზომერთა რიცხვი ამ სიდიდეზე ნაკლებია.

1.3.2.2. გეომეტრიული იზომერია

σ -დიასტერეომერების გარდა არსებობს π -დიასტერეომერები (სტერეოიზომერები, რომლებიც შეიცავს π -ბმას). დიასტერეომერების ეს ტიპი დამახასიათებელია ალკენებისა და მათი ნაწარმებისათვის (მას ხშირად ცის-ტრანს იზომერიასაც უწოდებენ).

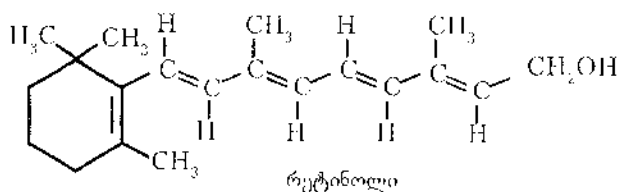
π -დიასტერეომერებს გააჩნია ატომთა შორის ბმების ერთნაირი თანმიმდევრობა, მაგრამ ჩამნაცვლებელთა განსხვავებული სივრცითი განლაგება, რის გამოც ისინი სტერეოიზომერები არიან. მეორე მხრივ, მათ მოლეკულებს აქვს სიმეტრიის სიბრტყე (მოლეკულები აქირალურია) და ამიტომ π -დიასტერეომერებისათვის გამოირჩეულია ენანტიომერების არსებობა.

როცა ორმაგი ბმებით ერთმანეთთან დაკავშირებულ ნახშირბადატომებთან სხვადასხვა ატომი ან ატომთა ჯგუფია ჩამნაცვლებული, იყენებენ აღნიშვნის E , Z — სისტემას. π -დიასტერეომერი, რომელშიც უფროსი ჩამნაცვლებლები (ჩამნაცვლებელთა უფროსობა განისაზღვრება იმ ელემენტის რიგითი ნომრით, რომლის ატომიც უშუალოდ უკავშირდება ორმაგ ბმასთან მდგარ ნახშირბადატომს) ორმაგი ბმის სიბრტყის ერთ მხარეს მდებარეობს, აღინიშნება Z — სიმბოლოთი (გერმ. *zusammen* — ერთად), სხვადასხვა მხარეს მდებარეობის შემთხვევაში კი — E -სიმბოლოთი (გერმ. *entgegen* — საწინააღმდეგო). მაგალითად, 1-ბრომ-1-მეთოქსი-2-ქლორეთენში პირველ ნახშირბადატომთან უფროსი ჩამნაცვლებელია ბრომი, ხოლო მეორესთან — ქლორი. სწორედ მათი ურთიერთმდებარეობა განსაზღვრავს იზომერის სახეს:



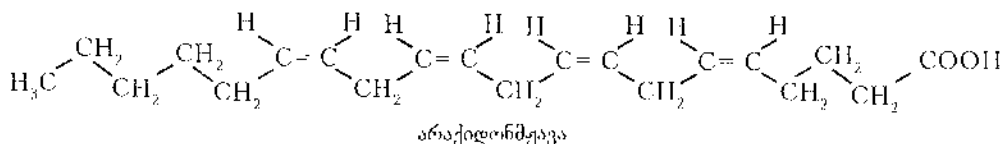
ორი π -დიასტერეომერიდან, ჩვეულებრივ, მეტი თერმოდინამიკური მდგრადობით E -იზომერი გამოირჩევა, რადგან მასში მოცულობითი ჩამნაცვლებლები სივრცეში უფრო დაშორებულია ერთმანეთისაგან. π -დიასტერეომერებს, როგორც წესი, განსხვავებული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები გააჩნია. მაგალითად, ბუტენდიმეფაჟას (იხ. X თავი) ორი იზომერიდან მალეინმეფაჟა (ტლ. 131°C) გახურებისას წარმოქმნის ციკლურ ანჰიდრიდს, მაშინ, როცა ფუმარმეფაჟა (ტლ. 287°C), ანალოგიურ პირობებში, არავითარ ცვლილებას არ განიცდის.

π -დიასტერეომერია გვხვდება მრავალ პოლიენურ ნაერთში. მაგალითად, რეტინოლის (ვიტამინი A) მოლეკულა შეიცავს რამდენიმე ორმაგ ბმას და, ამასთან, ყველა მათგანთან ჩამნაცვლებლებს ტრანს-მდგომარეობა უკავია:



იზომერიის ამ ტიპს **ოლ-ტრანს იზომერიის** (ინგლ. *all-trans* — ყველა) უწოდებენ.

ბუნებაში უფრო ხშირად E — იზომერებია გავრცელებული, თუმცა ლიპიდების შედგენილობაში გვხვდება უჯერი ცხიმოვანი მჟავები (იხ. 23.1.1.), რომელთა მოლეკულებში ყველა ორმაგ ბმასთან ერთნაირ ჩამნაცვლებლებს (წყალბადატომებს) ცის-მდგომარეობა უკავია.



იზომერიის ეს ტიპი ოლ-ცის იზომერიის სახელწოდებითაა ცნობილი. მართალია Z-იზომერი თერმოდინამიკურად ნაკლებადაა ხელსაყრელი, მაგრამ მჟავების ამ ფორმით არსებობა ხელს უწყობს ლიპიდებში და, შესაბამისად, უჯრედის მემბრანაში ნახშირწყალბადური რადიკალების კომპაქტურ მეორეულ სტრუქტურას.

ცის-ტრანს იზომერია გვხვდება, აგრეთვე, დინამაცვლებულ ციკლოალკანებში. ციკლოალკანის ბირთვი, ორმაგი ბმის ანალოგიურად, ამუხრუჭებს თავისუფალ ბრუნვას, რის გამოც ჩამნაცვლებლები შეიძლება განლაგდეს ციკლის სიბრტყის ერთ (ცის-იზომერი) ან სხვადასხვა (ტრანს-იზომერი) მხარეს.

II თავი. ატომთა ურთიერთგავლენა ორგანულ ნაერთთა მოლეკულაში

2.1. შეუღლებელი სისტემები

ნაერთებს, რომელთა მოლეკულებში ერთმანეთს და ორმაგი ბმები განლაგებულია მონაცვლეობით, შეუღლებული ეწოდება. მათ ჰყოფენ ღია და ჩაკეტილი ჯაჭვის შემცველ სისტემებად. უმარტივეს ღიაჯაჭვიან შეუღლებულ ნაერთს წარმოადგენს 1,3-ბუტადიენი, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. ამ ნაერთში ნახშირბადის ყველა ატომის ვალენტური ორბიტალები sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია. თითოეული მათგანის არაჰიბრიდიზებული p_z -ორბიტალი განლაგებულია σ -ბმების სიბრტყის პერპენდიკულარულად და მათი გადაფარვით π -ბმები წარმოიქმნება. ამასთან, ერთმანეთს გადაფარავს არა მარტო C-1 და C-2, C-3 და C-4 ატომების p_z -ორბიტალები, არამედ C-2 და C-3 ატომების p_z -ორბიტალებიც, რის გამოც ხდება ორმაგი ბმების შეუღლება. შეუღლების ამ ტიპს უწოდებენ π - π -შეუღლებას, რადგან გადაფარება π -ბმების ორბიტალები. შეუღლების შედეგად წარმოიქმნება დელოკალიზებული (გადანაწილებული) π -სისტემა ოთხცენტრიანი მოლეკულური ორბიტალით (იხ. 4.3.2)

შეუღლების მეორე ტიპია p - π -შეუღლება, რომლის დროსაც π -ბმის ორბიტალებთან შეუღლებაში შედის ჟანგბადის, აზოტის, გოგირდის და სხვა ჰეტეროატომების p -ორბიტალი გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილით. შეუღლების ეს ტიპი ელინდება ზემოაღნიშნული ატომების შემცველი ფუნქციური ჯგუფებით ჩანაცვლებული მრავალი არენისა და ალკენის მოლეკულებში.

შეუღლება ენერგეტიკულად ხელსაყრელია, რადგან ამ პროცესის შედეგად ხდება π -ელექტრონული სიმკვრივის დელოკალიზაცია და ენერგიის გამოყოფა. აქედან გამომდინარე, შეუღლებულ სისტემას ყოველთვის ენერგიის უფრო მცირე მარაგი აქვს, ვიდრე სისტემას იზოლარებული ჯერადი ბმებით. ე.ი. შეუღლებული სისტემის შემცველი ნაერთები თერმოდინამიკურად უფრო მდგრადია.

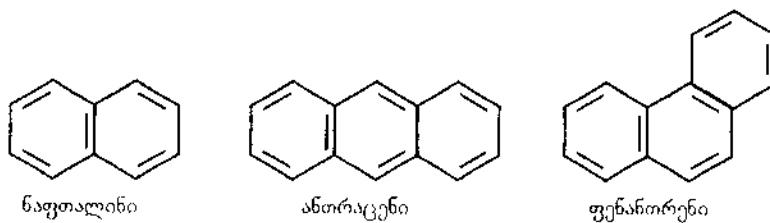
შეუღლება არის π -ბმებიან სისტემაში ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილება, რაც მოლეკულის სტაბილიზაციას იწვევს.

თერმოდინამიკური მდგრადობის ხარისხი რაოდენობრივად განისაზღვრება შეუღლებული ბმების შემცველი ნაერთის სრული π -ელექტრონული ენერგიისა და ყველა დელოკალიზებული π -ბმის ჯამური ენერგიის სხვაობით - შეუღლების (დელოკალიზაციის) ენერგიით. შეუღლებული ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად მატულობს π -ბმების დელოკალიზაციის ხარისხი და, მაშასადამე, შეუღლების ენერგიაც. შესაბამისად მატულობს ნაერთის თერმოდინამიკური მდგრადობაც.

ორმაგი ბმების შემცველი შეუღლებულ სისტემიანი ციკლური ნაერთებიდან აღსანიშნავია არომატული ნახშირწყალბადები და მათი ნაწარმები. როგორც ცნობილია, ბენზოლში ნახშირბადის ექვსივე ატომის ვალენტური ორბიტალები sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია. წარმოქმნილი σ -ბმები (C-C და C-H) ერთ სიბრტყეში მდებარეობს. არაჰიბრიდიზებული p_z -ატომური ორბიტალები (π) ერთმანეთის პარალელურია და განლაგებულია მოლეკულის სიბრტყის პერპენდიკულარულად. ამიტომ ყოველი p_z - π თანაბრად გადაფარება ორი მეზობელი p_z - π მიერ. წრიული გადაფარვის შედეგად წარმოიქმნება ერთიანი დელოკალიზებული π -სისტემა, რომლის მაქსიმალური ელექტრონული სიმკვრივე მდებარეობს σ -ჩონჩხის ორივე მხარეს და მოიცავს ციკლის ყველა ნახშირბადატომს (იხ. 4.4.1). π -ელექტრონული სიმკვრივე თანაბრადაა გადანაწილებული მთელ ციკლურ სისტემაში. ბენზოლში ყველა C-C ბმის სიგრძე ერთნაირია (0,139 ნმ). მას გააჩნია ენერგიის მცირე მარაგი და ავლენს მაღალ თერმოდინამიკურ მდგრადობას. შეუღლების ენერგიაა 150,5 კჯ/მოლი.

ციკლურ შეუღლებულ სისტემებს ახასიათებს განსაკუთრებული თვისებები, რომელთა ერთობლიობა გამოიხატება ცნებით „არომატულობა“. ე. ჰიუკელის არომატულობის კრიტერიუმის თანახმად, ნაერთი არომატულია, თუ მას აქვს ბრტყელი ჩაკეტილი ციკლი და $(4n+2)$ ელექტრონის შემცველი (n ციკლების რაოდენობა) შეუღლებული π -ელექტრონული სისტემა, რომელიც მოიცავს ციკლის ყველა ატომს.

ჰიუკელის წესის გამოყენება შეიძლება ნებისმიერი ბრტყელი, კონდენსირებული სისტემისათვის, რომელიც არ შეიცავს ორზე მეტი ციკლისათვის საერთო ატომებს. აქედან გამომდინარე, კონდენსირებული რთვიანი ნაერთები -- ნაფთალინი (შეუღლების ენერგიაა 255 კჯ/მოლი), ანთრაცენი (351 კჯ/მოლი) და ფენანტრენი (384,5 კჯ/მოლი) -- პასუხობს არომატულობის კრიტერიუმს. ამ ნაერთებს გააჩნია ბრტყელი, ჩაკეტილი σ -ჩონჩხი, რადგან ციკლის ყველა ნახშირბადატომის ვალენტური ორბიტალები იმყოფება sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში; დელოკალიზებული π -ელექტრონული სისტემა მოიცავს ციკლის ყველა ნახშირბადატომს, ხოლო ელექტრონების რიცხვი ამ სისტემაში $(4n+2)$ -ის ტოლია.

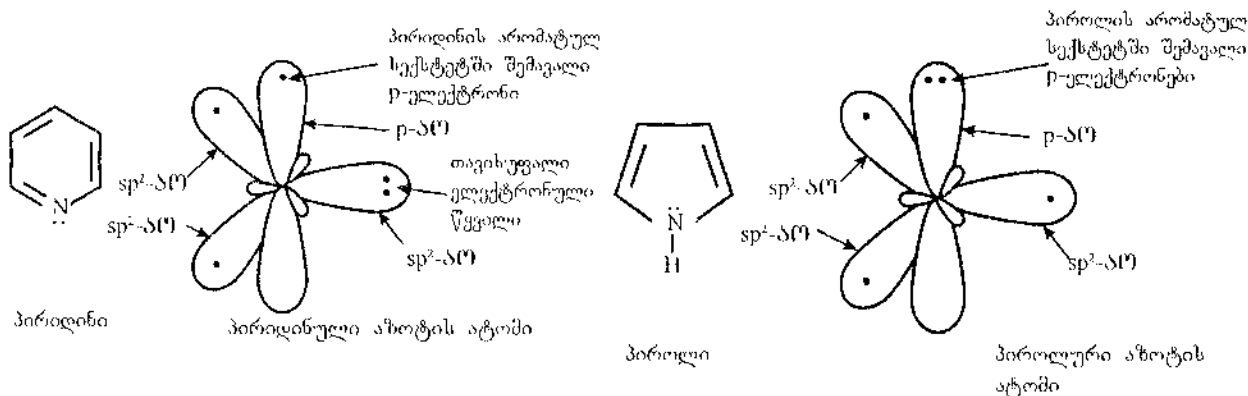


ნაერთის არომატულობის ხარისხის დასახასიათებლად იყენებენ π -სისტემის ერთი ელექტრონისათვის გამოთვლილი შეუღლების ენერგიის მნიშვნელობას. ამ თვალსაზრისით ყველაზე უფრო არომატულია ფენანთრენი; ნაფთალინის, ბენზოლისა და ანთრაცენის არომატულობა კი მცირდება აღნიშნული თანმიმდევრობით.

არომატულობის ცნება ძალზე მნიშვნელოვანია ბიორგანული ქიმიისათვის, რადგანაც ცოცხალი მატერიის ძირითადი ფუნქციები ხორციელდება ნაერთებით, რომლებიც მთლიანად ან ნაწილობრივ არომატულ სისტემებს წარმოადგენენ. ამ მხრივ ძალზე საინტერესოა ჰეტეროციკლური ნაერთები.

ხუთ- და ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები, რომლებიც ჰეტეროატომის სახით ჟანგბადს, აზოტსა და გოგირდს შეიცავს, აკმაყოფილებს არომატულობის კრიტერიუმს. ამასთანავე, ჰეტეროატომის არსებობა მოლეკულაში იწვევს ელექტრონული სიმკვრივის არათანაბარ განაწილებას. ჰეტეროატომის გავლენა იცვლება იმის მიხედვით, თუ რამდენი (ერთი თუ ორი) მისი ელექტრონი მონაწილეობს არომატული სექსტეტის წარმოქმნაში. მაგალითად, პირიდინში აზოტის ატომის ვალენტური ორბიტალები იმყოფება sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში. ამასთან, სამიდან ორი sp^2 -ჰიბრიდული ორბიტალი მონაწილეობას ლებულობს σ -ბმების წარმოქმნაში, არომატულ სექსტეტში კი მისი ერთი p -ელექტრონია.

თავისუფალი ელექტრონული წყვილი sp^2 -ჰიბრიდულ ორბიტალზე განსაზღვრავს პირიდინის ფუძე თვისებებს. ამგვარი ელექტრონული აღნაგობის მქონე აზოტის ატომს პირიდინულს უწოდებენ. რადგან აზოტის ატომს გააჩნია ნახშირბადატომზე უფრო მაღალი ელექტროუარყოფითობა, პირიდინული აზოტის ატომი ამცირებს ელექტრონულ სიმკვრივეს არომატული ბირთვის ნახშირბადატომებზე. ამიტომ ასეთი აზოტის ატომის შემცველ სისტემებს π -ნაკლულ (π -ელექტრონდეფიციტურ) სისტემებს უწოდებენ.



პიროლში აზოტის ატომის ელექტრონებიდან არომატულ სექსტეტში ერთვება არაჰიბრიდულ p -ორბიტალზე მყოფი გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილი, ხოლო სამი ელექტრონი sp^2 -ჰიბრიდულ ორბიტალებზე მონაწილეობას ლებულობს სამი σ -ბმის წარმოქმნაში.

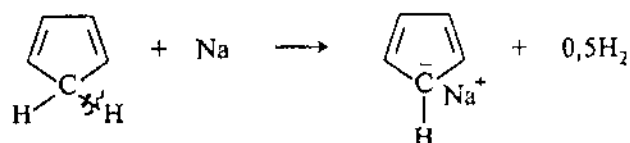
ამგვარ ელექტრონულ მდგომარეობაში მყოფმა აზოტის ატომმა მიიღო პიროლურის სახელწოდება. პიროლში ექვსელექტრონიანი π -სისტემა დელოკალიზებულია ბირთვის ხუთ ატომზე. ამიტომ პიროლი წარმოადგენს π -ჭარბ სისტემას. ამგვარ სისტემებს მიეკუთვნება აგრეთვე ფურანი და თიოფენი.



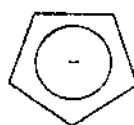
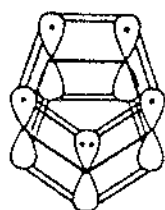
პიროლისა და მისი ალდეგენის პროდუქტების ნაშთები შედის მრავალი ბუნებრივი ნაერთის (ჰემოგლობინი, ბილირუბინი, ბილივერდინი და სხვ.) შედგენილობაში, რომლებიც მოგვიანებით იქნება განხილული.

ზოგიერთი ციკლური ნაერთი არ შეიცავს ბენზოლის ბირთვს, მაგრამ, მიუხედავად ამისა, აკმაყოფილებს არომატულობის კრიტერიუმს. ასეთი ნაერთები ქმნის არაბენზოიდური არომატული ნაერთების ჯგუფს.

ციკლოპენტადიენის მოლეკულა არ არის არომატული (მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადატომის ვალენტური ორბიტალები sp^1 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია). ამ ნაერთზე ნატრიუმის მოქმედებისას, ტეტრაჰიდროფურანის არეში, ხდება მეთილენის ჯგუფიდან პროტონის მოწყვეტა და ციკლოპენტადიენიდიონი წარმოიქმნება:



პროტონის მოწყვეტის შედეგად მიღებულ კარბანიონში ყველა ნახშირბადის ატომი sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში აღმოჩნდება, ხოლო ერთიან შეუღლებულ სისტემაში ექვსი ელექტრონი იქნება. ამრიგად, ციკლოპენტადიენიდიონი დააკმაყოფილებს არომატულობის ყველა კრიტერიუმს. უარყოფითი მუხტის თანაბარი განაწილების აღსანიშნავად ამ კარბანიონს გამოსახვენ ციკლოპენტანის ბირთვში ჩახაზული მინუსნიშნის მინუსნიშნის წრესაზოთ:



ციკლოპენტადიენიდიონი

ციკლოპენტადიენიდიონი π -ჭარბ სისტემას წარმოადგენს და შეიძლება იყოს ელექტრონების დონორი ვაკანტური ორბიტალების შემცველი ატომების ან მოლეკულებისათვის. ლითონთა იონებთან იგი წარმოიქმნის მეტალოცენებს – π -კომპლექსებს გარდამავალ ლითონთა იონებთან (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). მაგალითად, ფეროცენში რკინის იონი თანაბრად არის დაშორებული ციკლოპენტადიენიდიონის ორ, ერთმანეთის პარალელურ სიბრტყეს შორის (ე.წ. “სენდვიჩისებური სტრუქტურა”). π -კომპლექსი წარმოიქმნება ამ კარბანიონების მაკავშირებელი π -მოლეკულური ორბიტალის გადაფარვით Fe^{2+} იონის 3d ატომურ ორბიტალით.



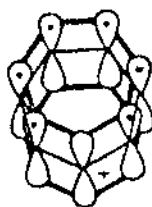
ფეროცენი

ფეროცენის ნაწარში ფეროცენონი ასტიმულირებს სისხლწარმოქმნის პროცესს და გამოიყენება რეინადევიციტური ანემიის დროს.

ციკლოპენტატრიენი ექვსი π -ელექტრონისა და შეიძლება ნახშირბადატომის შემცველი ციკლური სისტემა. მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადატომი ამ ნაერთშიც sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია. ტრიფენილმეთილენური კატიონის მოქმედებისას აღნიშნული ჯგუფიდან ხდება პიდრიდიონის მოწყვეტა და ციკლოპენტატრიენიდი კატიონი (ტროპილიუმ-კატიონი) წარმოიქმნება:

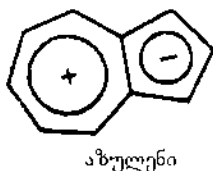


შედეგად ჩნდება ვაკანტური p-ორბიტალი, რომლის გადაფარვით მეზობელ p-ორბიტალებთან ერთიან ექვსელექტრონიან შეუღლებულ სისტემა წარმოიქმნება. იგი აკმაყოფილებს არომატულობის ყველა კრიტერიუმს. ამასთან, ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი განაწილებულია მთელ სისტემაზე:



ტროპილიუმ-კატიონი

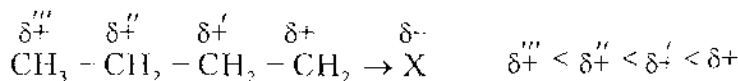
არაბენზოიდური არომატული ნაერთების კიდევ ერთი წარმომადგენელია აზულენი – ბიციკლური ნახშირწყალბადი, რომლის კონდენსირებული სისტემა შეიცავს ტროპილიუმ-კატიონს და ციკლოპენტადიენიდიონს. ერთიან შეუღლებულ π -სისტემაში 10 ელექტრონია.



2.2. ატომთა ურთიერთგავლენა

ორგანული მოლეკულების ამა თუ იმ გარდაქმნაში მონაწილეობის უნარი, უპირველეს ყოვლისა, დამოკიდებულია მათში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებაზე. არათანაბარი განაწილება, ჩვეულებრივ, გამოწვეულია ჩამნაცვლებელთა ელექტრონული ეფექტებით.

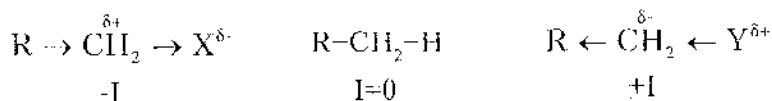
როგორც ცნობილია, კოვალენტური ბმა არაპოლარულია, ე. ი. მისი ელექტრონული სიმკვრივე თანაბრადაა განაწილებული მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ერთმანეთს უკავშირდება ერთი და იმავე ელემენტის ატომები, ან ერთნაირი ელექტროუარყოფითობის მქონე სხვადასხვა ელემენტთა ატომები. განსხვავებული ელექტროუარყოფითობის მქონე ატომთა დაკავშირებისას კი კოვალენტური ბმის ელექტრონული სიმკვრივე გადაწეულია უფრო ელექტროუარყოფითი ატომისაკენ – ბმა პოლარულია. ამასთან, პოლარიზაცია გრძელდება ნახშირბადული ჯაჭვის გასწვრივ, რაც, თავის მხრივ, ნახშირბადის ატომებზე ნაწილობრივი მუხტების (δ) გაჩენას იწვევს:



ამრიგად, X ჩამნაცვლებელი იწვევს არა მარტო „თავისი“ ო-ბმის (ნახშირბადის ატომთან) პოლარიზაციას, არამედ გავლენას ახდენს – ამჟღავნებს ეფექტს მეზობელ ო-ბმებზეც. ელექტრონული გავლენის ამ ტიპს ინდუქციური ეწოდება და აღინიშნება I სიმბოლოთი.

ინდუქციური ეფექტი არის ჩამნაცვლებლის ელექტრონული გავლენის გადაცემა ო-ბმების გასწვრივ.

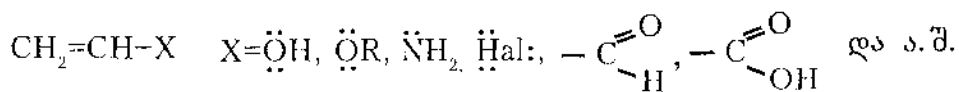
წყალბადატომის ინდუქციური ეფექტი ნულის ტოლად არის მიჩნეული. ჩამნაცვლებელი, რომელიც ო-ბმის ელექტრონულ სიმკვრივეს უფრო ძლიერ იზიდავს, ვიდრე წყალბადის ატომი, ამჟღავნებს უარყოფით ინდუქციურ ეფექტს (I). თუ ჩამნაცვლებელი წყალბადის ატომთან შედარებით ზრდის ნახშირბადული ჯაჭვის ელექტრონულ სიმკვრივეს, მის მიერ გამოწვეული ინდუქციური ეფექტი დადებითია (+I).



გრაფიკულად I-ეფექტი გამოისახება ისრით, რომელიც ემთხვევა ვალენტური ხაზის მდებარეობას და მიმართულია უფრო ელექტროუარყოფითი ატომისაკენ. ინდუქციური ეფექტი გააჩნია ალკილის ჯგუფებს (ნახშირბადის ატომთა რაოდენობის ან რადიკალის განშტოების ზრდასთან ერთად ეფექტი მატულობს), ლითონთა ატომებს და ანიონებს. ჩამნაცვლებელთა უმრავლესობა ამჟღავნებს –I-ეფექტს, ამასთან, მით უფრო ძლიერს, რაც უფრო მეტია ნახშირბადთან დაკავშირებული ატომის ელექტროუარყოფითობა. ო-ბმების სუსტი პოლარიზაციის გამო ინდუქციური ეფექტი „ქრება“ 3-4 C-C ბმის შემდეგ.

თუ ინდუქციურ ეფექტს ადგილი აქვს ყოველთვის, როცა ერთმანეთს უკავშირდება განსხვავებული ელექტროუარყოფითობის მქონე ატომები, მეზომერული ეფექტის გამოსავლენად აუცილებელია მოლეკულაში შეუღლებული ფრაგმენტის არსებობა. მეზომერულ ეფექტს ხშირად შეუღლების ეფექტსაც უწოდებენ, რადგანაც ჩამნაცვლებლის გავლენის გადაცემა ხორციელდება π -ბმების სისტემით, თვითონ ჩამნაცვლებელი კი შეუღლებული სისტემის მონაწილეა. ამასთან, შეუღლებული უბანი შეიძლება უკვე არსებობდეს მოლეკულაში და შეყვანილი ჩამნაცვლებელი მხოლოდ ერთვება აღნიშნულ სისტემაში (მაგალითად, ბენზოლის ნაწარმები). შეუღლებული სისტემა წარმოიქმნება იზოლარებული ორმაგი ბმების შემცველ მოლეკულაშიც მასში ისეთი

ჩამნაცვლებლის შეყვანის ხარჯზე, რომელიც შეიცავს ან π -ბმას, ან თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შემცველ ატომს:

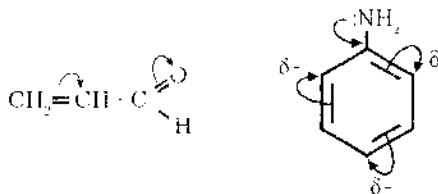


როგორც ერთ, ისე მეორე შემთხვევაში ხდება ჩამნაცვლებლის π - ან p -ორბიტალების გადაფარვა ჯერადი ბმების π -ორბიტალებთან, ე. ი. ხორციელდება π, π - ან p, π - შეუღლება, წარმოქმნილი ერთიანი π -ელექტრონული სისტემა კი ჩამნაცვლებლის გავლენით არათანაბრად ნაწილდება.

მეზომერული ეფექტი არის ჩამნაცვლებლის ელექტრონული გავლენის გადაცემა π -ბმებიანი სისტემის გასწვრივ.

ჩამნაცვლებელი, რომელიც ზრდის ელექტრონულ სიმკვრივეს შეუღლებულ სისტემაში, ამჟღავნებს დადებით მეზომერულ ეფექტს (+M). ასეთია ჩამნაცვლებლები, რომელთაც გააჩნიათ თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შემცველი ატომები ან ატომები ძალიანი უარყოფითი მუხტით. ჩამნაცვლებელი, რომელიც ამცირებს ელექტრონულ სიმკვრივეს შეუღლებულ სისტემაში, ამჟღავნებს უარყოფით ინდუქციურ ეფექტს (-M). ასეთი ჩამნაცვლებლებია უჯერი დაჯგუფებები და დადებითად დამუხტული იონები.

საერთო ელექტრონული ღრუბლის გადანაცვლება (გადანაწილება) მეზომერული ეფექტის მოქმედებით გრაფიკულად გამოისახება მოხრილი ისრით. ამ უკანასკნელის დასაწყისი გვიჩვენებს, თუ რომელი ელექტრონების გადანაცვლება ხორციელდება, ხოლო ბოლო - ბმას ან ატომს, რომლისკენაც გადანაცვლებს ეს ელექტრონები:



ინდუქციური ეფექტისაგან განსხვავებით მეზომერული ეფექტის გადაცემა შეუღლებული ბმების სისტემაში ხდება გაცილებით დიდ მანძილზე. ამასთან, ჩამნაცვლებელთა გავლენის შეფასებისას საჭიროა ინდუქციური და მეზომერული ეფექტების ჯამური ზემოქმედების გათვალისწინება.

ცხრილი 2.1. ზოგიერთი ჩამნაცვლებლის ელექტრონული ეფექტები

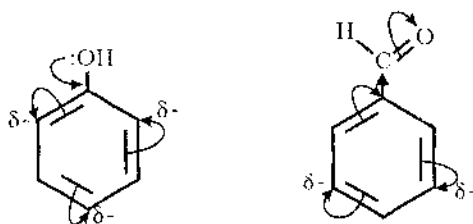
ჩამნაცვლებელი	ელექტრონული ეფექტი		ჩამნაცვლებელთა ჯამური ელექტრონული გავლენა შეუღლებულ სისტემებში
	ინდუქციური	მეზომერული	
ალკილი (მეთილი, ეთილი და ა. შ.)	+I	—	ელექტრონდონორი
$-\text{NH}_2$ ($-\text{NHAlk}$, $-\text{NAlk}_2$)	-I	+M	ელექტრონდონორი
$-\text{OH}$	-I	+M	ელექტრონდონორი
ალკოქსი - (მეთოქსი-ეთოქსი- და ა. შ.)	-I	+M	ელექტრონდონორი
$-\text{Hal}$	-I	+M	ელექტრონაქცეპტორი
$-\text{NO}_2$	-I	-M	ელექტრონაქცეპტორი
$-\text{COOH}$	-I	-M	ელექტრონაქცეპტორი
$-\text{SO}_3\text{H}$	-I	-M	ელექტრონაქცეპტორი
$>\text{C}=\text{O}$	-I	-M	ელექტრონაქცეპტორი

ყველა ჩამნაცვლებელი, იმის მიხედვით, ზრდის თუ ამცირებს ელექტრონულ სიმკვრივეს მოლეკულაში, განიხილება როგორც ელექტრონდონორი ან ელექტრონაქცეპტორი (ცხრ. 2.1). ჩამნაცვლებლის გავლენა არომატული ბირთვის რეაქციისუნარიანობაზე განვიხილოთ ფენოლისა და ბენზალდეჰიდის მაგალითზე.

ჰიდროქსილის ჯგუფი ამჟღავნებს $-I$ - და $+M$ -ეფექტებს. ამასთან, მეზომერული ეფექტი უფრო ძლიერად ვლინდება და ეს ჯგუფი ელექტრონდონორია. იგი ფენოლის მოლეკულაში ორგვარ ფუნქციას ასრულებს: 1) ზრდის ელექტრონულ სიმკვრივეს არომატულ ბირთვში, რის გამოც ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები ფენოლში გაცილებით უფრო ადვილად მიმდინარეობს, ვიდრე ბენზოლში; 2) ახდენს ახალი ჩამნაცვლებლის ორიენტირებას ორთო- და პარა-მდგომარეობაში (ჰიდროქსილის ჯგუფი I რიგის ორიენტანტია; იხ. 4.4.1).

ალდეჰიდური ჯგუფი ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებელია. მისთვის დამახასიათებელია $-I$ და $-M$ -ეფექტი, რის გამოც ბენზოლის ბირთვში ელექტრონული სიმკვრივე შემცირებულია. ამრიგად, ალდეჰიდის ჯგუფი ახდენს არომატული ბირთვის დეზაქტივირებას ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში. ეს რეაქციები გაცილებით უფრო ძნელად მიმდინარეობს, ვიდრე ბენზოლის შემთხვევაში. ამასთანავე, შემდგომი ჩამნაცვლებლის ორიენტირება მეტა-მდგომარეობაში ხორციელდება (ალდეჰიდის ჯგუფი II რიგის ორიენტანტია; იხ. 4.4.1).

ჰიდროქსილისა და ალდეჰიდის ჯგუფების გავლენით ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილება არომატულ ბირთვში შეიძლება ასე გამოისახოს:



III თავი. ორგანულ ნაერთთა ფუნქციური თვისებები

ორგანულ ნაერთთა მოლეკულების აღნაგობასთან და რეაქციისუნარიანობასთან მჭიდროდ არის დაკავშირებული მათი ფუნქციური თვისებები. მჟავებისა და ფუძეების თეორიები განხილული იყო ზოგადი და არაორგანული ქიმიის კურსში. აღნიშნული თეორიებიდან ორგანულ ნაერთთა ფუნქციური თვისებების შეფასებისათვის მნიშვნელოვანია ბრენსტედისა და ლუისის თეორიები. მიუხედავად იმისა, რომ პ. ლუისის თეორია უფრო ზოგად ხასიათს ატარებს და მოიცავს ბრენსტედის თეორიასაც, ორგანული ნაერთების ფუნქციური თვისებების განხილვისას უფრო მოსახერხებელია 1923 წელს ი. ბრენსტედისა და თ. ლოურის მიერ ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად წამოყენებული პროტოლიზური თეორია, რომლის მიხედვით მჟავები პროტონის გაცემის უნარის მქონე ნეიტრალური მოლეკულები ან იონები (პროტონთა დონორები), ხოლო ფუძეები კი — პროტონის მიერთების უნარის მქონე ნეიტრალური მოლეკულები ან იონები (პროტონთა აქცეპტორები).

რაოდენობრივად მჟავურობა ფასდება მჟავადან ფუძეზე პროტონის გადატანის რეაქციის (პროტოლიზური რეაქცია) წონასწორობის მუდმივათი (K_p). რაც უფრო დიდია იგი, მით უფრო ძლიერია მჟავა. რიცხობრივად ორგანულ ნაერთთა წონასწორობის კონსტანტების მნიშვნელობები ძალზე მცირეა (მაგალითად ამარმჟავასათვის $K_p = 1,75 \cdot 10^{-5}$), რის გამოც პრაქტიკაში გამოიყენება მისი უარყოფითი ლოგარითმის მნიშვნელობები ($-\lg K_p = pK_p$). რაც უფრო მცირეა pK_p , მით უფრო ძლიერია მჟავა.

პროტონთან დაკავშირებული ელემენტის ანუ მჟავური ცენტრის ბუნების მიხედვით ბრენსტედის მჟავები იყოფა ოთხ ძირითად ჯგუფად: OH-მჟავები (კარბონმჟავები, ფენოლები, სპირტები), SH-მჟავები (თიოლები), NH-მჟავები (ამინები, ამიდები, იმიდები) და CH-მჟავები (ნახშირწყალბადები და მათი ზოგიერთი ნაწარმები — CH_3Cl , CH_3NO_2 , CH_3COCH_3 და სხვ.). კარბონმჟავების გარდა ორგანულ ნაერთთა უმრავლესობას გააჩნია სუსტი მჟავური თვისებები ($pK_p > 15$). მათი აღმოჩენა ინდიკატორით არ ხერხდება.

მჟავათა სიძლიერეზე მსჯელობენ შესაბამისი შეუღლებული ფუძის (ანიონის) სტაბილურობის მიხედვით, ეს უკანასკნელი კი განისაზღვრება უარყოფითი მუხტის დელოკალიზაციის ხარისხით. ხსნარებში ანიონის სტაბილურობა განპირობებულია ორი ფაქტორით: 1) ატომთა ურთიერთგავლენით (მჟავური ცენტრის ელექტროუარყოფითობითა და პოლარიზებადობით, ჩამნაცვლებელთა ელექტრონული ეფექტებით); 2) გამხსნელის გავლენით (სოლვატაციის ეფექტი).

იმისათვის, რომ ცალსახად განისაზღვროს მჟავიანობის კავშირი მოლეკულის აღნაგობასთან, აუცილებელია გამხსნელის გავლენის გამორიცხვა, ე. ი. მჟავიანობის განხილვა აირად ფაზაში. აირადფაზურ მჟავიანობას ხშირად ნაერთის საკუთარ მჟავიანობასაც უწოდებენ, რადგან აირად ფაზაში ელექტრონული ეფექტების ცვლილება გამხსნელის გავლენით არ ხდება.

ბრენსტედის იმ მჟავებისათვის, რომლებიც შეიცავს ერთნაირ ალიფატურ ან არომატულ რადიკალებს, ანიონის სტაბილურობა, ე. ი. მჟავიანობა, დამოკიდებულია მჟავური ცენტრის ელექტროუარყოფითობასა და პოლარიზებადობაზე. პერიოდებში ელემენტთა ელექტროუარყოფითობა რიგობრივი წარმოშობის მატებასთან ერთად იზრდება (პოლარიზებადობა ამ დროს უმნიშვნელოდ იცვლება). ამიტომ, OH-მჟავები უფრო ძლიერია, ვიდრე შესაბამისი NH-მჟავები.

მიუხედავად იმისა, რომ ჟანგბადის ელექტროუარყოფითობა მეტია გოგირდის ელექტროუარყოფითობაზე, ამ უკანასკნელის უფრო მაღალი პოლარიზებადობა და, აქედან გამომდინარე, უარყოფითი მუხტის უფრო ძლიერი დელოკალიზაცია განაპირობებს მერკაპტიდ-იონის მეტ სტაბილურობას ალკოჰიდ-იონთან შედარებით. შესაბამისად, თიოლები უფრო ძლიერი მჟავებია, ვიდრე სპირტები. ისინი თიოლატებს წარმოქმნიან ტუტეების წყალხსნარებთან, ოქსიდებთან, ჰიდროქსიდებთან და მძიმე ლითონების მარილებთან რეაგირებისას, მაშინ როცა ალკოჰოლატების სინთეზი სპირტებიდან ხორციელდება მხოლოდ ტუტე ლითონებთან ურთიერთქმედებისას.

ჟანგბადთან, აზოტთან და გოგირდთან შედარებით ნახშირბადის დაბალი ელექტროუარყოფითობა განაპირობებს ანიონის სტაბილურობას CH-მჟავებში, რის გამოც ეს ნაერთები, მჟავიანობის თვალსაზრისით, ყველაზე უფრო სუსტია ბრენსტედის მჟავებში. თუმცა, ნახშირბადის ვალენტური ორბიტალების ჰიბრიდიზაციის ტიპის შეცვლასთან ერთად, რიგში — ალკანები, ალკენები, ალკინები — შესაბამისად იზრდება ამ ელემენტის ელექტროუარყოფითობა და ალკინებში ვლინდება სუსტი CH მჟავური თვისებები (აცეტილენი და მისი მონოჩანაცვლებული ნაწარმები წარმოქმნის აცეტილენიდებს).

ამრიგად, ერთნაირი რადიკალების შემცველი ბრენსტედის მჟავები საკუთარი მჟავიანობის ზრდის მიხედვით ასე განლაგდება:

CH-მჟავები < NH-მჟავები < OH-მჟავები < SH-მჟავები.

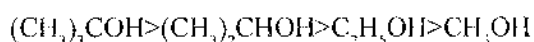
ერთნაირი მჟავური ცენტრის მქონე ბრენსტედის მჟავებში ანიონის სტაბილურობაზე გადამწყვეტ გავლენას ახდენს ჩამნაცვლებელთა ელექტრონული ეფექტები. ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებელი იწვევს უარყოფითი მუხტის დელოკალიზაციას, ანიონის სტაბილურობას და მჟავიანობის ზრდას,

ელექტრონდონორული ჩამნაცვლებელი კი საწინააღმდეგოდ მოქმედებს. ამასთანავე, უნდა აღინიშნოს, რომ ჩამნაცვლებლის მეზომერული ეფექტი გაცილებით ძლიერ გავლენას ახდენს მჟავიანობაზე, ვიდრე ინდუქციური ეფექტი.

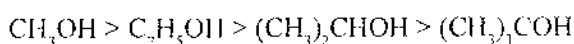
თხევად ფაზაში, რომელშიც გამხსნელი, ხშირ შემთხვევაში, პროტონულია (მაგალითად, წყალი), აუცილებლად გასათვალისწინებელია მისი გავლენა ანიონის სტაბილურობაზე, რომელიც ხორციელდება იონ-დიპოლური ურთიერთქმედებისა და წყალბადური ბმების წარმოქმნის გზით (სოლვატაციის ეფექტი). რაც უფრო ძლიერადაა იონი სოლვატირებული, მით უფრო სტაბილურია იგი, რადგანაც ხდება უარყოფითი მუხტის დელოკალიზაცია გამხსნელის მოლეკულებით. სხვა ერთნაირი პირობების შემთხვევაში, სოლვატაცია მით უფრო ძლიერად ხორციელდება, რაც უფრო მცირეა იონის ზომები და რაც უფრო ნაკლებადაა დელოკალიზებული მასში მუხტი.

ამრიგად, გამხსნელისა და ჩამნაცვლებლის გავლენა ურთიერთსაწინააღმდეგოა და მათი შეფარდების მიხედვით შესაძლებელია ორი ზღვრული შემთხვევა: 1) მოლეკულებში, რომლებიც შეიცავს დაახლოებით ერთნაირი ზომის რადიკალებს (მაგალითად, ჩამნაცვლებელი ფენოლები, არომატული მჟავები), სოლვატაციის ეფექტი სიძლიერით ჩამორჩება ელექტრონულ ეფექტებს და არ ცვლის აირად ფაზაში გამოვლენილ მჟავიანობის მიმდევრობას. იცვლება მხოლოდ მათ შორის განსხვავების ხარისხი; 2) სხვადასხვა ნახშირწყალბადური რადიკალების შემცველ მოლეკულებში (მაგალითად, სპირტები, თიოლები, ალიფატური კარბონმჟავები) სოლვატაციის ეფექტი ჭარბობს ელექტრონულ ეფექტებს და აირადი ფაზისათვის დამახასიათებელი მჟავიანობის თანმიმდევრობა იცვლება საპირისპირო მიმართულებით.

შეგადაროთ ერთმანეთს მეთილის, ეთილის, იზოპროპილისა და მესამეული ბუტილის სპირტების მჟავიანობა აირად და თხევად ფაზაში. ამ ნაერთებში მჟავურ ცენტრთან დაკავშირებულია განსხვავებული ნახშირწყალბადური რადიკალები. საკუთარი მჟავიანობის განხილვისას შესადარებელია შესაბამისი ალკოჰიდ-იონების (CH_3O^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$) სტაბილურობა. რადგანაც ყველა ანიონის მჟავური ცენტრი ერთნაირია, მათი სტაბილურობა განისაზღვრება მხოლოდ ალიფატური რადიკალების გავლენით. ჟანგბადის იონთან დაკავშირებული ალკილის რადიკალები ავლენს $-I$ -ეფექტს, ე. ი. ელექტრონაქცეპტორებია, რადგან ნახშირბადის ატომის ელექტროუარყოფითობა უფრო მეტია, ვიდრე უარყოფითი მუხტის მქონე ჟანგბადატომისა. ამ შემთხვევაში ალკილის რადიკალები განაპირობებს უარყოფითი მუხტის დელოკალიზაციას. ამასთან, ანიონი მით უფრო სტაბილურია, რაც უფრო გრძელი და განშტოებულია რადიკალი. აქედან გამომდინარე, ანიონთა სტაბილურობის შემცირება ხდება შემდეგი თანმიმდევრობით: $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > \text{CH}_3\text{O}^-$. ამრიგად, აირად ფაზაში განხილულ ნაერთთა მჟავიანობა მცირდება იმავე მიმდევრობით, როგორითაც – მათი ანიონების სტაბილურობა:



თხევად ფაზაში ანიონის სტაბილურობაზე გავლენას ახდენს სოლვატაციის ეფექტიც. ამასთან, სოლვატაციის ხარისხი მით უფრო მეტია, რაც უფრო მცირე ზომისაა ანიონი და რაც უფრო ნაკლებადაა დელოკალიზებული მასში მუხტი. ალკოჰიდ-იონების სოლვატაცია რადიკალების მოცულობის ზრდასთან ერთად მცირდება სივრცითი დაბრკოლებების გამო. რადგან განხილული იონები ზომის მიხედვით მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან, სოლვატაციის ეფექტი გადააჭარბებს ალკილების ელექტრონულ ეფექტებს. ამრიგად, მთავარი ფაქტორი, რომელიც მოცემულ შემთხვევაში განსაზღვრავს სპირტების ფარდობით მჟავიანობას ზსნარში, იონთა სოლვატაციის ხარისხია. აქედან გამომდინარე, აღნიშნული ნაერთები მჟავიანობის შემცირების მიხედვით თხევად ფაზაში ასეთი მიმდევრობით განლაგდება:



ბრენსტედის ფუძეები კოვალენტური ბმით პროტონის დასაკავშირებლად უნდა შეიცავდეს ან π -ბმის ელექტრონებს, ან თავისუფალ ელექტრონულ წყვილს. ამის მიხედვით არჩევენ π - და n -ფუძეებს.

π -ფუძეებში (ალკენები, ალკადიენები, არენები) ფუძიანობის ცენტრი, ე. ი. პროტონის მიერთების ადგილი, π -ბმის ელექტრონებია. ეს ფუძეები ძალზე სუსტი ფუძეებია, რადგან პროტონირებადი ელექტრონული წყვილი არაა თავისუფალი. ჯერადი ბმის ან შეუღლებული სისტემის π -მოლეკულური ორბიტალისა და პროტონის თავისუფალი s -ორბიტალის გადაფარვის შედეგად (ეს გადაფარვა ნაწილობრივია) წარმოიქმნება არამდგრადი π -კომპლექსი.

n -ფუძეების კლასიფიკაცია წარმოებს იმ პეტეროატომის (ფუძიანობის ცენტრი) ბუნების მიხედვით, რომლის თავისუფალ ელექტრონულ წყვილთანაც ხდება პროტონის მიერთება:

ა) ამონიური (ფუძიანობის ცენტრი $-\ddot{\text{N}} < = \ddot{\text{N}} - \equiv \ddot{\text{N}} -$) პირველადი ($\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$), მეორეული ($\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H}$) და მესამეული ($\text{R}_3\ddot{\text{N}}$) ალიფატური და არომატული ამინები, აზომეთინები ($\text{RCH}=\ddot{\text{N}}\text{R}$), ნიტრილები ($\text{RC}\equiv\ddot{\text{N}}$), პეტეროციკლური აზოტშემცველი ნაერთები;

ბ) ოქსონიური (ფუძიანობის ცენტრი $-\ddot{\text{O}}-$, $=\ddot{\text{O}}-$)—სპირტები ($\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$), მარტივი ეთერები ($\text{R}\ddot{\text{O}}\text{R}$), ალდეჰიდები ($\text{R}-\text{C}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\parallel}}$), კეტონები ($\text{R}-\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{R}$), კარბონმჟავები და მათი ფუნქციური ნაწარმები ($\text{R}-\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{X}$ სადაც $\text{X}=\text{OH}, \text{NH}_2, \text{Hal}$);

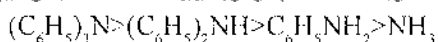
გ) სულფონიური (ფუძიანობის ცენტრი $-\ddot{\text{S}}-$) — თიოსპირტები ($\text{R}\ddot{\text{S}}\text{H}$) და თიოეთერები ($\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$).

ფუძიანობის რაოდენობრივი დახასიათებისათვის იყენებენ მისი შესაბამისი შეუღლებული მჟავას მჟავიანობის კონსტანტას მნიშვნელობას. რაც უფრო მაღალია ეს უკანასკნელი, მით უფრო ძლიერია ფუძე. ფუძეების შედარებისას, ჩვეულებრივ, იხილავენ შეუღლებული მჟავას (კატიონის) სტაბილურობას. რაც უფრო სტაბილურია კატიონი, მით უფრო ძლიერია ფუძე. ანიონის სტაბილურობის მსგავსად, კატიონის სტაბილურობაც იმავე ფაქტორებითაა განპირობებული.

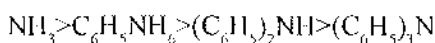
ნაერთთა საკუთარი ფუძიანობა (ფუძიანობა აირად ფაზაში) ძირითადად განისაზღვრება ჩამნაცვლებელთა ელექტრონული ეფექტებით. ელექტრონდონორული ჩამნაცვლებლები იწვევს დადებითი მუხტის დელოკალიზაციას, კატიონის სტაბილიზებას და, აქედან გამომდინარე, ფუძიანობის ზრდას. ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებლები კი — კატიონის დესტაბილიზებას და ფუძიანობის შემცირებას.

სხვა ერთნაირი პირობების დროს, კატიონის სტაბილურობაზე გამსწავლის გავლენა ექვემდებარება იმავე წესს: იონის სოლვატაცია მით უფრო მეტია, რაც უფრო მცირეა მისი ზომა და ნაკლებია მასში დადებითი მუხტის დელოკალიზაციის ხარისხი. სოლვატაციის ეფექტის შემცირებისას ფუძიანობა კლებულობს. ისევე როგორც მჟავიანობის შემთხვევაში, გამსწავლის გავლენა ფუძიანობაზე შეიძლება ჭარბოდეს ან ნაკლები იყოს ჩამნაცვლებელთა ელექტრონულ გავლენაზე. უკანასკნელ შემთხვევაში სოლვატაცია მხოლოდ ამცირებს განსხვავებას ნაერთთა ფუძიანობებს შორის, აირად ფაზაში არსებული თანმიმდევრობა კი არ იცვლება. იმ შემთხვევაში, როცა სოლვატაციის ეფექტი ჭარბობს ჩამნაცვლებელთა ელექტრონულ ეფექტებს, რასაც ადვილი აქვს ძლიერ განსხვავებული ზომის ნაერთებში, ფუძიანობის თანმიმდევრობა იცვლება.

ამიაკის, ფენილამინის, დიფენილამინისა და ტრიფენილამინის საკუთარი ფუძიანობის შედარებისათვის უნდა განვიხილოთ მათი შეუღლებული მჟავების (კატიონების) სტაბილურობა აირად ფაზაში. ყველაზე უფრო ლაბილურია ამონიუმის კატიონი. დანარჩენ კატიონებში $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ ფენილის რადიკალები, უერთდება რა უფრო ელექტროუარყოფით აზოტის ატომს, ამფლავნებს +I-ეფექტს და დადებითი მუხტის დელოკალიზაციის გამო იწვევს იონების სტაბილიზებას. ამასთან, რაც უფრო მეტია ფენილის რადიკალების რიცხვი, მით უფრო დელოკალიზებულია მუხტი, სტაბილურია კატიონი და მეტია ფუძიანობა. ამიტომ, აირად ფაზაში განხილულ ნაერთებიდან ყველაზე უფრო ძლიერი ფუძეა ტრიფენილამინი, ხოლო დანარჩენი ნაერთების ფუძიანობა კლებულობს ჩამნაცვლებელთა რაოდენობის შემცირებასთან ერთად:



თხევად ფაზაში განსახილველი კატიონების სოლვატაცია მით უფრო მეტი იქნება, რაც უფრო მცირეა მათი ზომა და ნაკლებად დელოკალიზებულია დადებითი მუხტი. ამიტომ, ამონიუმის იონის სოლვატაციის ენერგია გაცილებით მეტი იქნება დანარჩენი კატიონების სოლვატაციის ენერგიაზე. ამრიგად, ამონიუმის იონი წყალში უფრო სტაბილურია, ვიდრე სხვა იონები, რომელთა მდგრადობა ფენილის ჯგუფების რაოდენობის ზრდასთან ერთად მცირდება (ეს ჯგუფები ხელს უშლის სოლვატაციას). ე. ი. ფენილის რადიკალი ასრულებს ორგვარ ფუნქციას: აირად ფაზაში ახდენს კატიონის სტაბილიზებას და ზრდის ფუძიანობას, ხოლო თხევად ფაზაში — ამ უკანასკნელს ამცირებს. ამასთან, რადგან განხილული კატიონები ზომების მიხედვით მნიშვნელოვნად განსხვავდება ერთმანეთისაგან, მათ სოლვატაციის ენერგიებს შორის სხვაობა ასევე დიდი იქნება. ამიტომ, სოლვატაციის ეფექტი გადააჭარბებს ჩამნაცვლებელთა ელექტრონულ ეფექტებს. იონთა სოლვატაციის ხარისხი გადამწყვეტ როლს ასრულებს ხსნარებში ნაერთთა ფუძიანობის განხილვისას. რაც უფრო მეტია იგი, მით უფრო მაღალია ფუძიანობა. ამის გამო, განხილულ ნაერთთა ფუძიანობა ხსნარებში იმავე თანმიმდევრობით შემცირდება, როგორი თანმიმდევრობითაც კლებულობდა კატიონთა სტაბილურობა წყლიან არეში:



ერთნაირჩამნაცვლებლებიანი ბრენსტედის ფუძეების შედარებისას მიზანშეწონილია თვით ამ ფუძეთა მოლეკულების, და არა მათი შეუღლებული მჟავების, განხილვა. რადგან ჩამნაცვლებლები ერთნაირია, მათი გავლენა და სოლვატაციის ეფექტი მხედველობაში არ მიიღება. რაც უფრო მაღალია ფუძიანობის ცენტრის ელექტროუარყოფითობა და პოლარიზებადობა, მით უფრო მეტად ხდება თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შეკავება და მით უფრო მცირეა ნაერთის ფუძიანობა. ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, მეთილამინის, მეთანოლისა და მეთანთიოლის ფუძიანობა მცირდება ასეთივე თანმიმდევრობით.

IV თავი. ნახშირწყალბადები

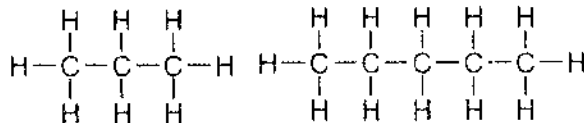
ნახშირწყალბადები უმარტივესი ორგანული ნაერთებია, რომელთა მოლეკულები შედგება მხოლოდ ნახშირბადისა და წყალბადის ატომებისაგან. მათი ზოგადი ფორმულაა C_nH_m . ნახშირწყალბადები შეიძლება დავყოთ ორ ჯგუფად – აციკლურ (ღია ჯაჭვიანი) და ციკლურ ნახშირწყალბადებად. პირველ ჯგუფს მიეკუთვნება ალკანები, ალკენები, ალკადიენები და ალკინები, ხოლო მეორეს – ციკლოალკანები და არომატული ნახშირწყალბადები (არენები).

4.1. ალკანები

ღია ჯაჭვიან ნახშირწყალბადებს, რომელთა მოლეკულებში ნახშირბადის ატომებს შორის მხოლოდ მარტივი (ერთმაგი) σ -ბმებია, ხოლო მათი დარჩენილი ვალენტობები გაჯერებულია წყალბადის ატომებით, ნაჯერ ნახშირწყალბადებს ანუ ალკანებს (საერთაშორისო სახელწოდება) უწოდებენ. დაბალი რეაქციისუნარიანობის გამო ხშირად იხმარება, აგრეთვე, სახელწოდება პარაფინები (ლათ. parum affinis – მცირე სწრაფვა).

ქიმიური თვისებებით მსგავს, ხოლო მოლეკულათა შედგენილობის მიხედვით ერთმანეთისაგან ერთი ან რამდენიმე CH_2 ჯგუფით განსხვავებულ ნივთიერებებს ჰომოლოგები (ბერძ. homologos – მსგავსი) ეწოდება, CH_2 ჯგუფს კი – ჰომოლოგიური სხვაობა. ჰომოლოგები წარმოქმნიან ჰომოლოგიურ რიგს. ალკანების ჰომოლოგიური რიგის ზოგადი ფორმულაა C_nH_{2n+2} , სადაც n ნახშირბადატომთა რიცხვია მოლეკულაში (იხ. ცხრ. 4.1). ამ რიგის პირველი ოთხი წევრის სახელწოდება ტრიალურია, დანარჩენი ჰომოლოგების სახელწოდებები კი წარმოქმნილია ბერძნულ (ძირითადად) და ლათინურ რიცხვით სახელებზე (ისინი გვიჩვენებენ ნახშირბადატომთა რაოდენობას ნახშირწყალბადის მოლეკულაში) დაბოლოება “ანი”-ს დამატებით. რადგანაც ალკანების ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრი მეთანია, ამ რიგს ხშირად მეთანის ჰომოლოგიურ რიგსაც უწოდებენ.

ალკანების მოლეკულებში ატომთა ურთიერთგანლაგება გამოისახება აღნაგობის ფორმულებით, მაგალითად, პროპანისა და პენტანის აღნაგობის ფორმულებს ასეთი სახე აქვს:

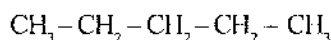
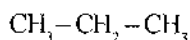


ცხრილი 4.1. ალკანების ჰომოლოგიური რიგი

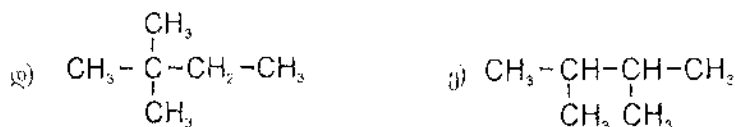
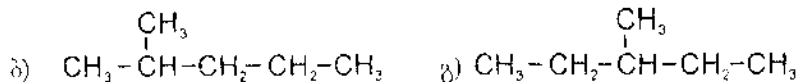
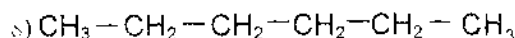
ფორმულა	სახელწოდება*	$t_{\text{დ.}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{მდ.}}^{\circ}\text{C}$
CH_4	მეთანი (მეთილი)	-182,5	-161,6
C_2H_6	ეთანი (ეთილი)	-183,3	-88,6
C_3H_8	პროპანი (პროპილი)	-187,1	-42,2
C_4H_{10}	ბუტანი (ბუტილი)	-138,3	-0,5
C_5H_{12}	პენტანი (პენტილი)	-129,7	-36,0
C_6H_{14}	ჰექსანი (ჰექსილი)	-94,3	+68,7
C_7H_{16}	ჰეპტანი (ჰეპტილი)	-90,5	+98,4
C_8H_{18}	ოქტანი (ოქტილი)	-56,8	+125,7
C_9H_{20}	ნონანი (ნონილი)	-53,7	+150,7
$C_{10}H_{22}$	დეკანი (დეცილი)	-29,7	+174,0
$C_{11}H_{24}$	უნდეკანი (უნდეცილი)	-25,6	+195,9
$C_{12}H_{26}$	დოდეკანი (დოდეცილი)	-9,6	+216,3
$C_{13}H_{28}$	ტრიდეკანი (ტრიდეცილი)	-6,2	+234,0
$C_{14}H_{30}$	ტეტრადეკანი (ტეტრადეცილი)	+5,5	+252,5
$C_{15}H_{32}$	პენტადეკანი (პენტადეცილი)	+10	+270,0
$C_{16}H_{34}$	ჰექსადეკანი (ჰექსადეცილი)	+18,2	+287,0
$C_{20}H_{42}$	ეიკოზანი (ეიკოზილი)	+36,4	+345,0
$C_{30}H_{62}$	ტრიაკონტანი (ტრიაკონტილი)	+81,4	+450,0
$C_{100}H_{202}$	ჰექსანი (ჰექტილი)	+115	-

* ფრჩხილებში მითითებულია შესაბამისი რადიკალის სახელწოდება.

გაცილებით უფრო ხშირად იხმარება აღნაგობის შეკვეცილი ფორმულები. მაგალითად, ზემოთ მოყვანილ ნაერთთა შეკვეცილი ფორმულები ასე გამოისახება:

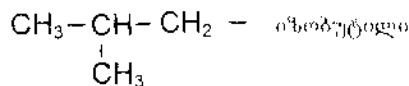
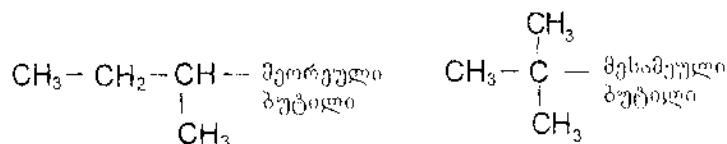
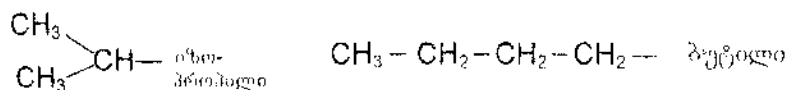
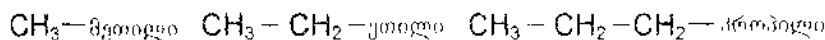


იზომერია და ნომენკლატურა. ალკანების ჰომოლოგიურ რიგში აღვნიშნავთ აქვს იზომერიის ერთ-ერთ სახეს — ჯაჭვის იზომერიას. მეთანს, ეთანსა და პროპანს იზომერები არ გააჩნია, პროპანის შემდეგ კი ყველა ალკანს აქვს იზომერები. ამასთან, ნახშირბადის ატომთა რიცხვის ზრდასთან ერთად მათი რიცხვი სწრაფად მატულობს. მაგალითად, პენტანს გააჩნია 3 იზომერი, ჰექსანს — 5, ჰეპტანს — 9, დეკანს — 75, ხოლო ეიკოზანს — 366319. ჰექსანი შეიძლება არსებობდეს შემდეგი იზომერების სახით:



გამომდინარე იქიდან, თუ რამდენ ნახშირბადის ატომს უკავშირდება მოლეკულაში მოცემული ნახშირბადის ატომი, იგი შეიძლება იყოს პირველადი, მეორეული, მესამეული და მეოთხეული. მაგალითად, ჰექსანის დ-იზომერში პირველი და მეოთხე ნახშირბადატომები პირველადია, მესამე ნახშირბადის ატომი — მეორეული, ხოლო მეორე — მეოთხეული.

ალკანის მოლეკულაში C—H ბმის ჰომოლიზური გაწყვეტისა და წყალბადის ერთი ატომის ჩამოცილების შედეგად რჩება ატომთა ჯგუფი $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, რომელსაც ალკილის ჯგუფს ან ალკილის რადიკალს (Alk) უწოდებენ. ამ უკანასკნელს გააჩნია ერთი გაუწყვილებელი ელექტრონი, აქვს მაღალი რეაქციისუნარიანობა, რის გამოც თავისუფალი სახით მხოლოდ წამის მეთასხედის განმავლობაში არსებობს. ნახშირწყალბადური რადიკალების სახელწოდება წარმოდგება შესაბამისი ალკანების სახელწოდებებისაგან დაბოლოება “ანი”-ს “ილი”-თ შეცვლით. ქვემოთ მოყვანილია ზოგიერთი ალკილის აღნაგობა და სახელწოდება:



საერთაშორისო ნომენკლატურით განშტოებული აღნაგობის მქონე ალკანების დასახელებისას საჭიროა შემდეგი წესების დაცვა:

1) ირჩევენ ყველაზე გრძელ, არაგანშტოებულ ნახშირბადატომთა ჯაჭვს, რომელიც წარმოადგენს მთავარ ჯაჭვს. თუ ალკანში აღმოჩნდება რამდენიმე ერთნაირი სიგრძის ჯაჭვი, მაშინ მათგან ისაა მთავარი, რომელიც შეიცავს ყველაზე მეტ ჩამნაცვლებულს.

2) მთავარი ჯაჭვის შერჩევის შემდეგ ახდენენ ჯაჭვში შემავალი ნახშირბადატომების დანომვრას იმ ბოლოდან, რომელთანაც უფრო ახლოა განშტოება. თუ ეს წესი არ გვაძლევს ცალსახა პასუხს, მაშინ დანომვრას აწარმოებენ ისე, რომ ჩამნაცვლებელთა ლოკანტების ჯამი იყოს მინიმალური.

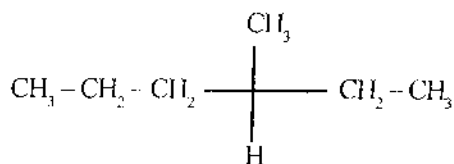
3) თუ ალკანის მოლეკულაში რამდენიმე სხვადასხვა ჩამნაცვლებელია, მაშინ მათ ასახელებენ ანბანური თანმიმდევრობით და უთითებენ თითოეული მათგანის ლოკანტს. ერთნაირი ჩამნაცვლებლის არსებობის

შემთხვევაში შესაბამისი სახელწოდებების წინ მათი რიცხვის მიხედვით იწერება პრეფიქსი დი-, ტრი-, ტეტრა- და ა.შ. ამასთან, ეს თავსართები, ისევე როგორც იზომერული რადიკალების პრეფიქსები (მეორ-, მესამ-), ანბანის მიხედვით ჩამნაცვლებელთა დასახელებისას მხედველობაში არ მიიღება. თუ ორი ერთნაირი რადიკალი ჩანაცვლებულია ერთსა და იმავე ნახშირბადის ატომთან, მაშინ სახელწოდებაში ლოკანტი ორჯერ მეორდება.

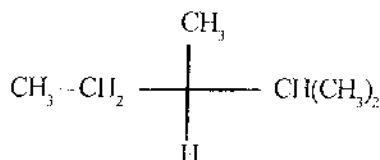
4) ბოლოს, მთავარ ჯაჭვში არსებული ნახშირბადატომების რიცხვის მიხედვით ასახელებენ ნახშირწყალბადს, რომელიც საფუძვლად უდევს ალკანის სახელწოდებას.

აღნიშნული წესებიდან გამომდინარე, პექსანის ზემოთ მოყვანილი იზომერების სახელწოდებები იქნება: 2-მეთილპენტანი (ბ), 3-მეთილპენტანი (გ), 2,2-დიმეთილპენტანი (დ) და 2,3-დიმეთილპენტანი (ე).

ალკანების ზოგიერთი სტრუქტურული იზომერი შეიძლება შეიცავდეს ქირალურ ნახშირბადის ატომს, რის გამოც ჩნდება სტერეოიზომერებიც. პექსანის 9 იზომერიდან ორის მოლეკულაში ქირალური ნახშირბადატომია. ქვემოთ მოყვანილია ამ იზომერთა თითო ენანტიომერი.

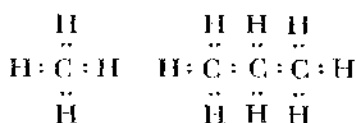


(S)-3-მეთილპექსანი



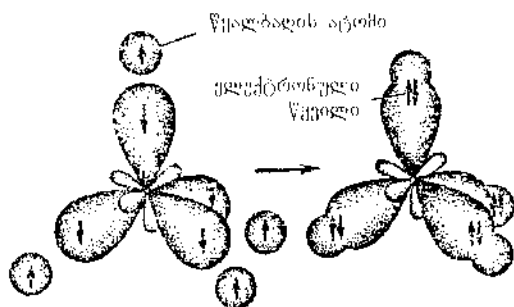
(R)-2,3-დიმეთილპენტანი

ელექტრონული და სივრცითი აღნაგობა. ორგანულ ნაერთთა მოლეკულებში ნახშირბადის ოთხვალენტურობა განპირობებულია გარე შრის $2s^2$ -ელექტრონული წყვილის გათიშვის შედეგად წარმოქმნილი ოთხი სავალენტო გაუწყვილებელი ელექტრონის არსებობით, რაც ნახშირბადატომს ოთხი კოვალენტური ბმის წარმოქმნის საშუალებას აძლევს. თუ თითოეულ კოვალენტურ ბმას ელექტრონული წყვილის საშუალებით გამოვსახავთ, მაშინ მეთანისა და პროპანის ელექტრონული ფორმულები ასე გამოისახება:



ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ ალკანებში ნახშირბადის ატომები ბმებს წარმოქმნის sp^3 -ჰიბრიდული ორბიტალებით, რომლებიც ორიენტირებულია ტეტრაედრის წვეროების მიმართულებით. ჰიბრიდულ ელექტრონულ ორბიტალთა ღერძებს შორის კუთხე არის $109^\circ 28'$. ამგვარად ორიენტირებული ორბიტალები მნიშვნელოვნად გადაიფარება წყალბადის ატომთა ორბიტალებით, რაც იწვევს ენერგიის დიდი რაოდენობით გამოყოფას და მტკიცე, ერთნაირი თვისებების მქონე ოთხი ქიმიური ბმის წარმოქმნას.

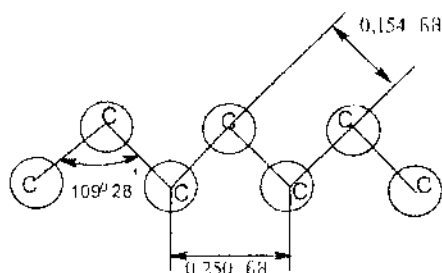
ამრიგად, მეთანის მოლეკულას ტეტრაედრული აღნაგობა გააჩნია, რაც განპირობებულია ჰიბრიდული ორბიტალების შესაბამისი ორიენტაციით (ხურ. 4.1.)



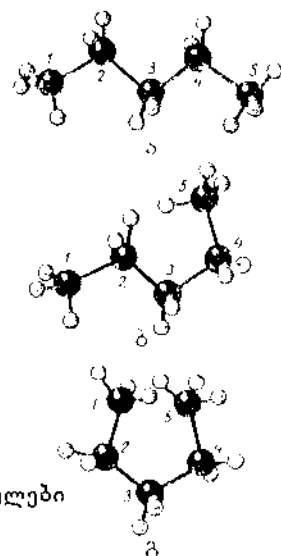
სურ. 4.1. მეთანის მოლეკულის წარმოქმნა

ალკანების ჰომოლოგიური რიგის თითოეული წევრის მოლეკულაში კოვალენტური ორბიტალების sp^3 -ჰიბრიდიზაციის გამო ყველა ნახშირბადატომის ელექტრონული კონფიგურაცია — $1s^2 2(sp^3)^4$ -მეთანის ნახშირბადატომის ელექტრონული კონფიგურაციის მსგავსია. ჰომოლოგთა მოლეკულებში ნახშირბადის პირველი და მეორე ატომი ერთმანეთს უკავშირდება ატომბირთვების შემადგენელი წრფის გასწვრივ sp^3 -

ჰიბრიდული ორბიტალების გადაფარვის შედეგად. თითოეული ნახშირბადატომის დარჩენილი სამი ჰიბრიდული ორბიტალი ორიენტირებულია ტეტრაედრული მიმართულებით და, ცხადია, მეორე ნახშირბადატომთან მესამის დაკავშირება ერთ-ერთი ამ ორბიტალით განხორციელდება. $109^{\circ}28'$ -იანი კუთხეებია, აგრეთვე, ალკანთა მეოთხე, მეხუთე, მეექვსე და ა.შ. ნახშირბადატომებს შორის, რის გამოც ნებისმიერი ალკანის ნახშირბადატომთა გრძელი ჯაჭვი ზიგზაგისებურ ფორმას ღებულობს (სურ. 4.2.)

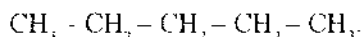


სურ. 4.2. ნახშირბადატომთა ჯაჭვის ზიგზაგისებური ფორმა

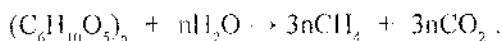


სურ. 4.3. ნ-პენტანის მოლეკულის მოდელები

რადგან ნახშირბადატომებს შედარებით თავისუფლად შეუძლია ბრუნვა მარტივი σ -ბმების გარშემო, ამიტომ ნახშირბადატომთა ჯაჭვს შეიძლება სხვადასხვა სივრცითი აღნაგობა გააჩნდეს. მაგალითად, პენტანის მოლეკულამ შეიძლება განსხვავებული გეომეტრიული ფორმები მიიღოს (სურ. 4.3). ყველა ეს ფორმა ადვილად გადადის ერთმანეთში. ამასთან, ატომთა ბმების თანმიმდევრობა მოლეკულაში უცვლელი რჩება, რის გამოც პენტანის აღნაგობას, ჩვეულებრივ, გამოსახვენ ფორმული



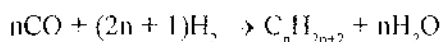
მიღების მეთოდები. ალკანების ძირითადი წყაროა ნავთობი და ბუნებრივი აირი. ნავთობის ფრაქციული გამოხდით ღებულობენ სხვადასხვა ალკანების ნარევს. მეთანი წარმოიქმნება მცენარეულ ორგანიზმებში შემავალი ცელულოზიდან სპეციფიკური მიკროორგანიზმების გავლენით (ე.წ. “მეთანური დუღილი”):



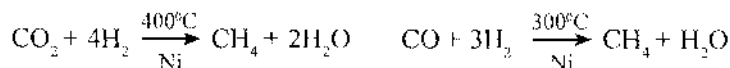
ამის გამო იგი გვხვდება დაგრობებულ ადგილებსა და ქვანახშირის მალაროებში (ჭაობის აირი, მალაროს აირი).

ბუნებრივი წყაროების გარდა, ალკანების მისაღებად იყენებენ რიგ სინთეზურ მეთოდებს. ნაჯერი ნახშირწყალბადების მიღება შეიძლება:

ნახშირბად (II)-ის ოქსიდის კატალიზური ჰიდრირებით (ფიშერ-ტროპშის სინთეზი):



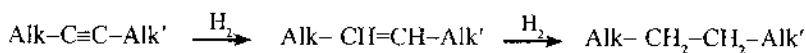
პროცესს ატარებენ $160-200^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე ატმოსფერული წნევის პირობებში. კატალიზატორებისა და პირობების შერჩევით სხვადასხვა რეაქციის პროდუქტი მიიღება. ამ რეაქციას დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს, რადგანაც მისი საშუალებით შესაძლებელია სინთეზური ბენზინის მიღება. თუ კატალიზატორად გამოვიყენებთ ნიკელს, შესაძლებელია მეთანის სინთეზი როგორც ნახშირბად(II)-ის ოქსიდიდან, ისე ნახშირბად(IV)-ის ოქსიდიდან:



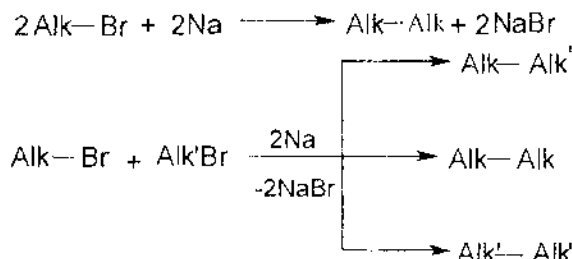
ჰალოგენწარმოების (ჰალოგენალკანები) ადგენით იოდწყალბადის ან წყალბადის საშუალებით. ხშირად აღსადგენად იყენებენ ლითიუმის ალუმოჰიდრიდს (LiAlH_4):



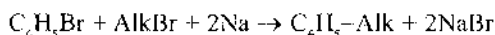
უჯერი ნახშირწყალბადების კატალიზური (Pt, Pd, Ni) ჰიდრირებით. ამასთან, სამმაგი ბმების ჰიდრირება უფრო ადვილად ხდება, ვიდრე – იზოლირებული ორმაგი ბმების:



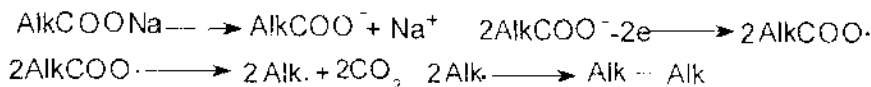
ჰალოგენალკანების ურთიერთქმედებით ნატრიუმთან (ვიურცის სინთეზი). ამ რეაქციით შესაძლებელია ნახშირბადული ჯაჭვის “დაგრძელება”. თუ სინთეზისათვის აღებულია ერთი ჰალოგენალკანი, მაშინ მიიღება რეაქციის მხოლოდ ერთი პროდუქტი. სინთეზის პირველ სტადიაზე წარმოიქმნება ნატრიუმორგანული ნაერთი (AlkNa), რომლის გამოყოფა ხშირ შემთხვევაში შესაძლებელია. შემდეგ სტადიაზე ნატრიუმორგანული ნაერთი რეაგირებს ჰალოგენალკანის მეორე მოლეკულასთან და ალკანი მიიღება. ორი განსხვავებული ჰალოგენალკანის შემთხვევაში წარმოიქმნება სამი სხვადასხვა ნახშირწყალბადის ნარევი:



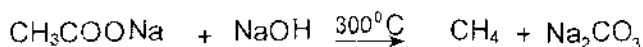
თანაური პროცესების (ელიმინირება, გადაჯგუფება) მიმდინარეობის გამო ეს რეაქცია იშვიათად გამოიყენება სინთეზური მიზნებისათვის. უფრო ხშირი გამოყენება ჰქონდა ამ რეაქციის მოდიფიცირებულმა ვარიანტმა, რომელიც ვიურც-ფიტიგის რეაქციის სახელწოდებით არის ცნობილი. ამ დროს ერთმანეთთან რეაგირებს ალიფატური და არომატული ჰალოგენალკანები:



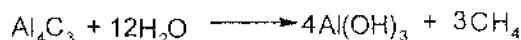
ნაჯერი ერთფუძიანი კარბონმჟავების მარილების წყალხსნართა ელექტროლიზით (კოლბეს ელექტროსინთეზი). ამ დროს კარბონმჟავას ანიონი ანოდზე იჟანგება და წარმოქმნის თავისუფალ რადიკალს, რომელიც იშლება ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდად და ალკილის რადიკალად. ეს უკანასკნელი კი განიცდის დიმერიზაციას და მიიღება ალკანი:



კარბონმჟავათა ნატრიუმის მარილებისა და ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ნარევის გახურებით (დეკარ-ბოქსილირების – დიუმას რეაქცია). ამ რეაქციით შესაძლებელია ნახშირბადული ჯაჭვის “დამოკლება”. ამ ხერხს იყენებენ, ძირითადად, ლაბორატორიაში მეთანის მისაღებად, რადგან ნატრიუმის აცეტატის გარდა სხვა რომელიმე ნაჯერი ალიფატური კარბონმჟავას მარილის ალებისას ხდება ნახშირბადული ჯაჭვის დესტრუქცია და შესაბამისი ალკანი არ მიიღება:



მეთანის მიღება შეიძლება ალუმინის კარბიდის ჰიდროლიზით:



უნდა აღინიშნოს, რომ ალკანების მიღების ჩამოთვლილი მეთოდებიდან ლაბორატორიულ პირობებში შეიძლება მრავალი მათგანის გამოყენება, თუმცა უფრო ხშირად მაინც ვიურცის სინთეზსა და დეკარბოქსილირების რეაქციას იყენებენ.

ფიზიკური თვისებები. ალკანების ჰომოლოგიური რიგის პირველი ოთხი წევრი აირია. შემდეგი თერთმეტი, პენტადეკანის ჩათვლით, სითხეა, ხოლო ჰექსადეკანიდან დაწყებული – ყველა ალკანი მყარია. აირად და მყარ ალკანებს სუნი არ გააჩნია, ხოლო თხევადი ნაჯერი ნახშირწყალბადებისათვის დამახასიათებელია ბენზინის სუნი. სუფთა სახით ისინი უფერულნი და წყალში უხსნადები არიან, მაგრამ კარგად იხსნებიან არაპოლარულ და მცირედპოლარულ გამხსნელებში.

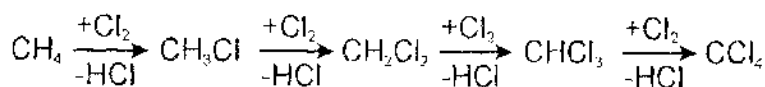
აღსანიშნავია, რომ ალკანების ფარდობითი მოლეკულური მასის ზრდასთან ერთად კანონზომიერად მატულობს მათი დუღილისა და ლღობის ტემპერატურები (იხ. ცხრ. 4.1.). ამასთან, არაგანშტოებული (ნორმალური) აღნაგობის ნახშირწყალბადების დუღილის ტემპერატურები უფრო მაღალია, ვიდრე მათი იზომერული განშტოებული ნახშირწყალბადებისა. მაგალითად, ნ-პექსანის დუღილის ტემპერატურაა 68,7°C, 2-მეთილპენტანის – 60°C, 3-მეთილპენტანის – 64°C, 2,3-დიმეთილპენტანის – 58,1°C, ზოლო 2,2-დიმეთილპენტანის – 49,7°C.

ნებისმიერი ნაერთის დუღილის ტემპერატურა განისაზღვრება მოლეკულებს შორის არსებული მიზიდვის ძალებით. არაპოლარულ ნაერთებში (მათ შორის ნახშირწყალბადებშიც) მოქმედებს ძლიერ სუსტი მოლეკულათაშორისი ვან-დერ-ვაალსური ძალები, რომლებიც კიდევ უფრო სუსტდება განშტოების ზრდასთან ერთად, რადგან მოლეკულების დაახლოება და ამ ძალების გამოვლენა ძნელდება. აქედან გამომდინარე, ნაერთის დუღილის ტემპერატურა ეცემა. ყველა ალკანის ფარდობითი სიმკვრივე ერთზე ნაკლებია.

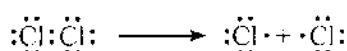
ქიმიური თვისებები. სახელწოდება პარაფინები მიეკუთვნება ამ ნაერთების ინერტულობაზე ქიმიურ რეაქციებში. ისინი ჩვეულებრივ პირობებში არ რეაგირებენ ტუტეებთან, მჟავებთან და მჟანგავებთან. ალკანების ასეთი მაღალი ქიმიური მდგრადობა იმითაა განპირობებული, რომ მათ მოლეკულებში ყველა ქიმიური ბმა წარმოქმნილია ნახშირბადის ატომთა sp^3 -ჰიბრიდული ორბიტალების მონაწილეობით. ეს ბმები კი ძალიან მტკიცეა. ალკანებში ატომებს შორის არაპოლარული (C-C) ან მცირედპოლარული (C-H) კოვალენტური ბმებია. მათი ქიმიური გარდაქმნები მიმდინარეობს აღნიშნული ბმების გაწყვეტის ხარჯზე (ერეკინები), ან წყალბადის ატომის სხვა ატომით ან ატომთა ჯგუფით შეცვლის ხარჯზე (ჩანაცვლების რეაქციები). რადგან ნაჯერი ნახშირწყალბადების მოლეკულებში ყველა ვალენტობა გაჯერებულია, ისინი მიერთების რეაქციებში არ მონაწილეობენ.

ჰალოგენირება. ალკანებისათვის განსაკუთრებით დამახასიათებელია ჩანაცვლების, კერძოდ კი, ჰალოგენირების რეაქციები. ისინი აქტიურად რეაგირებენ ფთორთან. ოთახის ტემპერატურაზე, სიბნელეშიც კი, რეაქცია აფეთქებით მიმდინარეობს, რის გამოც პროცესს ატარებენ დაბალ ტემპერატურაზე, ინერტული აირის თანაობისას, რეაქცია ბრომთან უფრო ძნელად ხორციელდება, ზოლო იოდთან ალკანები არ რეაგირებს.

ნაჯერი ნახშირწყალბადების ქლორირების რეაქცია მიმდინარეობს რადიკალური ჩანაცვლების (სიმბოლო S_R ; ინგლ. Substitution – ჩანაცვლება) მექანიზმით. პროცესი ენერგიულად წარმართება სინათლეზე, ან მაღალ (250-400°C) ტემპერატურაზე სიბნელეში. განვიხილოთ მეთანის ქლორირების რეაქცია.



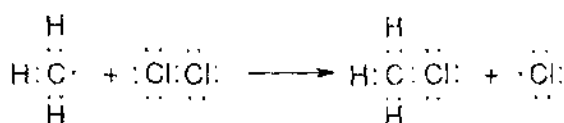
მზის სხივების მოქმედებით ან გაზურებისას ქლორის მოლეკულა იშლება ატომებად (ჯაჭვის ინიცირება):



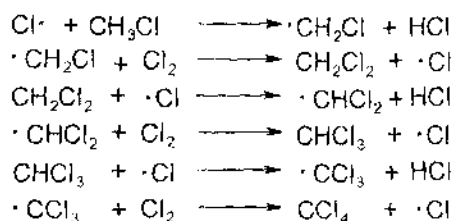
წარმოქმნილი ქლორის ატომი რადიკალი, რომელსაც გაუწყვილებელი ელექტრონი გააჩნია და ძლიერ რეაქტივისუნარიანია, მოხლეჩს მეთანის მოლეკულას წყალბადის ატომს, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ქლორწყალბადი და მეთილის რადიკალი:



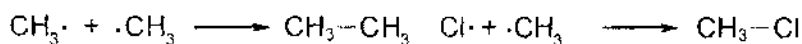
მიღებული მეთილის რადიკალი დროის ძალიან მცირე შუალედში არსებობს თავისუფალი სახით. იგი რეაგირებს ქლორის მოლეკულასთან, წარმოქმნის ქლორმეთანსა და ქლორის ახალ რადიკალს (ჯაჭვის ზრდა):



ქლორის რადიკალი, თავის მხრივ, ურთიერთქმედებს ქლორმეთანთან. მიიღება ქლორწყალბადი და ახალი რადიკალი, რომელიც აგრძელებს პროცესს. ამრიგად, მეთანის მოლეკულაში თანდათანობით ხორციელდება წყალბადატომთა ჩანაცვლება ქლორის ატომებით და ქლორმეთანის, დიქლორმეთანის, ტრიქლორმეთანისა (ქლოროფორმი) და ტეტრაქლორმეთანის (ოთხქლორიანი ნახშირბადი) სინთეზი:



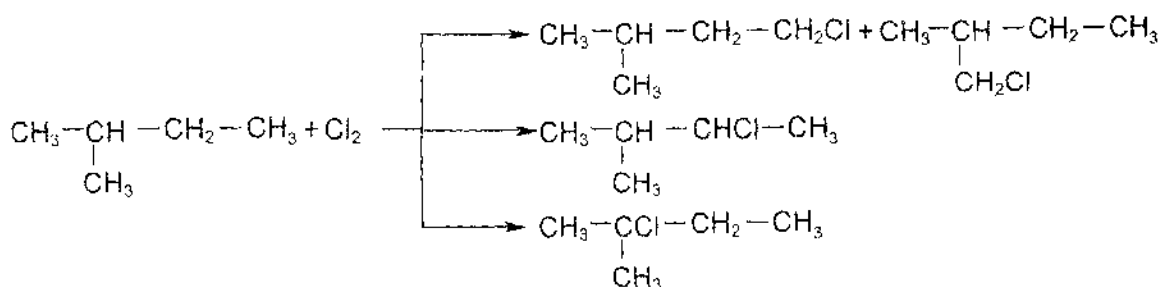
გარკვეულ სტადიაზე შესაძლებელია მოხდეს ჯაჭვის გაწყვეტა. ამ დროს ორი რადიკალი ერთმანეთს მიუერთდება, ხორციელდება მათი რეკომბინაცია და ჯაჭვის ზრდის პროცესი წყდება:



ალკანების ჰალოგენირების რეაქცია, რომელიც თანმიმდევრულ გარდაქმნათა ჯაჭვს წარმოადგენს, ჯაჭვური რეაქციის სახელს ატარებს. იგი თავისუფალრადიკალური მექანიზმით მიმდინარეობს.

პროპანის მოლეკულაში ორი მეორეულ ნახშირბადატომთან დაკავშირებული და ექვსი პირველად ნახშირბადატომთან დაკავშირებული წყალბადის ატომია. მაღალ ტემპერატურაზე ($>450^\circ\text{C}$) ნ-პროპილ-ქლორიდისა და იზოპროპილქლორიდის თანაფარდობაა 3:1, ხოლო დაბალ ტემპერატურებზე იზოპროპილქლორიდი უფრო მეტი რაოდენობით მიიღება (55%), ვიდრე ნ-პროპილქლორიდი (45%). ე. ი. მაღალ ტემპერატურაზე ქლორის ატომი რეაგირებს არაშერჩევითად და უერთდება ნებისმიერ შემხვედრ წყალბადატომს, დაბალ ტემპერატურაზე კი რეაქცია რეგიოსელექციურად მიმდინარეობს.

ანალოგიურად მიმდინარეობს 2-მეთილბუტანის ქლორირება. მაღალ ტემპერატურებზე წარმოქმნილი პირველადი, მეორეული და მესამეული მონოქლორიდების თანაფარდობა, შესაბამისად, არის 75 : 17 : 8, მაშინ როცა დაბალ ტემპერატურებზე აღნიშნული პროდუქტების თანაფარდობაა 9 : 8 : 5.



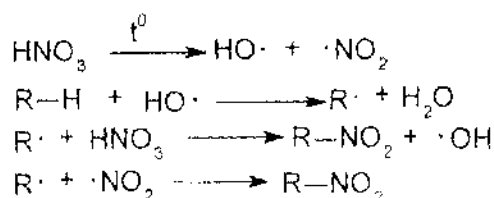
ქლორირებისაგან განსხვავებით, ალკანების ბრომირება მაღალი შერჩევითობით ხასიათდება. შედარებით სტაბილური ბრომის ატომი აჩენს გაცილებით მაღალ სელექტიურობას: პირველადი, მეორეული და მესამეული ნახშირბადატომებიდან წყალბადის ატომის მოწყვეტისას. პროპანის ბრომირებისას იზოპროპილბრომიდისა და ნ-პროპილბრომიდის თანაფარდობაა 50 : 1.

გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ პირველად, მეორეულ და მესამეულ ნახშირბადატომებთან დაკავშირებულ წყალბადატომთა ფარდობითი რეაქციისუნარიანობა ქლორის ატომთა მიმართ არის, შესაბამისად, 1 : 4 : 5 (წყალბადის ერთ ატომზე), ხოლო ბრომის ატომის შემთხვევაში 1 : 100 : 200.

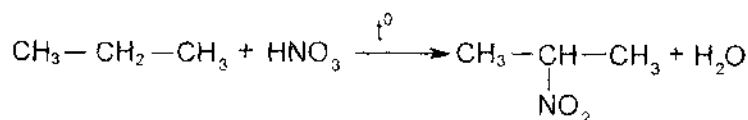
ალკანების რადიკალური იოდირება ენდოთერმული პროცესია და ძნელად მიმდინარეობს. ამასთანავე, რეაქცია შექცევადია, რადგან გამოყოფილი იოდწყალბადი აღადგენს ალკილიოდიდს.

ალკანების ფთორირებისას ხდება როგორც C-C, ისე C-H ბმების გაწყვეტა. რეაქცია ეგზოთერმულია და წარმოიქმნება ფთორალკანების ნარევი, რის გამოც ამ რეაქციების გამოყენება შეზღუდულია.

ნიტრირება (კონოვალოვის რეაქცია). ჩვეულებრივ პირობებში აზოტმჟავა არ რეაგირებს ალკანებთან, მაგრამ სარეაქციო ნარევის 140°C -მდე გახურებისას განზავებული აზოტმჟავა ასრულებს მანიტრირებელი აგენტის როლს და წყალბადატომის ნიტროჯგუფით ჩანაცვლების შედეგად შესაბამისი ნიტროალკანი წარმოიქმნება. ეს რეაქცია რადიკალური ჩანაცვლების მექანიზმით ხორციელდება. აქტიური ნაწილაკი ნიტრონიუმის რადიკალია ($\cdot\text{NO}_2$):

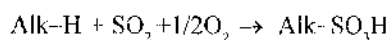
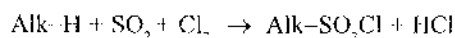


პალოგენირების ანალოგიურად, ამ პირობებში ნიტრირებაც უფრო ადვილად ნაკლებპიდროგენიზებულ ნახშირბადის ატომთან მიმდინარეობს:



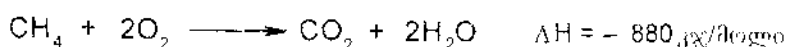
მაღალ ტემპერატურაზე (>400° C) ნიტრირების პროცესი არარეგიოსელექციურად წარმართება. ამასთანავე ხდება ჟანგვა და C-C ბმების გაწყვეტა, რის გამოც ეს მეთოდი გამოუსადეგარია ინდივიდუალური ნიტროალკანების სინთეზისათვის.

სულფოქლორირება და სულფოდაჟანგვა. ალკანების პირდაპირი სულფირება ძნელად მიმდინარეობს და თან ახლავს ჟანგვის პროცესს. სულფირება გაცილებით ადვილად ხორციელდება გოგირდის დიოქსიდისა და ქლორის (სულფოქლორირება) ან ჟანგბადის (სულფოდაჟანგვა) ერთდროული ურთიერთქმედებისას. ორივე რეაქცია რადიკალური მექანიზმით წარმართება:

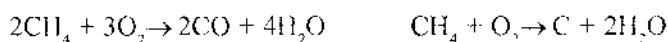


ორივე რეაქცია არარეგიოსელექციურად მიმდინარეობს და მიიღება შესაბამისი სულფირების პროდუქტების ნარევი.

ჟანგვა. ალკანების ჟანგვა ოთახის ტემპერატურაზე ძლიერი მექანგავებითაც კი ვერ ხორციელდება. მაღალ ტემპერატურებზე, ჭარბი ჟანგბადის თანაობისას, ყველა ალკანი იწვის ნახშირბად (IV)-ის ოქსიდისა და წყლის წარმოქმნით, ამასთან, მეთანი იწვის უფრო ადრით, ხოლო კომპოლოგიური რიგის შემდეგი წევრების წვისას ალის განათებულობა თანდათან იზრდება. ეს იმითაა გამოწვეული, რომ მეთანის წვა სრულად მიმდინარეობს. რაც უფრო იზრდება ალკანში ნახშირბადის მასური წილი, მით უფრო ძნელდება მისი სრული წვა. ნახშირბადი ვერ ასწრებს დაწვას და მისი უმცირესი ნაწილაკები ალში გარვარდება. მყარ ნაჯერ ნახშირწყალბადებში ნახშირბადის მასური წილი იმდენად დიდია, რომ მისი ნაწილი ჭკარტლის სახითაც კი გამოიყოფა:

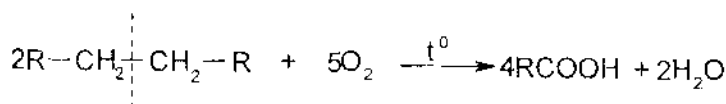


ჟანგბადის ნაკლებობის პირობებში მეთანი არასრულად იწვის და ნახშირბად (II)-ის ოქსიდი ან მური წარმოიქმნება:



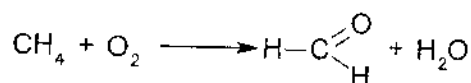
მეთანისა და ჟანგბადის (ჰაერის) ნარევის ანთებას შეიძლება ძლიერი აფეთქება მოყვეს, თუ ნარევი კომპონენტების მოცულობითი შეფარდებაა 1 : 2 (10), ამიტომ ძლიერ საშიშია მეთანისა და ჰაერის ნარევი ქვანახშირის მაღაროებსა და ბინებში.

ალკანების ოხვადფაზური ჟანგვისას ხდება C-C ბმების გაწყვეტა და კარბონმჟავათა ნარევის წარმოქმნა:

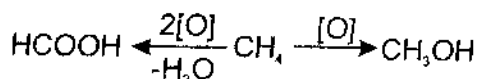


ჟანგვის რეაქცია მიმდინარეობს ჯაჭვური რადიკალური მექანიზმით. რეაქციის ინიცირება ხორციელდება სარეაქციო ნარევი ორგანული პეროქსიდების დამატებით, რომელთა თერმული ან ფოტოქიმიური დაშლით თავისუფალი რადიკალები წარმოიქმნება.

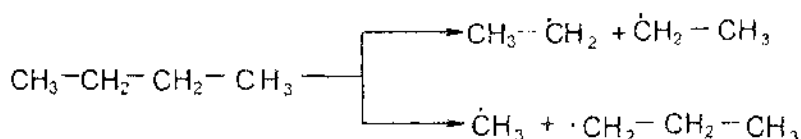
450°C ტემპურასა და 1-2 მპა წნევაზე კატალიზატორის (AlPO₄) თანაობისას ჰაერის ჟანგბადით მეთანის ჟანგის შედეგად მიიღება ფორმალდეჰიდი:



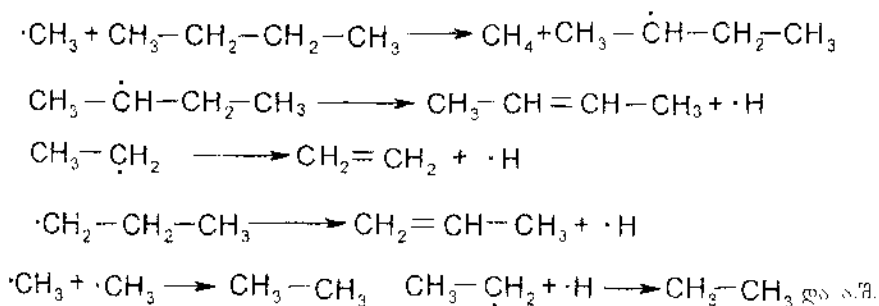
სხვადასხვა კატალიზატორის დახმარებით შეიძლება მეთილის სპირტის ან ჭიანჭველმჟავას მიღებაც:



კრეკინგი. 500°C-ზე უფრო მაღალ ტემპურაზე ალკანების გახურებისას უპაერთ სივრცეში ხდება მათი დამლა უფრო დაბალმოლეკულურ ნახშირწყალბადებად (კრეკინგი). ალკანების კრეკინგი მიმდინარეობს რადიკალური მექანიზმით. განვიხილოთ ეს პროცესი ბუტანის თერმული კრეკინგის მაგალითზე. საწყის ეტაპზე ხორციელდება რომელიმე C-C ბმის პოპოლიზური გაწყვეტა:



ამის შემდეგ განსხვავებული რადიკლების მონაწილეობით პროცესი შეიძლება სხვადასხვა მიმართულებით წარიმართოს. მაგალითად:

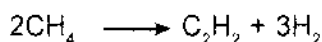


საბოლოოდ, ბუტანის თერმული კრეკინგის შედეგად შეიძლება მივიღოთ: H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ და C₄H₈.

მეთანი მხოლოდ 800°C-ზე უფრო მაღალ ტემპურაზე იშლება:

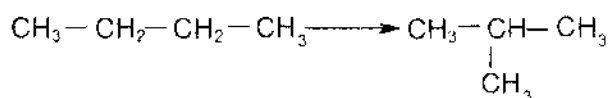


ამასთან, შუალედური პროდუქტის სახით მიიღება აცეტილენი:

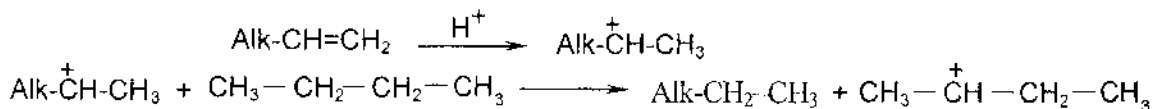


კრეკინგის დროს შეიძლება წარიმართოს, აგრეთვე, იზომერიზაციის, ციკლიზაციის, ალკილირებისა და პოლიმერიზაციის რეაქციები. კრეკინგის პროდუქტების შედგენილობა განპირობებულია საწყისი ნედლეულით, კატალიზატორის ბუნებითა და ტექნოლოგიური რეჟიმით.

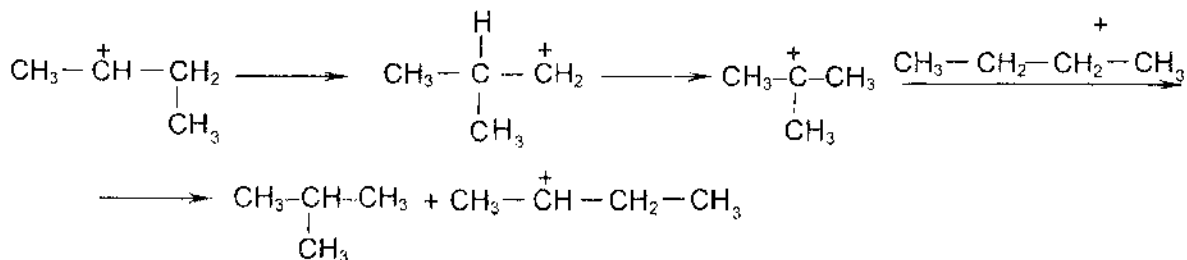
იზომერიზაცია. ნორმალური ალნაგობის ალკანები ლუისის მჟავებთან (AlCl₃, AlBr₃) ერთად გახურებით, რეაქციის ინიცირებისათვის აუცილებელი კატალიზური რაოდენობებით ალკენისა და წყლის თანაობისას, განიცდის იზომერიზაციას განსტოებული ნახშირწყალბადების წარმოქმნით:



იზომერიზაციის რეაქცია იონური ჯაჭვური მექანიზმით მიმდინარეობს. რეაქცია იწყება ალკენიდან კარბკატიონის წარმოქმნით, რომლის საშუალებით ბუტანიდან მეორეული კარბკატიონი მიიღება:



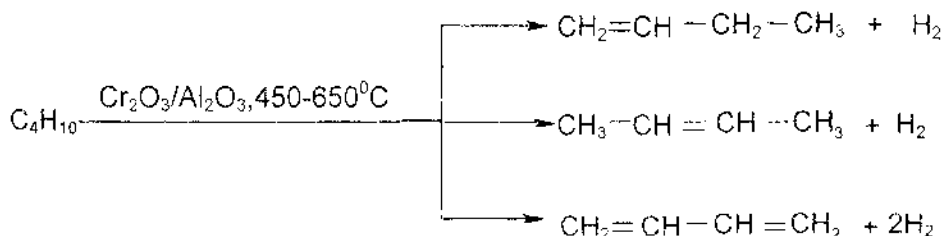
წარმოქმნილი კარბკატიონი ალკილური და ჰიდრიდული გადატანის შედეგად გარდაიქმნება უფრო მდგრად შესაძრულ კარბკატიონად. ამ უკანასკნელის სტაბილიზირება ხორციელდება ბუტანის ახალი მოლეკულიდან პროტონის მოწყვეტით და იზობუტანის წარმოქმნით. ამავე დროს ხდება მეორ-ბუტილ-კატიონის გენერირება:



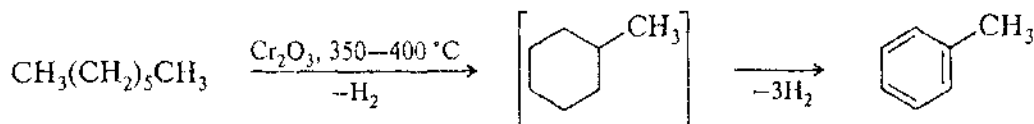
მრეწველობაში ამ რეაქციას დიდი გამოყენება აქვს ნავთობის ბენზინური ფრაქციის გადამუშავებისას, რაც განსტოებული ნახშირწყალბადების წარმოქმნას და, აქედან გამომდინარე, ბენზინის ოქტანური რიცხვის ზრდას უკავშირდება.

დეჰიდრირება და დეჰიდროციკლიზაცია. ალკანებისაგან წყალბადის ჩამოცილება მაღალტემპერატურული კატალიზური პროცესია. კატალიზატორად ლითონთა ოქსიდების (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO და სხვ.) გამოყენებისას ტემპერატურაა $450-650^\circ\text{C}$, ხოლო ლითონთა (Pt , Pd , Ni , Fe) გამოყენებისას — 300°C .

დაბალმოლეკულური ალკანების (C_2-C_4) დეჰიდრირებით მიიღება ალკენები. ბუტანის დეჰიდრირებისას პირობებისა და კატალიზატორის ბუნების მიხედვით შესაძლებელია ბუტადიენის მიღებაც:



ჰომოლოგიური რიგის შემდეგი წევრები დეჰიდრირებასთან ერთად განიცდის ციკლიზაციას. ხუთი ნახშირბადის ატომის შემცველი ჯაჭვის დეჰიდროციკლიზაციით ციკლოპენტანი წარმოიქმნება, ხოლო ექვსი და მეტი ნახშირბადატომის შემცველი ჯაჭვის დეჰიდროციკლიზაციით მიღებული ციკლოპექსანის ან მისი ჰომოლოგის შემდგომი დეჰიდრირებით ბენზოლი ან მისი ჰომოლოგი:

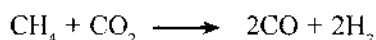
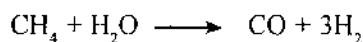


გამოყენება. ნახშირწყალბადების წვის შედეგად გამოყოფილი დიდი რაოდენობის სითბო განაპირობებს მათ გამოყენებას საწვავად. მეთანთან ერთად, რომელიც ბუნებრივი აირის ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია, ამ მიზნით ამჟამად ფართოდ იყენებენ, აგრეთვე, პროპან-ბუტანის ნარევს (თხევადი აირი). თხევადი ნახშირწყალბადების ნარევი იხმარება საწვავად ავტომანქანებსა და თვითმფრინავებში. პარაფინისაგან (მყარი ალკანების ნარევი $\text{C}_{10}\text{H}_{22}-\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) ამზადებენ სასთლავს. მისი საშუალებით უღებთავენ ქაღალდს, რომელიც წყალგაუმტარი ხდება და გამოიყენება შესაფუთად.

სამედიცინო პრეპარატი ვაზელინის ზეთი ალკანების ნარევი, რომელთა მოლეკულებში ნახშირბადატომთა რიცხვი 15-ს არ აღემატება, ხოლო ვაზელინი — მყარი და თხევადი ნაჯერი ნახშირწყალბადების ნარევი, რომელთა მოლეკულებში თორმეტიდან ოცდახუთამდე ნახშირბადატომია.

ალკანების იზომერიზაციით ღებულობენ განსტოებული აღნაგობის ნახშირწყალბადებს, რომელთაც იყენებენ მაღალხარისხოვან ბენზინად და კაუჩუკის წარმოებაში. პარაფინებს ჟანგავენ მჟავებად, და მათ საფუძველზე შემდეგ ხორციელდება საპნებისა და სხვა სარეცხი საშუალებების სინთეზი.

მრავალი ნაერთის მისაღებად გამოიყენება ე.წ. "სინთეზ-აირი", რომლის წარმოქმნა 800-900°C ტემპერატურაზე კატალიზატორების (Ni, MgO ან Al₂O₃) თანაობისას შემდეგი პროცესებით ხორციელდება:



დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს ალკანების ჰალოგენაწარმებს. ქლორმეთანს იყენებენ გამაცივებელ აგენტად მაგივარ-დანადგარებში. ამავე მიზნით გამოიყენება დიქლორდიფთორმეთანი (ფრეონი). დიქლორმეთანი, ტრიქლორმეთანი და ტეტრაქლორმეთანი იხმარება გამსხნელებად. ოთხქლორიან ნახშირბადს, გარდა ამისა, იყენებენ ცეცხლის ჩასაქრობად, რადგანაც მაღალ ტემპერატურაზე წარმოქმნილი მისი მძიმე, არაწვადი ორთქლი ახდენს საგნების იზოლირებას ჯანგაბლისაგან. ტრიიოდმეთანი (იოდოფორმი), როგორც ანტისეპტიკური საშუალება, გამოიყენება სტომატოლოგიურ პრაქტიკაში და მალაჩოვის დასამზადებლად. ქლორეთანი (t_{გვ} +12°C) შედარებით სუსტი გაცივებისას სითხედ იქცევა, რომელიც ოთახის ტემპერატურაზე დულს დიდი რაოდენობით სითხოს შთანთქმით. მისი ეს თვისება გამოიყენება მედიცინაში ადგილობრივი ანესთეზიისათვის.

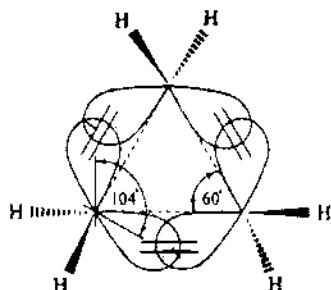
4.2. ციკლოალკანები

ნახშირბადის ატომებმა sp³-ჰიბრიდული ვალენტური ორბიტალებით შეიძლება წარმოქმნას არა მარტო ღია გრძელი ჯაჭვები, არამედ შეკრული ციკლებიც. ციკლოალკანების კლასიფიკაციას ახდენენ ციკლში ნახშირბადატომების რიცხვის, ციკლების რიცხვისა და ამ ციკლების შეერთების მეთოდის მიხედვით. მონოციკლურ ნახშირწყალბადებში ციკლის შეკვრის შედეგად ნახშირბადატომებთან დაკავშირებული წყალბადატომთა რიცხვი მცირდება და ასეთი ნახშირწყალბადების ზოგადი ფორმულაა C_nH_{2n}, ორი ან მეტი ციკლისაგან შემდგარ ნაერთებს ბიციკლურ და პოლიციკლურ სტრუქტურებს მიაკუთვნებენ. თუ ორ ციკლს აქვს ორი ან მეტი საერთო ნახშირბადატომი, ასეთ ნაერთებს ხიდაკისებურს უწოდებენ. მათში წყალბადატომების ჯამური რიცხვი კიდევ უფრო მცირდება, რის გამოც პოლიციკლური ხიდაკისებური ნახშირწყალბადების ზოგადი ფორმულა იცვლება C_nH_{2n-2}-დან C_nH_n-მდე. ბიციკლურ ნახშირწყალბადებს, რომელთაც აქვთ მხოლოდ ერთი საერთო ნახშირბადის ატომი, სპირონახშირწყალბადებს უწოდებენ.

ალკანებთან შედარებით ციკლოალკანები ნაკლებად გავრცელებულია ბუნებაში, მაგრამ ციკლური ნახშირწყალბადების ფუნქციური ნაწარმების რიცხვი ძალიან დიდია. ისინი გვხვდებიან ბუნებრივი ნაერთების (ტერპენოიდები, სტეროიდები, პროსტაგლანდინები) და სამკურნალო საშუალებების შემადგენლობაში.

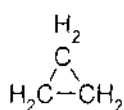
უმარტივესი მონოციკლური ნახშირწყალბადებია ციკლოალკანები, რომლებიც, თავის მხრივ, ციკლების ზომის მიხედვით იყოფა მცირე (C₃-C₆), ჩვეულებრივ (C₇-C₁₁), საშუალო (C₁₂-C₁₇) და მაკროციკლებად (12 და მეტი ნახშირბადატომის შემცველი). ცნობილია, აგრეთვე, ერთი ან რამდენიმე ორმაგი ბმის შემცველი მონოციკლური ნახშირწყალბადები — ციკლოალკენები, ციკლოალკადიენები, ციკლოალკატრიენები და ა.შ.

ალნაგობა, ნომენკლატურა, იზომერია. მართალია, ციკლოალკანების მოლეკულებში ყველა ნახშირბადატომი ქიმიურ ბმებს sp³-ჰიბრიდული ორბიტალებით წარმოქმნის, მაგრამ ბმებს შორის კუთხე ციკლის ზომაზეა დამოკიდებული. ე.წ. მცირე ციკლებში (ციკლოპროპანი, ციკლობუტანი) ეს კუთხე მნიშვნელოვნად განსხვავდება ტეტრაედრული კუთხისაგან, რაც აღნიშნულ ციკლოალკანებში დამაბულობას იწვევს და მათ არამდგრადობას განაპირობებს. ნახშირბადატომთა ჰიბრიდული ორბიტალები ციკლოპროპანში არატოლფასოვანია. ორ ორბიტალს, რომლებიც წარმოქმნის C-H ბმებს, უფრო მეტი s-ბუნება აქვს, ვიდრე ჩვეულებრივ sp³-ჰიბრიდულ ორბიტალს, ხოლო ორ ორბიტალს, რომლებიც C-C ბმებს წარმოქმნის — მეტი p-ბუნება. თუ ჩვეულებრივ C-C ბმებში sp³-ჰიბრიდული ორბიტალების გადაფარვა ხდება ატომბირთვების შემოერთებული ბმის გასწვრივ, ციკლოპროპანში გადაფარვა ამ წრფიდან რამდენადმე გადახრით ხორციელდება. ამის გამო C-C ბმები მოღუნულია და მათ "ბანანისებურ" (τ) ბმებს უწოდებენ (სურ.4.4).

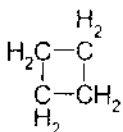


სურ. 4.4. "ბანანისებური" ბმები ციკლოპროპანში

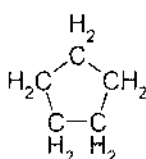
ციკლოალკანთა სახელწოდებები წარმოადგენს ნახშირბადატომების შესაბამისი რიცხვის შემცველ ალკანთა სახელწოდებებზე პრეფიქს „ციკლო“-ს დამატებით. თუ ციკლის გარდა ციკლოალკანის მოლეკულაში გვერდითი ჯაჭვიც არსებობს, მაშინ ციკლის სახელწოდების წინ უთითებენ შესაბამისი რადიკალის სახელწოდებას, ამასთან, ციკლში ნახშირბადატომების დანომვრას ისე აწარმოებენ, რომ ჩამნაცვლებლებს უმცირესი ლოკანტები გააჩნდეს.



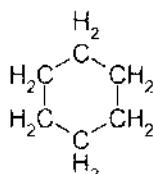
ციკლოპროპანი



ციკლობუტანი

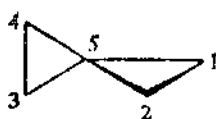


ციკლოპენტანი

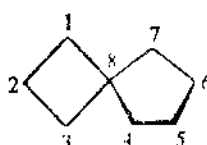


ციკლოჰექსანი

სპიროალკანის სახელწოდება მიიღება შესაბამისი ალკანის სახელწოდებისაგან და ციფრებით, კვადრატულ ფორჩხილებში, აღინიშნება თუ რამდენი ნახშირბადის ატომია საერთო ნახშირბადატომის ორივე მხარეს.

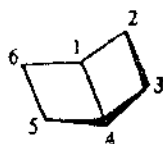
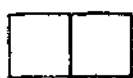


სპირო[2,2]ბუტანი

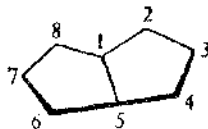


სპირო[3,3]ჰექსანი

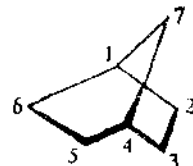
ხიდაკისებური ნაერთების სახელწოდებაში კვადრატულ ფორჩხილებში მიეთითება სამი ციფრი. ეს ციფრები გამოსახავს ნახშირბადატომთა რიცხვს ჯაჭვებში, რომლებიც თითოეულს სამი ხიდაკით აკავშირებს საკვანძო ნახშირბადატომებს.



ბიციკლო[2,2,0]ჰექსანი



ბიციკლო[3,3,0]ჰექსანი



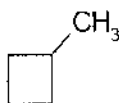
ბიციკლო[2,2,1]ჰექსანი

ბი- და, განსაკუთრებით, პოლიციკლური ნახშირწყალბადების სისტემატური სახელწოდებები საკმაოდ რთულია, რის გამოც, უფრო სწორად, მათ ტრევიალურ სახელწოდებებს იყენებენ. ამ ქვეთავში განხილული იქნება მხოლოდ მონოციკლური ნახშირწყალბადები.

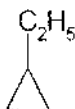
ციკლოალკანებში იზომერია განპირობებულია ციკლის ზომით, ჩანაცვლებული ჯგუფების რიცხვით, მდებარეობითა და აღნაგობით. აქედან გამომდინარე, ციკლოპენტანს შეიძლება ჰქონდეს შემდეგი იზომერები:



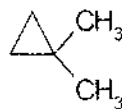
ციკლოპენტანი



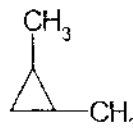
მეთილციკლო-
ბუტანი



ეთილციკლო-
პროპანი

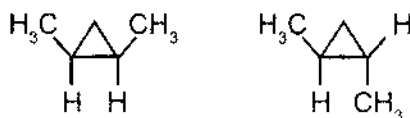


1,1-დიმეთილციკლო-
პროპანი

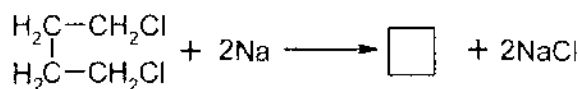


1,2-დიმეთილციკლო-
პროპანი

ალკანებისაგან განსხვავებით, ციკლოალკანებში C-C ბმის გარშემო ბრუნვა შეუძლებელია, რის გამოც ჩანაცვლებულ ციკლოალკანებში გვხვდება სივრცითი იზომერიის სახეობა - გეომეტრიული ანუ ცის-ტრანს იზომერია. იგი განპირობებულია ჩანაცვლებული ჯგუფების განსხვავებული განლაგებით ციკლის სიბრტყის მიმართ. მაგალითად, 1,2-დიმეთილციკლოპროპანში მეთილის ჯგუფები შეიძლება მდებარეობდეს ციკლის სიბრტყის ერთ (ცის-იზომერი) ან სხვადასხვა (ტრანს-იზომერი) მხარეს:

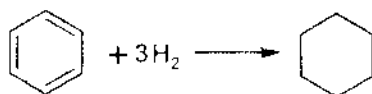


მიღების მეთოდები. ციკლოალკანების მიღების ძირითადი ხერხია ალკანების 1,3- და 1,4-დიჰალოგენაწარმთა ურთიერთქმედება აქტიურ ლითონებთან:



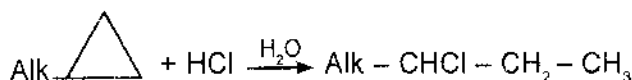
არსებითად, ეს შიგამოლეკულური ვიურცის რეაქციაა, თუმცა კლასიკური რეაგენტის – ნატრიუმის გამოყენება ამ შემთხვევაში ნაკლებეფექტურია. ამ ხერხით შედარებით დიდი ზომის ციკლების წარმოქმნა დაბალი გამოსავლით მიმდინარეობს.

ციკლოპექსანის მიღება შეიძლება ბენზოლის ჰიდრირებით კატალიზატორის (Ni, Pt) თანაობისას:

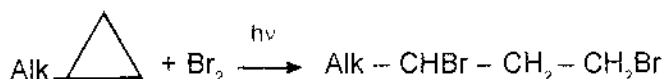


ფიზიკური თვისებები. ჩვეულებრივ პირობებში ციკლოპროპანი და ციკლობუტანი აირებია, C_5H_{10} - $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ შედგენილობის ციკლოალკანები – სითხეები, ხოლო პოლილოგიური რიგის შემდეგი წევრები – მყარი ნივთიერებები. ისინი წყალში უხსნადები არიან.

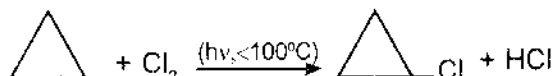
ქიმიური თვისებები. C-C ბმა მცირე ციკლებში, განსაკუთრებით კი ციკლოპროპანში, რამდენადმე π -ბმის ხასიათს ატარებს. ამიტომ ეს ნაერთები ავლენს უჯერი ნახშირწყალბადებისათვის დამახასიათებელ რიგ თვისებებს. აირადი ქლორწყალბადი და ბრომწყალბადი არ რეაგირებს ციკლოპროპანთან, წყალხსნარში კი ისინი უერთდებიან მას ციკლის გაწყვეტით. ამასთან, ალკილჩანაცვლებულ ციკლოპროპანში მიერთება მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესით:



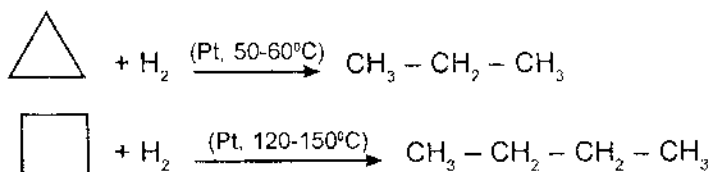
ალკილჩანაცვლებული ციკლოპროპანის ბრომირებისას სინათლეზე ციკლი წყდება და 1,3-დიბრომიდი წარმოიქმნება:



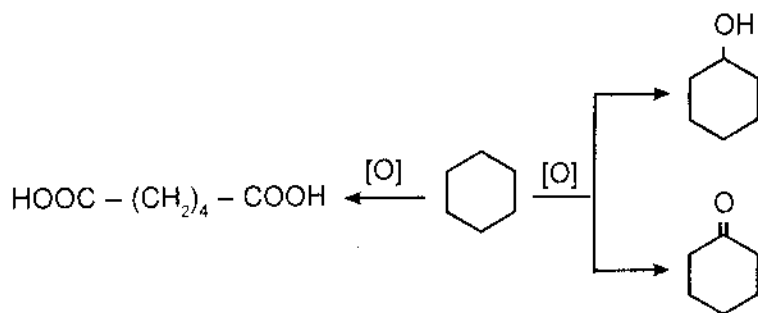
ციკლოპროპანის ფოტოქიმიური ქლორირება 100°C -ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე, ლუისის მჟავების (FeCl_3) თანაობისას, აგრეთვე მიმდინარეობს ციკლის გაწყვეტითა და 1,3-დიქლოროპროპანის წარმოქმნით, მაგრამ უფრო რბილ პირობებში ხდება რადიკალური ჩანაცვლება:



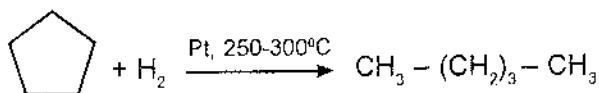
ციკლოპროპანთან შედარებით მდგრადი ციკლობუტანი არ შედის ჰალოგენებისა და ჰიდროჰალოგენების ელექტროფილური მიერთების რეაქციებში. თუმცა, ციკლობუტანის ანალოგიურად, მაგრამ უფრო ხისტ პირობებში, იგი იერთებს წყალბადს ციკლის გაწყვეტით (ჰიდროგენოლიზის რეაქცია):



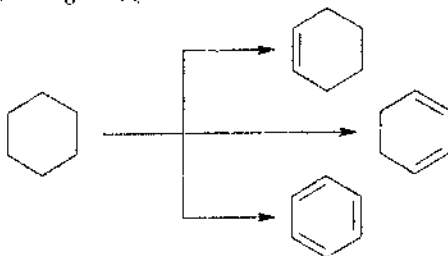
ციკლოპენტანისა და ციკლოპექსანის (ჩვეულებრივი ციკლები) ქიმიური თვისებები ალკანების ანალოგიურია. მათ ახასიათებთ რადიკალური ჰალოგენირება, ნიტრირება, სულფოქლორირება, მდგრადები არიან ჰიდროჰალოგენირებისა და დაჟანგვის მიმართ. მხოლოდ ხისტ პირობებშია შესაძლებელი ციკლოპენტანისა და ციკლოპექსანის დაჟანგვა ციკლის შენარჩუნებით (პირობების მიხედვით მიიღება ციკლური სპირტი ან კეტონი) ან გაწყვეტით (მიიღება შესაბამისი დიკარბონმჟავები):



ციკლოპენტანის ჰიდროგენოლიზი მცირე ციკლებთან შედარებით გაცილებით რთულ პირობებში მიმდინარეობს:



კიდევ უფრო მდგრადია ჰიდროგენოლიზის მიმართ ციკლოპექსანი. ამასთანავე, მაღალ ტემპერატურაზე კატალიზატორის (Pt, Pd) თანაობისას დეჰიდრირებით, პირობების მიხედვით, შეიძლება წარმოიქმნას ციკლოპექსენი, ციკლოპექსადიენი, ან ბენზოლი:



გამოყენება. ციკლოპროპანს მედიცინაში იყენებენ ნარკოზისათვის. ციკლოპენტანის ბირთვი შედის ადამიანის ორგანიზმში არსებული დაბალმოლეკულური ბიორეგულატორების - პროსტაგლანდინებისა და სტეროიდების შემადგენლობაში. ციკლოალკანთა უმრავლესობა გამოიყენება ორგანულ სინთეზებში. მაგალითად, ციკლოპექსანიდან და მეთილციკლოპექსანიდან დეჰიდრირებით ლებულობენ ბენზოლსა და ტოლუოლს, ამ უკანასკნელთ კი იყენებენ საღებრების, მედიკამენტებისა და სხვა მნიშვნელოვანი ნაერთების სინთეზისათვის.

4.3. უჯერი ნახშირწყალბადები

ნახშირწყალბადები უჯერია, თუ მათი მოლეკულების შედგენილობაში გვხვდება ერთმანეთთან ორმაგი ან სამმაგი ბმებით დაკავშირებული ნახშირბადის ატომები. ამ ნახშირწყალბადებში წყალბადატომთა რიცხვი უფრო მცირეა, ვიდრე ნახშირბადის ატომთა იმავე რიცხვის შემცველ ნაჯერ ნახშირწყალბადებში, რის გამოც არ ხდება მოლეკულაში შემავალი ნახშირბადატომების ყველა ვალენტობის გაჯერება. უჯერ ნახშირწყალბადებს მიეკუთვნება ალკენები, ალკინები, ალკადიენები და ა.შ. მათი უჯერობის ხარისხი და, აქედან გამომდინარე, ზოგადი ფორმულები განსხვავებულია.

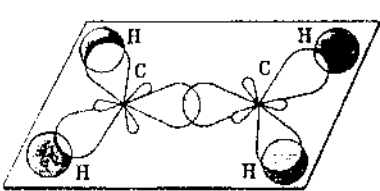
4.3.1. ალკენები

ალკენების ზოგადი ფორმულაა C_nH_{2n} , მათი მოლეკულების შედგენილობაში მხოლოდ ერთი ორმაგი ბმაა ნებისმიერ ორ მეზობელ ნახშირბადატომს შორის. ამ რიგის უმარტივესი წარმომადგენლის ფორმულა უნდა იყოს CH_2 , მაგრამ ასეთი შედგენილობის ნახშირწყალბადი არ მიიღება, რადგან იგი ბირადიკალს (ორი გაუწყვილებელი ელექტრონის შემცველი რადიკალი) წარმოადგენს, რომელიც არამდგრადი და ძლიერ აქტიურია. აღნიშნული ბირადიკალის დიმერიზაციით მიიღება C_2H_4 შედგენილობის ნაერთი, რომლის სახელწოდებაც უთიღენი.

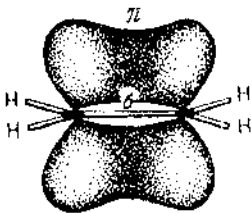
მეთანის ანალოგიურად, ეთილენიც წარმოქმნის პოპოლოგიურ რიგს (იხ. ცხრ. 4.2). რადგან ამ რიგის პირველი წევრი ეთილენია, აღნიშნულ ნახშირწყალბადებს ეთილენის რიგის ნახშირწყალბადებს უწოდებენ. ისტორიულად ამ ნაერთების პირველი სახელწოდება – ოლფენები (ლათ. “ზეთის წარმოქმნელი”) წარმოიშვა იმის გამო, რომ ისინი ქლორთან ან ბრომთან რეაგირებისას წარმოქმნიან თხევად, ზეთისმაგვარ ნივთიერებებს. საერთაშორისო ნომენკლატურით აღნიშნულ ნახშირწყალბადებს ალკენებს უწოდებენ.

ალკენებისა და ციკლოალკანების ზოგადი ფორმულა ერთნაირია. აქედან გამომდინარე, ისინი ერთმანეთის იზომერებს წარმოადგენენ (კლასთაშორისი იზომერია).

ელექტრონული აღნაგობა. ნომენკლატურა. იზომერია. ალკენების ელექტრონული აღნაგობა განვიხილოთ ეთილენის მაგალითზე. მის მოლეკულაში თითოეული ნახშირბადატომი sp^2 -ჰიბრიდული ორბიტალებით წარმოქმნის სამ σ -ბმას, ერთს – ნახშირბადის და ორს – წყალბადის ატომებთან, ერთ სიბრტყეში, ერთმანეთის მიმართ 120° -იანი კუთხით (სურ. 4.5). თითოეულ ნახშირბადატომს რჩება თითო p -ორბიტალი, რომელიც არ განიცდის ჰიბრიდიზაციას, ინარჩუნებს ჰანტელის ფორმას და σ -ბმების სიბრტყის მართობულადაა ორიენტირებული. სიბრტყის ზევით და ქვევით აღნიშნული p -ორბიტალების (მათი ღერძები ერთმანეთის პარალელურია) გვერდული გადაფარვის შედეგად მყარდება კიდევ ერთი ბმა ნახშირბადატომებს შორის (სურ. 4.6), რომელიც π -ბმის სახელწოდებითაა ცნობილი.



სურ. 4.5. σ -ბმების წარმოქმნა ეთილენის მოლეკულაში



სურ. 4.6. π -ბმის წარმოქმნა ეთილენის მოლეკულაში

ამრიგად, ალკენებში ორმაგი ბმის წარმოქმნელ ნახშირბადატომებს შორის ერთი σ - და ერთი π - ბმაა. ამის გამო მანძილი აღნიშნულ ნახშირბადატომთა ბირთვებს შორის უფრო მცირეა ($0,1346\text{მ}$), ვიდრე ალკანების შემთხვევაში ($0,1546\text{მ}$). მარტივი σ -ბმის ენერგიაა 346 კჯ/მოლი , ხოლო π -ბმისა – 256 კჯ/მოლი , რაც იმით აიხსნება, რომ ორბიტალების გვერდული გადაფარვა ნაკლები ხარისხით ხდება, ვიდრე გადაფარვა ატომბირთვების შემადგენელი წრფის გასწვრივ.

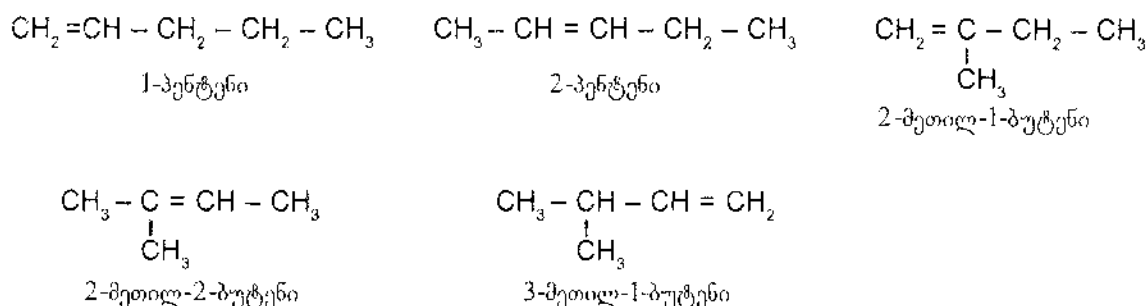
ცხრილი , 4.2. ალკენების პოპოლოგიური რიგი

ფორმულა	სახელწოდება	$t_{\text{ლ}}\text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{მდ}}\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	ეთენი	-169,4	-103,9
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	პროპენი	-185,2	-47
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-ბუტენი	-130	-5
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	2-ბუტენი	-139	3,7
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	2-მეთილპროპენი	-140,3	-6,9
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-პენტენი	-138	29,9
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	2-პენტენი	-139	36,9
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3	3-მეთილ-1-ბუტენი	-135	25
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ CH_3	2-მეთილ-2-ბუტენი	-124	38,4
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ CH_3	2-მეთილ-1-ბუტენი	-137,6	31,2

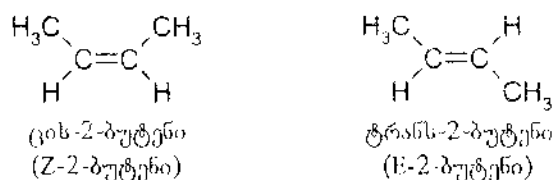
ალკენების სახელწოდებები წარმოდგება შესაბამისი ნაჯერი ნახშირწყალბადების სახელწოდებებისაგან დაბოლოება “ანი”-ს “ილენი”-თ შეცვლით. მაგალითად: C_2H_4 -ეთილენი, C_3H_6 -პროპილენი, C_4H_8 -ბუტილენი, C_5H_{10} -პენტილენი და ა.შ. საერთაშორისო ნომენკლატურით ეთილენის რიგის ნახშირწყალბადთა სახელწოდებები იწარმოება შესაბამისი ნაჯერი ნახშირწყალბადების სახელწოდებებიდან დაბოლოება “ანი”-ს “ენი”-თ შეცვლის გზით. მაგალითად: ეთენი, პროპენი, ბუტენი, პენტენი, ჰექსენი და ა.შ. განშტოებული ალკენების შემთხვევაში შეარჩევენ ორმაგი ბმის შემცველ ყველაზე გრძელ ჯაჭვს (მთავარი ჯაჭვი), რომლის ნახშირბადატომებს ნომრავენ იმ ბოლოდან, რომელთანაც უფრო ახლოსაა უჯერი ბმა. ალკანების ანალოგიურად, მთავარ ჯაჭვში ჩანაცვლებული რადიკალების დასახელება ხდება ლოკანტების მითითებით. ამასთან, რამდენიმე ალტერნატიული ვარიანტის შემთხვევაში, აქაც გასათვალისწინებელია ლოკანტების ჯამის მინიმუმის პრინციპი. ბოლოს ზდება მთავარი ჯაჭვის ნახშირწყალბადის დასახელება იმ ლოკანტის მითითებით, რომლიდანაც იწყება ორმაგი ბმა. აღნიშნული ლოკანტი იწერება მთავარი ჯაჭვის სახელწოდების წინ (დასაშვებია, აგრეთვე, მისი დაწერა “ენ” სუფიქსის შემდეგ).

ალკენთა მოლეკულებიდან წყალბადატომის მოწყვეტის შედეგად წარმოიქმნება უჯერი რადიკალები. უმარტივეს უჯერ რადიკალებს ტრივიალური სახელწოდებები გააჩნია. მაგალითად, ეთილენის რადიკალს ეთენილს ($CH_2=CH-$) ვინილი ეწოდება, ხოლო პროპილენის რადიკალს – 2-პროპენილს ($CH_2=CH-CH_2-$) – ალილი.

ალნაგობის იზომერების რიცხვი ალკენებში უფრო მეტია, ვიდრე შესაბამის ალკანებში, რაც იმითაა განპირობებული, რომ, გარდა ჯაჭვის განშტოებით გამოწვეული იზომერიისა, აქ გვხვდება ორმაგი ბმის მდებარეობის იზომერიაც. ქვემოთ მოყვანილია პენტენის იზომერების ფორმულები და მათი სახელწოდებები საერთაშორისო ნომენკლატურით.



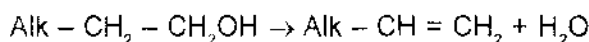
ალკენებისათვის დამახასიათებელია, აგრეთვე, სივრცითი იზომერიის ერთ-ერთი სახე, გეომეტრიული იზომერია ანუ π -დიასტერეომერია, რომელიც განპირობებულია ჩამნაცვლებელთა განსხვავებული მდებარეობით. π -ბმის სიბრტყის მიმართ (იხ. სტერეოიზომერია).



თუ ორმაგი ბმის რომელიმე ნახშირბადატომთან დაკავშირებული ორივე ატომი ან ატომთა ჯგუფი ერთნაირია, მაშინ ასეთ ალკენს გეომეტრიული იზომერები არ გააჩნია. მაგალითად, პენტენის იზომერებიდან π -დიასტერეომერია მხოლოდ 2-პენტენს ახასიათებს.

მიღების მეთოდები. ალკენები ქიმიურად საკმაოდ აქტიური ნივთიერებებია, რის გამოც ბუნებაში თავისუფალი სახით თითქმის არ გვხვდება. ალკანებისაგან განსხვავებით, ბუნებრივი აირისა და ნავთობის შემადგენლობაში ისინი ძალიან მცირე რაოდენობით შედიან. ალკენების მიღება შეიძლება ნავთობის კრეკინგით. უმნიშვნელო რაოდენობით ხდება მათი წარმოქმნა მერქნის ან ქვანახშირის მშრალი გამოხდის პროცესში. ალკენების მიღება შეიძლება სინთეზური მეთოდებითაც.

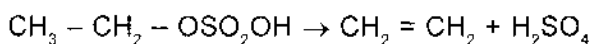
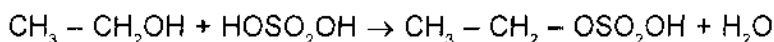
ალკენები მიიღება ნაჯერი ერთატომიანი სპირტების შიგამოლეკულური დეჰიდრატაციით:



ყველაზე ადვილად დეჰიდრატაციას განიცდის მესამეული სპირტი, ყველაზე ძნელად – პირველადი.

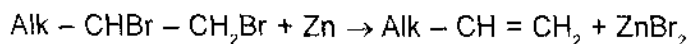
ლაბორატორიულ პირობებში ეთილენის მისაღებად ეთილის სპირტისა და კონცენტრირებული გოგირდმჟავას (ან ფოსფორმჟავას) ნარევს აცხელებენ $170^\circ C$ ტემპერატურაზე. ამ დროს ჯერ წარმოიქმნება

ეთილგოგირდმჟავა, რომელიც გაცხელებისას იშლება:



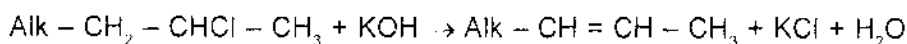
წარმოებაში ტემპერატურა 300-350°C აღწევს, კატალიზატორად კი ალუმინის ოქსიდია გამოყენებული.

ალკენები მიიღება ვიცინალურ (ლათ. vicinus – მეზობელი) დიჰალოგენაწარმებზე აქტიური ლითონების (Zn, Mg) ურთიერთქმედებით:

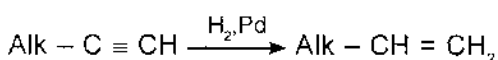
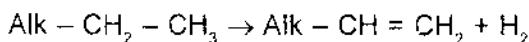


თუ ჰალოგენის ატომები მეზობელ ნახშირბადატომებთან არ იმყოფება, მაშინ რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ციკლოალკანი.

ალკენები მიიღება ალკანების მონოჰალოგენაწარმების ურთიერთქმედებით ტუტის სპირტხსნართან (დეჰიდროჰალოგენირების რეაქცია). ამასთან, წყალბადატომის მოწყვეტა ხორციელდება ჰალოგენის მეზობელ ყველაზე ნაკლებად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბადატომიდან (ზაიცევის წესი):



ალკენების მიღება შესაძლებელია, აგრეთვე, ალკანების დეჰიდრირებით მაღალ (300°C) ტემპერატურაზე, კატალიზატორის (Cr_2O_3) თანაობისას ან ალკანების აღდგენით (აღსანიშნავია, რომ კატალიზატორად პალადიუმის გამოყენებისას წარმოიქმნება ცის-ალკენი, ხოლო ამიაკის არეში ნატრიუმით აღდგენისას – ტრანს-ალკენი და ნატრიუმის ამიდი).

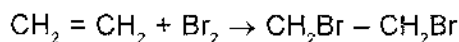
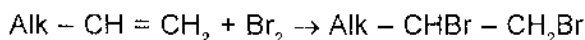


ფიზიკური თვისებები. ეთილენი უფერო, უსუნო აირია. მისი ჰომოლოგები, ბუტენის ჩათვლით, აირადი ნივთიერებებია. პენტენიდან ოქტადეცენის ჩათვლით ყველა ალკენი სითხეა, ხოლო ნონადეცენიდან დაწყებული – მყარი ნივთიერება. აირად და მყარ ალკენებს სუნი არ გააჩნია, თხევადებს კი ნავთის სუნი აქვს. ოლეფინები წყალში უხსნადი ნივთიერებებია, მაგრამ ისინი კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში. მათი დუდილის ტემპერატურები უფრო მაღალია, ვიდრე შესაბამისი ალკანების დუდილის ტემპერატურები (იხ. ცხრ. 4.1, 4.2).

ქიმიური თვისებები. ალკენების მოლეკულათა შედგენილობაში შედარებით სუსტი π -ბმის არსებობა განაპირობებს მათ მაღალ რეაქციისუნარიანობას. მრავალ რეაქციაში π -ბმა ელექტრონების დონორს წარმოადგენს, ამიტომ იგი ადვილად ურთიერთქმედებს ელექტროფილურ რეაგენტებთან. ამასთან დაკავშირებით, ალკენებისათვის განსაკუთრებით დამახასიათებელია ელექტროფილური მიერთების რეაქციები, რომლის დროსაც π -ბმის გახლეჩა მიმდინარეობს ჰეტეროლიზური მექანიზმით. თუ შემტევი რეაგენტი რადიკალს წარმოადგენს, მაშინ ბმის გაწყვეტა ჰომოლიზური მექანიზმით ხორციელდება და წარიმართება რადიკალური მიერთების რეაქცია. ელექტროფილური მიერთება მით უფრო ადვილად მიმდინარეობს, რაც უფრო მეტია ელექტრონული სიმკვრივე ორმაგი ბმით დაკავშირებულ ნახშირბადატომებს შორის. ელექტრონდონორული ჩამნაცვლებლები ზრდის ელექტრონულ სიმკვრივეს და ამით აადვილებს ელექტროფილურ მიერთებას, ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებელი კი – პირიქით.

ეთილენისა და მისი ჰომოლოგებისათვის დამახასიათებელია, აგრეთვე, ჟანგვისა და პოლიმერიზაციის რეაქციები. ზოგიერთი ჩანაცვლებული ალკენი მონაწილეობს ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციებშიც.

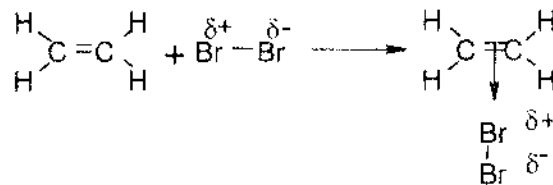
ჰალოგენირება. ალკენები ურთიერთქმედებს ჰალოგენებთან. თუ ეთილენს გავატარებთ მურა წითელი ფერის ბრომიან წყალში, ეს უკანასკნელი გაუფერულდება ეთილენის ბრომთან მიერთების გამო. ანალოგიურად მიმდინარეობს რეაქციები ეთილენის ჰომოლოგებთან, ამიტომ ბრომიანი წყლის გაუფერულება უჯერი ნახშირწყალბადების აღმოჩენის რეაქციაა:



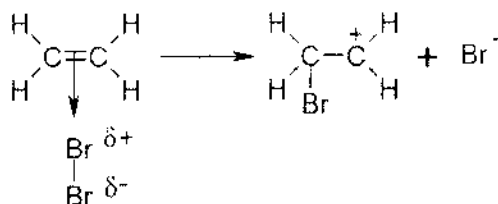
ალკანების ჰალოგენირების რეაქციისაგან განსხვავებით, რომელიც რადიკალური ჩანაცვლების (S_R) მექანიზმით მიმდინარეობს, ალკენტა ჰალოგენებთან ურთიერთქმედება ელექტროფილური მიერთების

(სიმბოლო A_F ; ინგლ. Addition – მიერთება) მექანიზმით ხორციელდება. მიერთების რეაქციის მექანიზმი განვიხილოთ ეთილენთან ბრომის ურთიერთქმედების მაგალითზე.

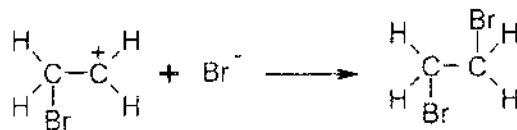
ბრომის არაპოლარული მოლეკულა ეთილენის მოლეკულასთან მიახლოებისას π -ბმის ელექტრონული სიმკვრივის გავლენით პოლარიზდება, საერთო ელექტრონული წყვილი გადაიწევს ერთ-ერთი ატომისაკენ. ბრომის პოლარიზებული მოლეკულის ნაწილობრივი დადებითი მუხტის მქონე ატომი π -ბმასთან წარმოქმნის არამდგრად, ე.წ. π -კომპლექსს:



ამ შემთხვევაში ხორციელდება ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება, მაგრამ ქიმიური ბმა ჯერ არაა დამყარებული. შემდგომში ჰალოგენის მოლეკულაში ხდება ბმის ჰეტეროლიზური გაწყვეტა და ბრომის დადებითად დამუხტული იონი π -ბმის ელექტრონული წყვილის ხარჯზე მიუერთდება ერთ-ერთ ნახშირბადის ატომს. შედეგად π -კომპლექსი გადადის σ -კომპლექსში:

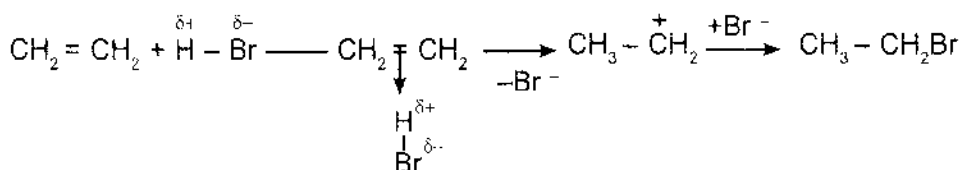


ამის შემდეგ უარყოფითად დამუხტული ბრომის იონი უტევს კარბკატიონს, საკუთარი თავისუფალი ელექტრონული წყვილის ხარჯზე უერთდება მას და წარმოიქმნება 1,2-დიბრომეთანის მოლეკულა:



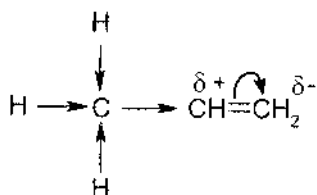
ქლორისა და ბრომის მიერთება ოთახის ტემპერატურაზეც ადვილად მიმდინარეობს. ფთორი ძალზე აქტიური რეაგენტია, იგი უტევს არა მარტო π -ბმას, არამედ ალკენის მოლეკულის სხვა ფრაგმენტებსაც, რაც იწვევს C-C ბმის გაწყვეტას და პროდუქტთა წარმოქმნას. იოდის რეაქცია ალკენებთან ნელა მიმდინარეობს. ამასთან, მისი გარკვეული რაოდენობა ალკენის სიჭარბის შემთხვევაშიც კი რეაქციაში შეუსვლელი რჩება.

ჰიდროჰალოგენირება. ეთილენის ჰალოგენწყალბადებთან ურთიერთქმედება წინა რეაქციის მექანიზმით ხორციელდება. ამასთან, ცხადია, ეთილენის მოლეკულის ელექტროფილური შეტევა იწყება ნაწილობრივი დადებითი მუხტის მქონე წყალბადის ატომით, რეაქციის საბოლოო პროდუქტია ბრომეთანი:

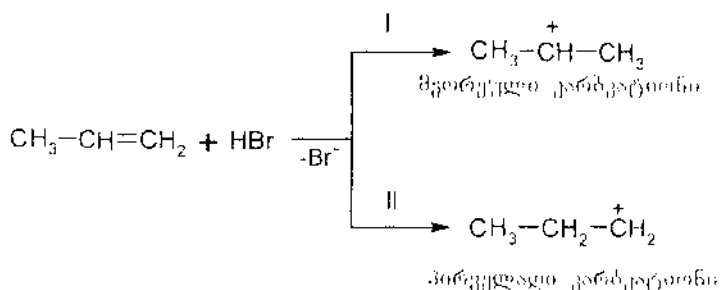


ეთილენის ჰომოლოგების ჰიდროჰალოგენირება მიმდინარეობს მარკოვნიკოვის წესით, რომლის თანახმად წყალბადი უერთდება უფრო მეტად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბადის ატომს, ხოლო ჰალოგენი კი – ნაკლებადჰიდროგენიზებულ ნახშირბადის ატომს. მაგალითად, პროპილენის ურთიერთქმედებისას ბრომწყალბადიდან შეიძლება მივიღოთ ორი პროდუქტი: 1-ბრომპროპანი და 2-ბრომპროპანი. ვმარკოვნიკოვა დაადგინა, რომ რეაქცია უპირატესად მეორე მიმართულებით მიმდინარეობს. ეს ფაქტი შეიძლება შემდეგნაირად აიხსნას: მეთილის რადიკალის +I-ეფექტის (იგი განპირობებულია რადიკალში მცირედპოლარული C-H ბმების არსებობითა და ნახშირბადატომზე ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდით, რაც, თავის მხრივ, მუხტებზე ნახშირბადატომთან დამაკავშირებელი σ -ბმის ელექტრონული სიმკვრივის განზიდვას იწვევს)

გამო პროპილენის მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება ხელს უწყობს განაპირა, უფრო მეტად ჰიდროგენიზებულ ნახშირბადის ატომზე ელექტროფილური ნაწილაკის შეტევას (სტატიკური ფაქტორი):

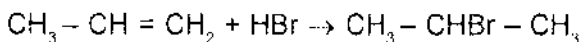


მეორე მხრივ, ელექტროფილური ნაწილაკის - H^+ იონის მიერთების შედეგად შესაძლებელია ორი ტიპის კარბკატიონის წარმოქმნა:



რეაქციის I მიმართულებით მიმდინარეობა უფრო ხელსაყრელია გაცილებით მდგრადი მეორეული კარბკატიონის წარმოქმნის გამო, რომელშიც ნახშირბადატომზე არსებული ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი უფრო მეტად კომპენსირდება ორი მეთილის ჯგუფის +I-ეფექტების შედეგად. რეაქციის II მიმართულებით წარმართვისას წარმოქმნილი პირველადი კარბკატიონის განაპირა ნახშირბადის ატომზე ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტის შევსება ხორციელდება მხოლოდ ერთი (ეთილის) რადიკალის ხარჯზე, რაც ამ კარბკატიონის ნაკლებ მდგრადობას განაპირობებს (დინამიკური ფაქტორი).

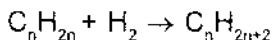
ამრიგად, პროპილენის ჰიდრობრომირება წარმართება მარკოვნიკოვის წესით და რეაქციის ძირითადი პროდუქტია 2-ბრომპროპანი:



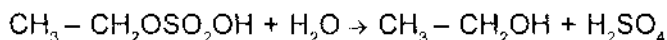
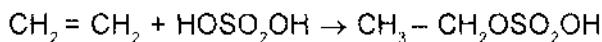
ამავე წესით ხორციელდება ნებისმიერი ალკენის ჰიდრობრომირების რეაქცია.

ჰალოგენწყალბადების რეაქციის უნარიანობა რიგში $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ იზრდება მჟავურობის (ელექტროფილურობის) მატებასთან ერთად.

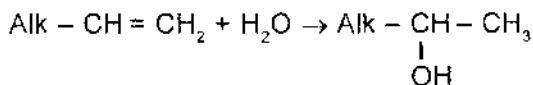
ჰიდრირება. კატალიზატორის (Ni, Pt, Pd) თანაობისას ალკენები იერთებს წყალბადს და შესაბამის ალკანებს წარმოქმნის:



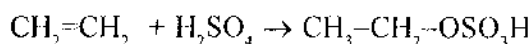
ჰიდრატაცია. ალკენები გოგირდმჟავას (კატალიზატორი) თანაობისას ურთიერთქმედებს წყალთან სპირტების წარმოქმნით. ეთილენის ჰიდრატაციის რეაქცია, სხვა ალკენების ანალოგიურად, ორ საფეხურად მიმდინარეობს. ჯერ მიიღება ეთილგოგირდმჟავა, ხოლო ამ უკანასკნელის წყალთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება სპირტი და გამოიყოფა გოგირდმჟავა:



ეთილენის ჰომოლოგების ჰიდრატაციის რეაქცია მარკოვნიკოვის წესით ხორციელდება:

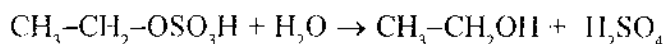


გოგირდმჟავას მიერთება. ოთახის ტემპერატურაზე ალკენების ურთიერთქმედებით კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან მონოალკილსულფატები (ჰიდროსულფატები) წარმოიქმნება:

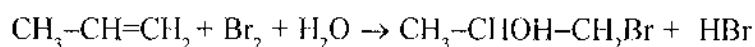
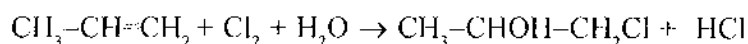


ეს რეაქცია გამოიყენება ალკანებისა და ჰალოგენალკანებისაგან ალკენების მოსაცილებლად, რადგან აღნიშნული ნაერთები არ შედის რეაქციაში გოგირდმჟავასთან.

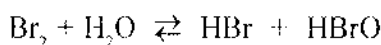
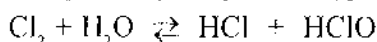
ალკილჰიდროსულფატები ჰიდროლიზის შედეგად სპირტებს წარმოიქმნის:



ქვექლოროვანმჟავასა და ქვებრომოვანმჟავას მიერთება. წყალხსნარში ალკენებთან ქლორისა და ბრომის ურთიერთქმედებისას დიჰალოგენწარმოებთან ერთად ჰალოგენსპირტები (ჰალოგენჰიდრინები) მიიღება:

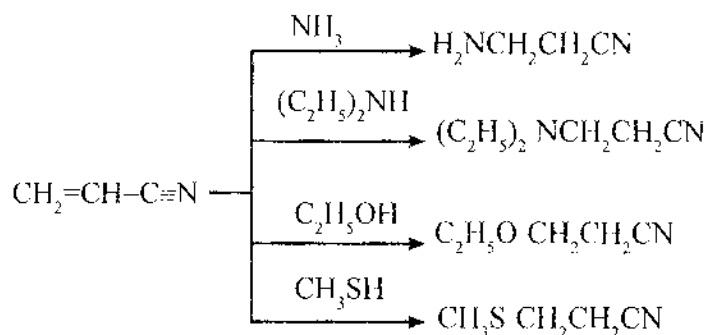


ეს რეაქციები შეიძლება განვიხილოთ როგორც ალკენების ურთიერთქმედება ქვექლოროვანმჟავასთან და ქვებრომოვანმჟავასთან, რომელთა წარმოქმნა ხდება შესაბამის წყალხსნარებში:



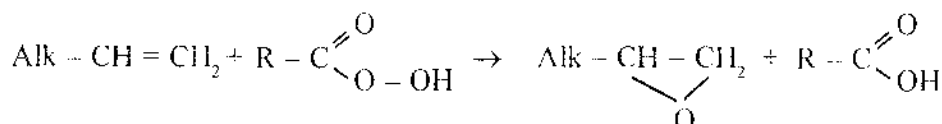
ჟანგბადის ატომის უფრო მაღალი ელექტროუარყოფითობის გამო ქვექლოროვანმჟავასა და ქვებრომოვანმჟავაში ელექტროფილური ცენტრი ჰალოგენის ატომია, ამიტომ რეაქციის პროდუქტია 1-ქლორ-2-პროპანოლი და არა 2-ქლორ-1-პროპანოლი.

ნუკლეოფილური მიერთება. ელექტრონაქცეპტორული ჩამოაცვლებელი ალკენებში იწვევს π -ბმის ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტს, რის გამოც ასეთი ჩამოაცვლებული ალკანი მონაწილეობს ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციაში (A_N):

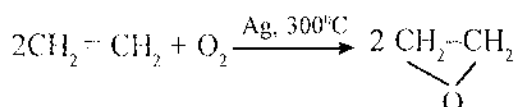


ჟანგვა. ალკენები ადვილად იჟანგება სხვადასხვა მჟანგავებით. ამასთან, პირობების მიხედვით შეიძლება გაწვედეს როგორც მარტო π -ბმა, ისე π - და σ ბმები ერთდროულად.

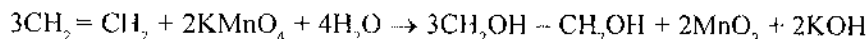
ლაბორატორიულ პირობებში ალკენების პეროქსიმჟავებით დაჟანგვისას წარმოიქმნება ეპოქსიდები:



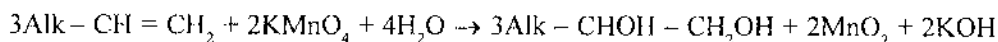
ერთ-ერთ მნიშვნელოვან ეპოქსიდს - ეთილენოქსიდს ღებულობენ ჰაერის ჟანგბადით, ეთილენის კატალიზური ჟანგვისას:



ალკენები ადვილად იჟანგება კალიუმის პერმანგანატის წყალხსნარით სუსტ ტუტე ან ნეიტრალურ არეში. ამასთან, ჟანგვას განიცდის ორმაგი ბმით დაკავშირებული ორივე ნახშირბადის ატომი. მაგალითად, ეთილენის გატარებისას კალიუმის პერმანგანატის წყალხსნარში ამ უკანასკნელის იისფერი შეფერვა ქრება. ამ დროს ეთილენი იჟანგება კალიუმის პერმანგანატით და ორატომიანი სპირტი - ეთილენგლიკოლი წარმოიქმნება. ეს რეაქცია აღმოჩენილ იქნა ე. ვაგნერის მიერ:



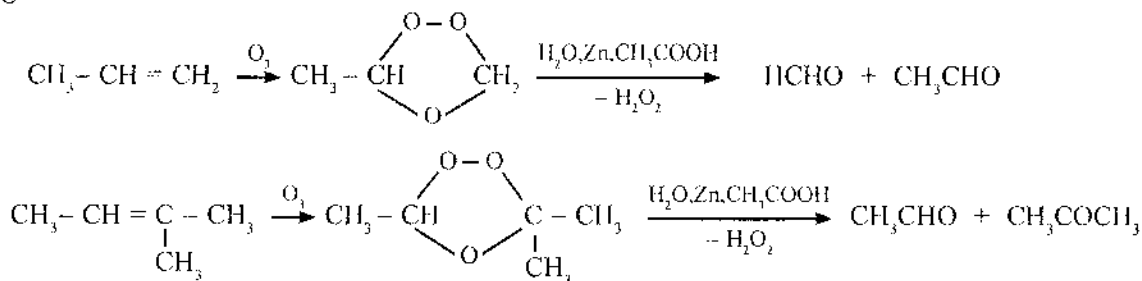
ეთილენის პოლიმერებიდან წარმოიქმნება შესაბამისი გლიკოლები:



კალიუმის პერმანგანატის ხსნართან რეაქცია უჯერი ნახშირწყალბადების აღმოსაჩენად გამოიყენება.

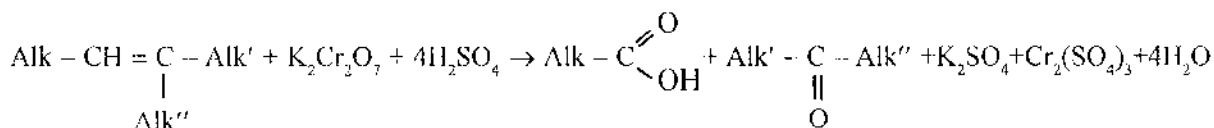
ალკენთა უმრავლესობა დაბალ ტემპერატურაზეც კი ადვილად იჟანგება ოზონით. წყდება ჯერადი ბმის π - და σ -ბმები. ოზონს ატარებენ ინერტულ გამხსნელში (დიქლორმეთანი, ტეტრაქლორმეთანი) ალკენის გახსნით მიღებულ ხსნარში. ამ დროს წარმოიქმნება ოზონიდები, რომელთა ჰიდროლიზის პროდუქტები კარბონილური ნაერთებია. პრაქტიკაში ატარებენ ალდგენით ჰიდროლიზს თუთიისა და ძმარმჟავას თანაობისას. ამ პირობებში თუთია ალაღვენს ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილ წყალბადის პეროქსიდს და ამით იცავს წარმოქმნილ კარბონილურ ნაერთებს შემდგომი დაჟანგვისაგან.

ოზონოლიზის პროდუქტი ჯერადი ბმის არსებობისას პირველად ნახშირბადატომთან ფორმალდეჰიდია, მეორეულ ნახშირბადატომთან – ნებისმიერი სხვა ალდეჰიდი, ხოლო მესამეულ ნახშირბადატომთან – კეტონი:

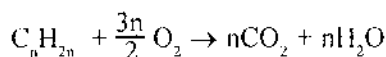


აქედან გამომდინარე, ეს რეაქცია შეიძლება ჩაითვალოს ანალიზურ მეთოდად ალკენებში ორმაგი ბმის ადგილმდებარეობის დასადგენად.

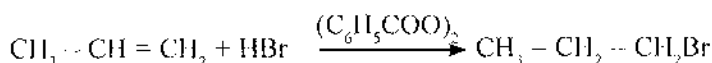
ძლიერი მჟანგავების (კალიუმის პერმანგანატი ან კალიუმის დიქრომატი მჟავა არეში, ქრომ(VI)-ის ოქსიდი, აზოტმჟავა) მოქმედებით ასევე ხდება ორმაგი ბმის გაწყვეტა ალკენის მოლეკულაში, ოღონდ ალდეჰიდების მაგივრად მიიღება კარბონმჟავები (პირველადი ნახშირბადატომი ორმაგ ბმასთან იჟანგება CO_2 -მდე):



ალკანებისაგან განსხვავებით ალკენები იწვის მწათი ალით, რაც განპირობებულია მათში ნახშირბადის მასური წილის გაზრდით. გაცხელებისას, ეთილენის მოლეკულების დაშლის დროს წარმოქმნილი ნახშირბადი ვერ ასწრებს წკას. იგი ჯერ ვარვარდება, რაც ალის ნათებას იწვევს, ხოლო შემდეგ იწვის სრულად ალის გარეთა ნაწილში:



რადიკალური მიერთების რეაქციები. თავისუფალი რადიკალები ელექტრონდეფიციტური ნაწილაკებია. მათ შეუძლიათ ორმაგი ბმის π -ელექტრონების შეტევა, ერთ-ერთ მათგანთან მიერთება და ახალი რადიკალის წარმოქმნა. ამ უკანასკნელმა ნებისმიერ მოლეკულას შეიძლება მოწყვიტოს წყალბადატომი ან ნებისმიერი სხვა ატომი (ამ დროს მიერთების რეაქცია წყდება), ან კიდევ შეუერთდეს ალკენის შემდეგ მოლეკულებს და წარმოქმნას სხვადასხვა სიგრძის ჯაჭვები. ჯაჭვური რეაქციის კარგი ინიციატორია $-\text{O}-\text{O}-$ ლაბილური ბმის შემცველი ორგანული პეროქსიდები. ბენზოილის პეროქსიდის თანაობისას ალკენთა ჰიდრობრომირება მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ მიმდინარეობს:

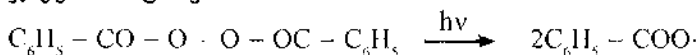


რეაქციის ასეთი ანომალური გზით წარმართვას პეროქსიდურ ეფექტს უწოდებენ. ეს ეფექტი აღმოჩენილ იქნა ამერიკელი ქიმიკოსების მორის ხარაშისა და ფრანკ მაიოს მიერ. მათ დაადგინეს, რომ

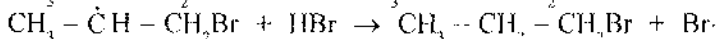
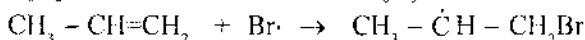
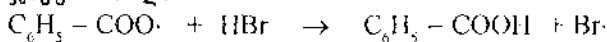
პეროქსიდების არარსებობისა და რადიკალური პროცესების ინჰიბიტორების (რადიკალების დამჭერების) თანაობისას ალკენების ჰიდრობრომირება მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობს, პეროქსიდების თანაობისას კი – ამ წესის საწინააღმდეგოდ.

პეროქსიდური რადიკალი ახდენს ბრომის რადიკალის გენერირებას. ბრომის ატომი უტევს პროპენის მოლეკულას ალკილური რადიკალის წარმოქმნით, ხოლო ეს უკანასკნელი რეაგირებს ბრომწყალბადთან უფრო მტკიცე C-H და არა C-Br ბმის შემცველი რეაქციის საბოლოო პროდუქტის წარმოქმნით. ამ დროს მიღებული ბრომის ატომი მონაწილეობს ჯაჭვის ზრდის შემდგომ ციკლში. ციკლის გაწყვეტა ხდება რადიკალურ ნაწილაკებს შორის სხვადასხვა ურთიერთქმედების შედეგად.

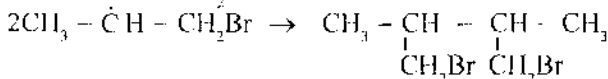
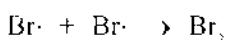
ჯაჭვის ინიცირება



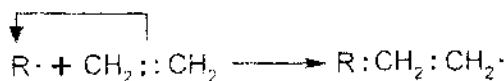
ჯაჭვის ზრდა



ჯაჭვის გაწყვეტა



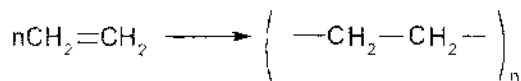
მაღალ ტემპერატურასა და წნევაზე მცირედენი ჟანგბადის თანხლებით ეთილენის მოლეკულები ერთმანეთს უერთდებიან და წარმოქმნიან გრძელ ჯაჭვურ მოლეკულებს (პოლიმერიზაცია). ამ შემთხვევაში ჟანგბადი რეაქციის ინიციატორია. მისი მოლეკულები ეთილენის მოლეკულებთან წარმოქმნიან პეროქსიდის ტიპის უმდგრად ნაერთებს, რომლებიც ადვილად იშლება თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნით, როდესაც ასეთი რადიკალი (R·) ეჯახება ეთილენის მოლეკულას, მისი გაუწყვილებელი ელექტრონი მოქმედებს π-ბმაზე და ამ უკანასკნელის ერთ ელექტრონთან ერთად წარმოქმნიან ელექტრონულ წყვილს – მყარდება კოვალენტური ბმა ეთილენის მოლეკულასთან. π-ბმის მეორე ელექტრონი თავისუფალი რჩება, რის გამოც მთელი ნაწილაკი გარდაიქმნება თავისუფალ რადიკალად:



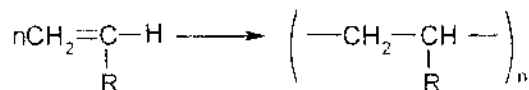
მიღებული რადიკალი ისევ მოქმედებს ეთილენის მეორე მოლეკულაზე, იერთებს მას და წარმოქმნიან ახალ რადიკალს:



ჯაჭვური რეაქციის შედეგად ეთილენის ასობით მოლეკულა თანმიმდევრობით ერთდება ერთ დიდ მოლეკულად. პროცესი გრძელდება მანამ, სანამ არ გაწყდება ჯაჭვი (მაგალითად, მზარდი რადიკალების ერთმანეთთან შეერთებისას). რეაქციის საბოლოო პროდუქტია პოლიეთილენი:



ზოგადად, ოლეფინების პოლიმერიზაციის პროცესი შეიძლება ასე გამოისახოს:



გამოყენება. ეთილენი ფართოდ გამოიყენება სახალხო მეურნეობის მრავალ დარგში. იგი აქვეითებს მგრძნობიარობას, რის გამოც ერთ ხანს გამოიყენებოდა ნარკოზად ოპერაციების დროს. ეთილენი აჩქარებს ნაყოფების დამწიფებას. ამ თვისებამ დიდი პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვა. ქლორთან რეაგირებისას მიღებული 1,2-დიქლორეთანი საუკეთესო გამზსნელია და იყენებენ ფისების გასასხნელად და ქსოვილების გასაწმენდად. იგი იხმარება სოფლის მეურნეობაშიც ვაზის ფილოქსერის წინააღმდეგ და მარცვლეულის საცავთა გაუსნებოვნებისათვის. ეთილენიდან, ქლორწყალბადის მოქმედებით,ღებულობენ ქლორეთანს,

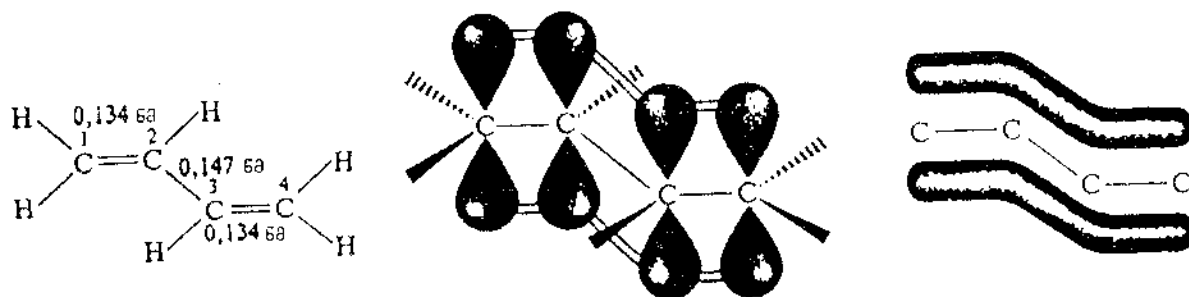
რომელიც გამოიყენება მედიცინაში ადგილობრივი ანესთეზიისათვის ტრავმებისა და მსუბუქი ოპერაციების დროს. ეთილენისა და პროპილენის პოლიმერიზაციით მიღებულ პოლიეთილენსა და პოლიპროპილენს იყენებენ სხვადასხვა ნაკეთობებისა და პროდუქტების შესაფუთად, ელექტროსადენების საიზოლაციოდ, საყოფაცხოვრებო საგნებისა და წყალსადენი მილების, მჟავა- და ტუტეგამძლე დეტალებისა და ჭურჭლის დასამზადებლად.

4.3.2. ალკადიენები

ალკადიენები უჯერი ნახშირწყალბადებია, რომელთა მოლეკულების შედგენილობაში ორი ორმაგი ბმაა. მათი ზოგადი ფორმულაა C_nH_{2n-2} . ორმაგი ბმების მდებარეობის მიხედვით არჩევენ კუმულირებულ (ორმაგი ბმები მიმდევრობითაა განლაგებული), იზოლირებულ (ორმაგი ბმები ერთმანეთისაგან რამდენიმე მარტივი ბმითაა გამოყოფილი) და შეუღლებულ (ორმაგი ბმები ერთმანეთისაგან მხოლოდ ერთი მარტივი ბმითაა გამოყოფილი) დიენურ ნახშირწყალბადებს. ორმაგი ბმები იზოლირებულ დიენებში და ალკენებში პრაქტიკულად არ განსხვავდება ერთმანეთისაგან. კუმულირებულ დიენებში ორი π -ბმის ორბიტალები განლაგებულია ურთიერთპერპენდიკულარულ სიბრტყეში, ცენტრალური ნახშირბადატომების ვალენტური ორბიტალები კი sp -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია. შეუღლებულ დიენებში ხდება π, π -შეუღლება. ჩვენ განვიხილავთ მხოლოდ შეუღლებულ ალკადიენებს, რადგან მათ დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვთ.

აღნაგობა. შეუღლებული დიენური ნახშირწყალბადების უმარტივესი წარმომადგენელია 1,3-ბუტა-დიენი. მასში ყველა ნახშირბადატომი სამ σ -ბმას წარმოქმნის sp^2 -ჰიბრიდული ვალენტური ორბიტალებით. თითოეული მათგანის მეოთხე არაჰიბრიდული p -ორბიტალი განლაგებულია σ -ბმების სიბრტყის პერპენდიკულარულად და მათი გვერდული გადაფარვით π -ბმები წარმოიქმნება.

უნდა აღინიშნოს, რომ ერთმანეთს გადაფარავს არა მარტო პირველი და მეორე, მესამე და მეოთხე ნახშირბადატომების p -ორბიტალები, არამედ მეორე და მესამე ნახშირბადატომთა p -ორბიტალებიც, რის გამოც ხდება ორმაგი ბმების ერთმანეთთან დაკავშირება - შეუღლება (სურ. 4.7). წარმოიქმნება ერთიანი დელოკალიზებული (ოთხივე ნახშირბადის ატომზე გადანაწილებული) π -სისტემა.

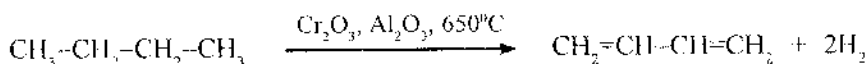


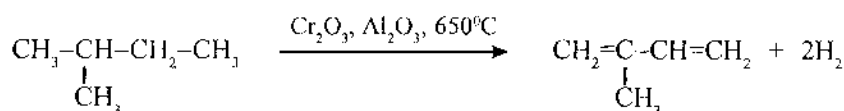
სურ. 4.7. 1,3-ბუტადიენის მოლეკულის აღნაგობა

იზომერია და ნომენკლატურა. ალკადიენებისათვის დამახასიათებელია ნახშირბადული ჯაჭვის იზომერია და ორმაგი ბმების მდებარეობის იზომერია;

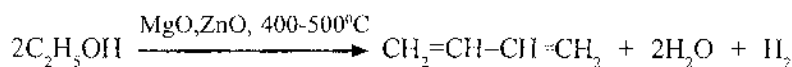
ალკადიენების მთავარი ჯაჭვი აუცილებლად უნდა შეიცავდეს ორივე ორმაგ ბმას. ჯაჭვის დანომვრას კი ისე ახდენენ, რომ ორმაგი ბმების მდებარეობის აღმნიშვნელი ლოკანტების ჯამი იყოს მინიმალური. ამ ნაერთების დასახელებისას შესაბამისი ალკანის სახელწოდებას ემატება სუფიქსი "დიენი", ამასთან, აუცილებლად მიეთითება ორმაგი ბმების მდებარეობა. ხშირად გამოიყენება, აგრეთვე, ტრივალური სახელწოდებები: პროპადიენისათვის - ალენი, 1,3-ბუტადიენისათვის - დივინილი, 2-მეთილ-1,3-ბუტადიენისათვის - იზოპრენი)

მიღების მეთოდები. ალკადიენების მიღების ძირითადი სამრეწველო ხერხია ალკანების დეჰიდრირება. მაგალითად, დივინილს ღებულობენ ბუტანიდან, ხოლო იზოპრენს - 2-მეთილბუტანიდან:

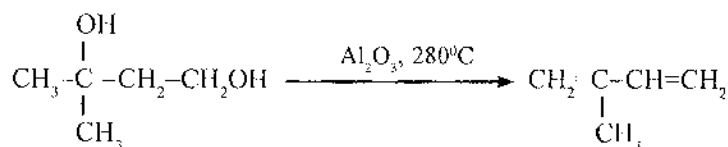
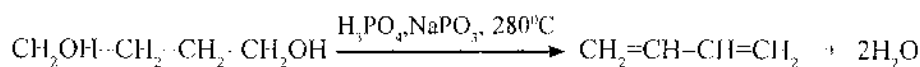




1,3-ბუტადიენი შეიძლება მივიღოთ ეთილის სპირტის ერთდროული დეჰიდრირებითა და დეჰიდრატაციით (ლუბადევის რეაქცია):



ალკადიენების მისაღებად შეიძლება გლიკოლების გამოყენებაც:

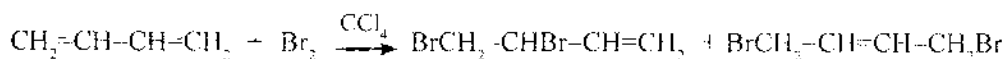


ფიზიკური თვისებები. 1,3-ბუტადიენი ჩვეულებრივ პირობებში აირია, რომელიც -4.5°C ტემპერატურაზე თხევადდება. 2-მეთილ-1,3-ბუტადიენი აქროლადი სითხეა, დუღს 34.1°C ტემპერატურაზე. საერთოდ, 1,3-ალკადიენები უფრო ნივთიერებებია, ამასთან, დაბალი წვევრები აირები ან ადვილადმდუღარე სითხეებია.

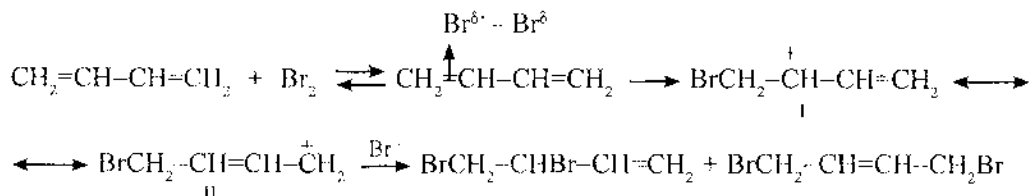
ქიმიური თვისებები. ალკადიენებისათვის დამახასიათებელია მიერთების რეაქციები. ეს რეაქციები, ალკენების ანალოგიურად, ელექტროფილური ან რადიკალური მიერთების მექანიზმით მიმდინარეობს. სუბსტრატისა და რეაგენტის თანაფარდობის მიხედვით რეაქციები ხორციელდება ერთი ან ორივე ორმაგი ბმის გაწყვეტის ხარჯზე, შეუღელელებული სისტემის არსებობა კი მიერთების რეაქციების თავისებურებებს განაპირობებს. ამასთანავე, აღსანიშნავია, რომ რეაგენტის მიერთება შეიძლება წავიდეს ან ერთ-ერთ ორმაგ ბმასთან (1,2-მიერთება), ან მოლეკულის თავსა და ბოლოში (1,4-მიერთება).

ელექტროფილური მიერთება.

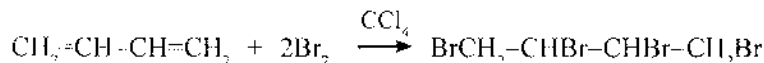
ჰალოგენირება. 1,3-ბუტადიენთან ბრომის ან ქლორის ეკვივალენტური რაოდენობით ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება როგორც 1,2- ისე 1,4-მიერთების პროდუქტი. ამ უკანასკნელთა თანაფარდობა დამოკიდებულია კონკრეტულ პირობებზე - რეაქციის ტემპერატურასა და გამხსნელის ბუნებაზე:



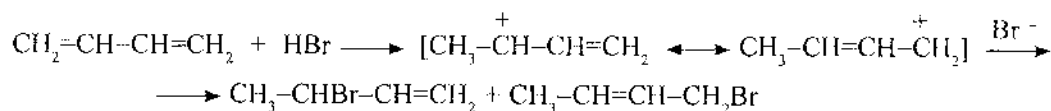
რეაქცია იწყება ბრომის ატომის მიერ ერთ-ერთ ორმაგ ბმასთან π -კომპლექსის წარმოქმნით, რომელიც შემდეგ შედარებით სტაბილურ, ალილური ტიპის კარბკატიონად (I) გარდაიქმნება. ამ უკანასკნელში სამი ნახშირბადატომის ვალენტური ორბიტალები sp^2 -ჰიბრიდიზებულ მდგომარეობაშია. ვაკანტური p-ორბიტალის მეზობელ π -ბმასთან p, π -შეუღლების შედეგად შეიძლება მოხდეს ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტის გადანაწილება და ახალი ალილური კარბკატიონის (II) წარმოქმნა. აღნიშნულ კარბკატიონთა შეტყევა ბრომ-იონით მოაქვრდება ორი იზომერული მიერთების პროდუქტის მიღებით:



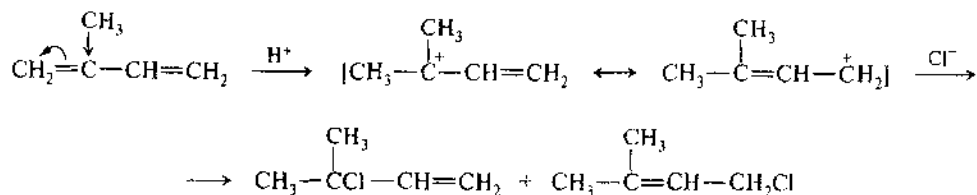
1,3 ბუტადიენზე ჭარბად აღებული ჰალოგენის ურთიერთქმედებისას ტეტრაჰალოგენბუტანი წარმოიქმნება. ამასთან, მიერთების შედეგად C-2 და C-3 ატომები ქირალური ხდება და რეაქციის შედეგად სტერეოიზომერების ნარევი მიიღება:



ჰიდროჰალოგენირება 1,3-ბუტადიენთან ბრომწყალბადის ან ქლორწყალბადის ეკვიმოდური რაოდენობით მიერთებისას შეიძლება წარმოიქმნას როგორც 1,2-, ისე 1,4-მიერთების პროდუქტი. რეაქციის ინტერმედიატი აქაც ალილური ტიპის კარბკატიონია:

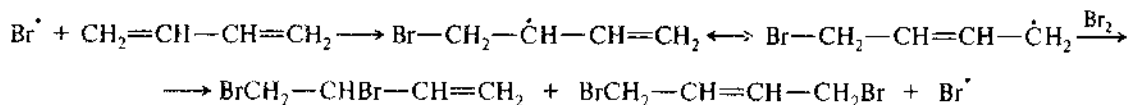
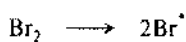


იზობრენის ჰიდროჰალოგენირებისას ელექტროფილური აგენტი (პროტონი) შეუტევს, ძირითადად, C-1 ატომს (სტატიკური ფაქტორი) და სტაბილური ალილური კარბკატიონი წარმოიქმნება. ეს უკანასკნელი შეიძლება წარმოვადგინოთ ორი მეზომერული სტრუქტურის სახით, რომელთაგან ერთ-ერთი მესამეული კარბკატიონია (დინამიკური ფაქტორი). შემდეგ ხორციელდება აღნიშნულ კარბკატიონთა შეტევა ჰალოგენ-იონით და შესაბამისი ჰალოგენალკენები წარმოიქმნება:

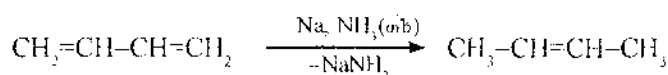


შეუღლებული დიენების ჰალოგენირების და ჰიდროჰალოგენირებისას დაბალ ტემპერატურებზე, ძირითადად (~70-80%), მიიღება 1,2-მიერთების პროდუქტები, მაღალ ტემპერატურებზე კი - 1,4-მიერთების პროდუქტები.

რადიკალური მიერთება. ულტრაიისფერი სინათლით დასხივებისას ან გაზურებისას შეუღლებული დიენები მონაწილეობს რადიკალური მიერთების რეაქციებში. ელექტროფილური მიერთების ანალოგიურად, ამ რეაქციებშიც 1,2- და 1,4-მიერთების პროდუქტები მიიღება. მიერთების მიმართულება და მაღალი რეაქციისუნარიანობა განპირობებულია შუალედური ალილური რადიკალის წარმოქმნით:



შეუღლებული დიენების რადიკალური აღდგენისას წყალბადით, გამოყოფის მომენტში (ნატრიუმი თხევად ამიაკში ან სპირტში), მიიღება 1,4-მიერთების პროდუქტი:



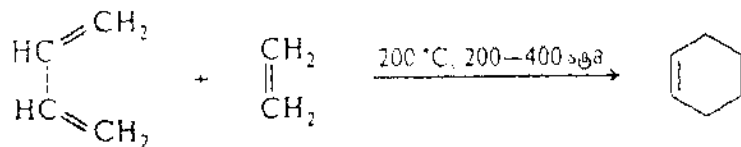
რადგან ალკენები ამ პირობებში არ აღდგება, ალკანების წარმოქმნაც არ ხორციელდება. აღსანიშნავია, რომ პეტროგენულ კატალიზატორებზე ალკადიენები წყალბადით აღდგება ალკანებად, შუალედური პროდუქტების - ალკენების წარმოქმნის გარეშე.

ციკლომიერთება. ალკენებისაგან განსხვავებით, შეუღლებული დიენები შედის რეაქციაში ე.წ. დიენოფილუბთან (ჩანაცვლებული ალკენები ან ალკინები, რომლებშიც ჯერადი ბმების ნახშირბადატომებთან დაკავშირებულია ერთი ან რამდენიმე ელექტრონაქცეპტორული ჯგუფი). მაგალითად, 1,3-ბუტადიენის მალენ-ინის ანჰიდრიდთან ურთიერთქმედების შედეგად მიიღება ცის-1,2,3,6-ტეტრაჰიდროფთალის ანჰიდრიდი:



დიენური სინთეზის რეაქცია აღმოჩენილ იქნა გერმანელი ქიმიკოსების ოტო დილსისა და კურტ ალდერის მიერ (ამისათვის მათ 1950 წელს მიენიჭათ ნობელის პრემია) და დილს-ალდერის რეაქციის სახელწოდებით არის ცნობილი.

ჩაუნაცვლებელი ალკენები და ალკინები ცუდი დიენოფილებია, რის გამოც ციკლომერება მათი მონაწილეობით ან არ ხორციელდება, ან მიმდინარეობს მხოლოდ ხისტ პირობებში და საკმაოდ დაბალი (~20%) გამოსავლით:



პოლიმერიზაცია. დიენური ნახშირწყალბადებიდან შეუღლებულ დიენებს ახასიათებს პოლიმერიზაციის რეაქციები. ამ რეაქციებს დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს, რადგან მათი საშუალებით ხორციელდება სინთეზური კაუჩუკის მიღება. პოლიმერიზაციის სიჩქარე დამოკიდებულია დიენების აღნაგობასა და რეაქციის ჩატარების პირობებზე. მოლეკულის შუაში ჩანაცვლება აადვილებს პოლიმერიზაციას, ხოლო ბოლოში ჩანაცვლება – აძნელებს. მაგალითად, 1,3-ბუტადიენთან შედარებით იზოპრენი უფრო სწრაფად პოლიმერიზდება, 1,3-პენტადიენი კი – ნელა. ამასთან, პოლიმერიზაციისას ცალკეული მოლეკულები ერთმანეთს შეიძლება შეუერთდეს 1,2- ან 1,4-მდგომარეობებში. შესაძლებელია, აგრეთვე, ერთი მოლეკულის მიერთება 1,2-მდგომარეობებში, ხოლო მეორისა – 1,4-მდგომარეობაში.

განსაკუთრებით ძვირფასი პროდუქტები მიიღება ე.წ. სტერეორეგულარული პოლიმერიზაციისას, როდესაც მიერთება მიდის 1,4-მდგომარეობაში და თითოეულ ნაშთში ცის-კონფიგურაციის მქონე ორმაგი ბმებია. დიდი მნიშვნელობა აქვს, აგრეთვე, დიენების თანაპოლიმერიზაციას სხვა მონომერებთან (სტიროლთან, აკრილონიტრილთან და ა.შ.)

4.3.3. ალკინები

ალკინები სამმაგი ბმის შემცველი აციკლური ნახშირწყალბადებია, რომელთა ზოგადი ფორმულაა $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. ალკინების ჰომოლოგიური რიგის (ცხრ. 4.3) უმარტივესი წარმომადგენელია აცეტილენი – C_2H_2 .

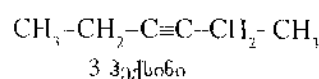
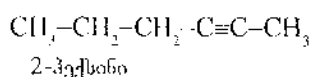
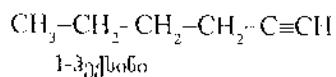
ნომენკლატურა და იზომერია. ალკინების ნომენკლატურა იმავე პრინციპებს ემყარება, რასაც – ალკენების ნომენკლატურა. საერთაშორისო ნომენკლატურის მიხედვით მათი სახელწოდება წარმოდგება შესაბამისი ნახური ნახშირწყალბადების სახელწოდებებისაგან დაბოლოება “ანი”-ს “ინი”-თ შეცვლის გზით. მაგალითად, აცეტილენს უწოდებენ ეთინს.

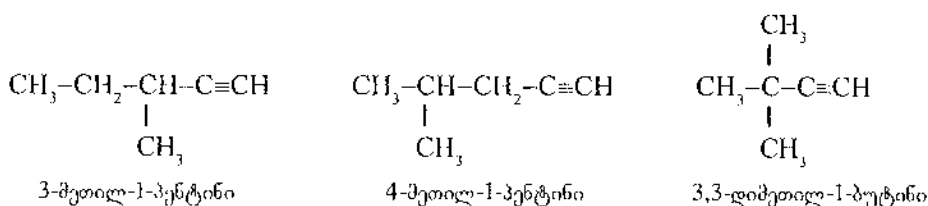
აცეტილენის მოლეკულაში წყალბადატომების რადიკალებით შეცვლით მიიღება ალკინების ჰომოლოგიური რიგის სხვა წევრები: მეთილაცეტილენი ანუ პროპინი $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$, ეთილაცეტილენი ანუ 1-ბუტინი $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ დიმეთილაცეტილენი ანუ 2-ბუტინი $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ და ა.შ.

ცხრილი 4.3. ალკინების ჰომოლოგიური რიგი

ფორმულა	სახელწოდება	$t_{\text{დ.}}^\circ\text{C}$	$t_{\text{დ.}}^\circ\text{C}$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	ეთინი	81,8 (0,13 მპა)	-83,6
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	პროპინი	-104,7	-23,3
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-ბუტინი	-130	-8,6
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-ბუტინი	-32,3	27,2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	1-პენტინი	-95	40
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$	2-პენტინი	-101	56
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	3-მეთილ-1-ბუტინი	-89,7	29,3

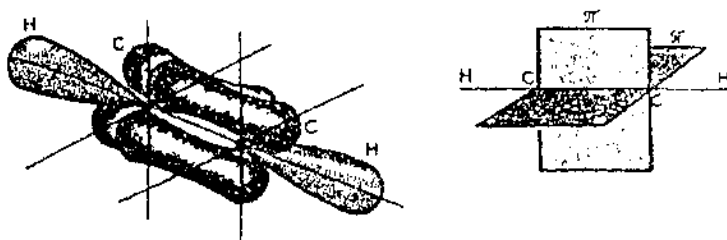
ამ რიგის ნახშირწყალბადებში გვხვდება ნახშირაბრტომთა ჯაჭვის იზომერია და სამმაგი ბმის მდებარეობის იზომერია:





ალკინების რადიკალთა სახელწოდებები წარმოდგება შესაბამის ნახშირწყალბადთა სახელწოდებებისაგან “-ილი” სუფიქსის დამატებით. მაგალითად, ეთინილი $\text{HC}\equiv\text{C}-$, 1-პროპინილი $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$, 2-პროპინილი (პროპარგილი) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ და ა.შ.

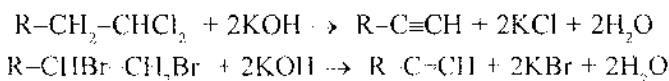
აღნაგობა. აცეტილენის მოლეკულაში თითოეული ნახშირბადის ატომი ორ კოვალენტურ ბმას წარმოქმნის sp -ჰიბრიდული ორბიტალებით, ამასთან ერთს – ნახშირბადის მეორე ატომთან, ხოლო მეორეს – წყალბადის ატომთან (ორივე σ -ბმას). გარდა ამისა, თითოეული ნახშირბადატომის არაჰიბრიდული p -ორბიტალების გვერდითი გადაფარვით მეორე ნახშირბადატომის ანალოგიურად ორიენტირებულ p -ორბიტალებთან წარმოიქმნება ორი π -ბმა, რომლებიც განლაგებულია ურთიერთპერპენდიკულარულ სიბრტყეში. ამრიგად, აცეტილენში ნახშირბადატომებს შორის ერთი σ - და ორი π -ბმა (სურ. 4.8). ატომთა შორის სივრცეში ელექტრონული სიმკვრივე ძალზე გაზრდილია, რაც განაპირობებს ამ ატომების კიდევ უფრო დაახლოებას (ბმის სიგრძეა 0,120 ნმ, ხოლო სამმაგი ბმის ენერგია – 814 კჯ/მოლი).



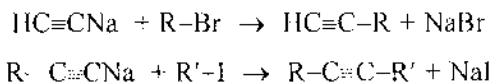
სურ. 4.8. σ - და π -ბმების წარმოქმნა აცეტილენის მოლეკულაში

ფიზიკური თვისებები. ალკინების ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრები – ეთინი, პროპინი და 1-ბუტინი – უფრო აირებია. 2-ბუტინი და C_5H_8 - $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ ნახშირწყალბადები სითხეებია, ხოლო ჰომოლოგიური რიგის შემდეგი წევრები კი – მყარი ნივთიერებები. ალკინების დუღილის ტემპერატურა ნახშირწყალბადის მოლეკულური მასის ზრდასთან ერთად მატულობს. ამასთან, იგი კიდევ უფრო მაღალია, ვიდრე შესაბამისი ალკანის დუღილის ტემპერატურა. ალკანებისა და ალკენების მსგავსად, ალკინები წყალში არ იხსნება, ხოლო მცირედპოლარულ ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადია.

მიღების მეთოდები. ალკინები მიიღება ნაჯერი ნახშირწყალბადების დიჰალოგენაწარმებზე კალიუმის ტუტის საირტხსნარის მოქმედებით. ამასთან, ჰალოგენის ატომები დაკავშირებული უნდა იყოს ერთსა და იმავე ან მეზობელ ნახშირბადატომებთან:

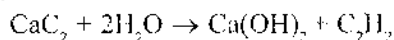


ნატრიუმის აცეტილენიდზე ან ალკილაცეტილენიდზე ბრომ- და იოდალკანების ურთიერთქმედებით ხდება ჯაჭვის დაგრძელება:

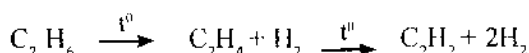
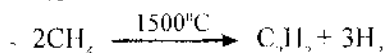


ალკინების ჰომოლოგიურ რიგის ნახშირწყალბადებიდან განსაკუთრებული ადგილი უკავია აცეტილენს, როგორც სამრეწველო მნიშვნელობის ნაერთს. ამიტომ შემუშავებულია ამ აირის სინთეზის რიგი სპეციფიკური მეთოდები:

ა) კალციუმის კარბიდის ჰიდროლიზი:



ბ) მეთანის, ეთანის ან ეთილენის პიროლიზი:



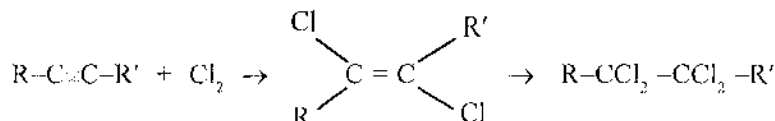
მეთანს ძალიან მოკლე დროის განმავლობაში ახურებენ, რადგან აცეტილენი ამ ტემპერატურაზე იშლება ნახშირბადად და წყალბადად, რის გამოც აუცილებელია პიროლიზის პროდუქტების სწრაფი გაცივება.

ქიმიური თვისებები.

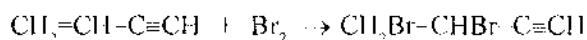
ელექტროფილური მიერთების რეაქციები.

სამმაგი ბმით დაკავშირებულ ნახშირბადატომთა შორის სივრცეში ელექტრონული სიმკვრივე ძალზე გაზრდილია და, აქედან გამომდინარე, ელექტროფილური მიერთების რეაქციებში ალკინების რეაქციისუნარიანობა უფრო მაღალი უნდა იყოს. მიუხედავად ამისა, ხშირ შემთხვევაში, ალკინების რეაქციისუნარიანობა ჩამოუვარდება კიდევ ალკენებისას, რადგან სამმაგი ბმის ელექტრონული სიმკვრივე უფრო კომპაქტურია, ატომბირთვების მიერ π -ბმების ელექტრონები უფრო ძლიერად მიიზიდება და ამ ბმებიდან ელექტრონული წყვილის მოწყვეტა ელექტროფილის მიერ უფრო გაძნელებულია.

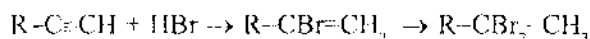
ა) ალკინებთან ეკვიმოლური რაოდენობის ქლორის ან ბრომის მიერთებისას მიიღება ტრანს-1,2-დიჰალოგენალკენი, ძალოგენების ჭარბი რაოდენობის შემთხვევაში კი - ტეტრაჰალოგენალკანი:



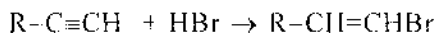
საინტერესოა, რომ მოლეკულაში ერთდროულად ორმაგი და სამმაგი ბმების არსებობისას ძალოგენების მიერთება ჯერ ხდება ორმაგ ბმასთან:



ბ) ალკინების ჰიდროჰალოგენირების რეაქცია ორ სტადიად მიმდინარეობს, ამასთან, რეაქციის მეორე სტადია უფრო ადვილად წარიმართება, ვიდრე პირველი და მთავრდება გემ-დიჰალოგენალკანის (გემ - შემოკლ. გემინალური; ლათ. Gemini - წყვილი, ტყუბი. ორივე ძალოგენატომი ერთ ნახშირბადატომთანაა დაკავშირებული) წარმოქმნით:

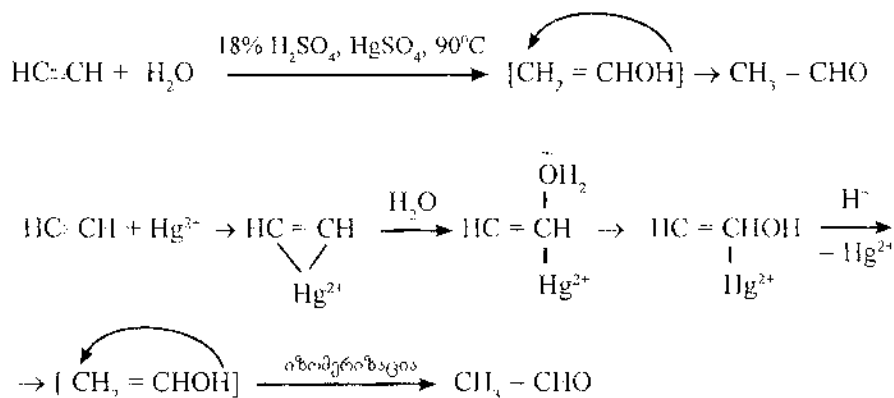


აღსანიშნავია, რომ, ალკენების ანალოგიურად, ალკინების ჰიდრობრომირების რეაქცია პეროქსიდების (რადიკალური რეაქციების ინიციატორი) თანაობისას მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ მიმდინარეობს:

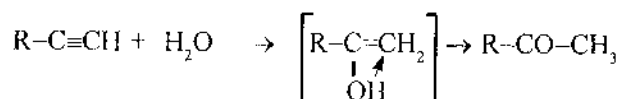


ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციები.

ა) ალკინების ჰიდრატაცია. აცეტილენსა და მის ჰომოლოგებთან წყლის ნუკლეოფილური მიერთების შედეგად წარმოქმნილი ენოლები (არამდგრადი უჯერი სპირტები, რომლებშიც ჰიდროქსილის ჯგუფი მიერთებულია ორმაგი ბმის ნახშირბადატომთან), ელტეაოვის წესის მიხედვით, სწრაფად იზომეროზდება კარბონილურ ნაერთებად. რეაქცია მიმდინარეობს ვერცხლისწყალ(II)-ის მარილებისა და ძლიერი მჟავების თანაობისას:

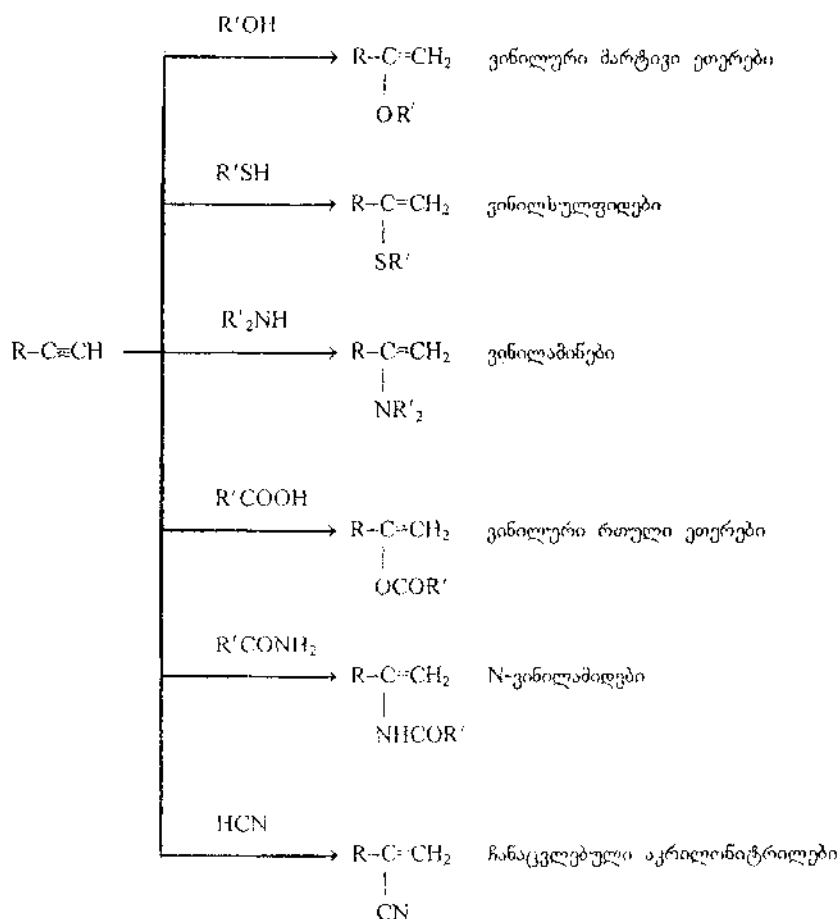


აცეტილენის ჰომოლოგების ჰიდრატაციით კეტონები წარმოიქმნება:



ალკინების ჰიდრატაციის რეაქცია აღმოჩენილ იქნა რუსი ქიმიკოსის მიხეილ კუჩეროვის მიერ და მის სახელს ატარებს.

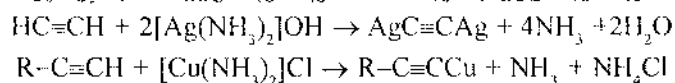
ბ) ნუკლეოფილური მიერთების მექანიზმით მიმდინარეობს ალკინების რეაქციები სპირტებთან, ფენოლებთან, თიოლებთან, მეორეულ ამინებთან, კარბონმჟავებთან და ციანწყალბადმჟავასთან. რადგანაც ამ რეაქციების შედეგად ვინილური ნაწარმები წარმოიქმნება, მათ ვინილირების რეაქციებს უწოდებენ.



ვინილირების რეაქციები Cu^{2+} და Hg^{2+} იონების თანაობისას მიმდინარეობს ალკინების ჰიდრატაციის რეაქციის ანალოგიური მექანიზმით. ამ რეაქციებისათვის ალკინებს დიდი სიჭარბით იღებენ, რათა პროცესები ორმაგი ბმის გაწყვეტით არ წარიმართოს.

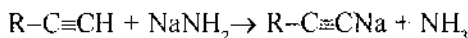
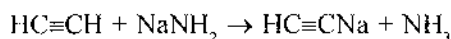
ვინილბუტილეთერის ($CH_2=CH-OC_4H_9$) პოლიმერიზაციის პროდუქტი - პოლივინილბუტილეთერი პრეპარატი ვინილინი (შოსტაკოვსკის ბალზამი) ხელს უწყობს ჭრილობების გასუფთავებას, ქსოვილების რეგენერაციას და გამოიყენება ჭრილობების შეხორცებისათვის და დამწვრობის დროს. ვინილაცეტატი ($CH_2=CH-OCOCH_3$) და აკრილონიტრილი ($CH_2=CH-CN$) გამოიყენება მონომერებად პოლიმერიზაციის რეაქციებში.

მჟავური თვისებები. sp -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში მყოფი ნახშირბადატომის შედარებით მაღალი ელექტროუარყოფითობისა და პროტონის ჩამოცილების შედეგად მიღებული ანიონის საკმაოდ სტაბილურობის გამო ტერმინალური (ნახშირბადული ჯაჭვის ბოლოში სამმაგი ბმის შემცველი) ალკინები ამჟღავნებს სუსტ CH -მჟავურ თვისებებს ძლიერ ფუძეებთან ურთიერთქმედებისას. აცეტილენისა და ტერმინალური ალკინების გატარებისას ვერცხლის ოქსიდის ან სპილენძ(I) ის ქლორიდის ამიაკურ ხსნარში გამოილეკება, შესაბამისად, სპილენძის და ვერცხლის აცეტილენიდები ან ალკილაცეტილენიდები:

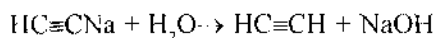


სპილენძის და, განსაკუთრებით, ვერცხლის აცეტილენიდი ძლიერ ფეთქებადი ნივთიერებაა.

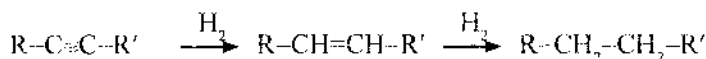
ანალოგიური პროდუქტები წარმოიქმნება აღნიშნული ალკინების ურთიერთქმედებით თხევად ამიაკში გახსნილ ნატრიუმის ამიდთან:



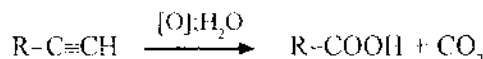
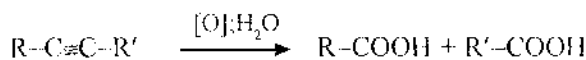
ნატრიუმის აცეტილენიდი, როგორც სუსტი მჟავისა და ძლიერი ფუძის მარილი ადვილად ჰიდროლიზდება:



ჟანგვა-აღდგენის რეაქციები. ალკინების აღდგენა ხორციელდება კატალიზატორების (Ni, Pt) თანაობისას. ჰიდრირების პროცესი ორ სტადიად მიმდინარეობს: ჯერ წარმოიქმნება ალკენები, ხოლო შემდეგ – ალკანები. ამასთან, პირველი სტადია უფრო სწრაფად ხორციელდება, ვიდრე მეორე:



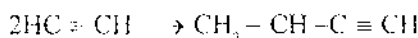
ალკინების ჟანგვა შეიძლება ჩატარდეს სხვადასხვა მჟანგავების გამოყენებით, განსხვავებულ არეებში. ძლიერი მჟანგავების (კალიუმის ბიქრომატი მჟავა არეში, ოზონი) მოქმედებით ხდება $\text{C}\equiv\text{C}$ ბმის გახლეჩა და კარბონმჟავების წარმოქმნა. ტერმინალური ალკინების შემთხვევაში ჟანგვის ერთ-ერთი პროდუქტი ნახშირბადის დიოქსიდია:



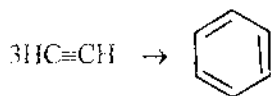
კალიუმის პერმანგანატის ხსნარის გაუფერულება მასში ალკინების გატარებისას შეიძლება გამოყენებულ იქნას თვისებით რეაქციად უჯერ ბმაზე.

დიმერიზაცია და ციკლოლიზომერიზაცია. კატალიზატორების თანაობისას ალკინები წარმოქმნის დიმერებს, ციკლურ ტრიმერებსა და ტეტრამერებს, ზაზოვანი აღნაგობის პოლიმერებს. კატალიზატორები ააქტიურებს სამსაგ ბმას და ხელს უწყობს მათ სივრცით ორიენტირებას ციკლიზაციის რეაქციების დროს.

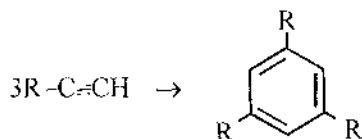
სპილენძ(II)-ისა და ამონიუმის ქლორიდების თანაობისას აცეტილენის დიმერიზაციით მიიღება ვინილაცეტილენი:



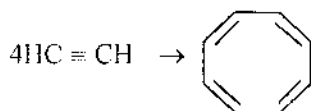
აცეტილენის გატარებისას გააქტივებულ ნახშირზე 650°C ტემპერატურაზე წარმოიქმნება ბენზოლი:



აცეტილენის ჰომოლოგების ციკლოტრიმერიზაცია გაცილებით უკეთ მიმდინარეობს ლითონორგანული კატალიზატორების (ქრომის, ნიკელისა და კობალტის ნაერთები) თანაობისას:



აცეტილენის ტეტრამერიზაციით (კატალიზატორი $\text{Ni}(\text{CN})_2$) ციკლოქტატეტრაენი წარმოიქმნება:



ცალკეული წარმომადგენლები. ალკინების ჰომოლოგიური რიგის ყველაზე უფრო მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია აცეტილენი. იგი გამოიყენება ძმარმჟავას, ძმრის ანჰიდრიდის, ეთანალის, ეთილაცეტატის,

ქლორვინილის, ვინილაცეტატის, ვინილაცეტილენის, ქლოროპრენის და სხვა მრავალი პროდუქტის მისაღებად. კარბიდიდან მიღებულ აცეტილენს არასასიამოვნო სუნი აქვს, რადგან მინარევების სახით შეიცავს აზიას, ფოსფინს, არსინს, ვინილაცეტილენს, დიაცეტილენს და სხვა ნაერთებს. აცეტილენი შეიძლება აყვებოდა დაიშალოს ელექტრული ნაპერწკლით ინიცირებისას, ან მაღალი წნევის პირობებში, რის გამოც წნევის ქვეშ მუშაობისას დიდი სიფრთხილეა საჭირო. აცეტილენი გამოიყენება, აგრეთვე, ლითონთა შედუღებისას. აცეტილენისა და ჟანგბადის სანთურის ალის ტემპერატურა 3000°C -ს აღემატება, რაც განპირობებულია არა იმდენად აცეტილენის წვის სითბოთი, რამდენადაც რეაქციის დიდი სიჩქარით. სანთურის ალის მაქსიმალური ტემპერატურის არეში აცეტილენის წვის პროდუქტებია CO და H_2 .

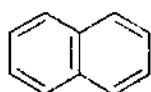
4.4. არომატული ნახშირწყალბადები (არენები)

არენები ციკლური ნახშირწყალბადებია, რომლებსაც აერთიანებს აღნაგობისა და ქიმიური თვისებების საერთო ნიშნების განმსაზღვრელი არომატულობის ცნება. არომატულობის კონცეფცია ადრე იყო განხილული (იხ. 2.1). თავდაპირველად აღმოჩენილ ნაერთებს, რომელთა გამოყოფა მოხერხდა არომატული ბალზამებიდან და ბუნებრივი წარმოშობის სხვა სურნელოვანი ნივთიერებებიდან, სასიამოვნო სუნი გააჩნდა. ამჟამად ცნობილია მრავალი არენი, რომელთაც არასასიამოვნო სუნი აქვთ, მაგრამ მათ ისტორიულად შექმნილი სახელწოდება დღემდე შემორჩათ.

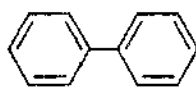
მოლეკულაში ბენზოლის ბირთვის რიცხვის მიხედვით განასხვავებენ მონო- და მრავალბირთვიან არენებს. ამასთან, მრავალბირთვიან არენებში ბენზოლის ბირთვები შეიძლება იყოს კონდენსირებული (ნაფთალინი) ან იზოლირებული (ბიფენილი, დიფენილმეთანი).



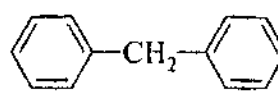
ბენზოლი



ნაფთალინი



ბიფენილი



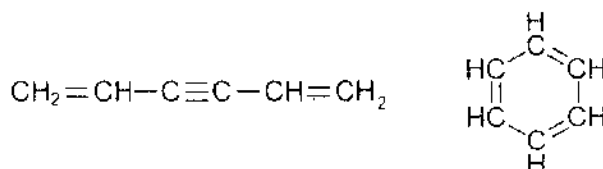
დიფენილმეთანი

4.4.1. მონოციკლური არენები

უმარტივეს მონოციკლურ არენებს მიეკუთვნება ბენზოლი და მისი პომოლოგები. ბენზოლის პომოლოგიური რიგის წევრთა ზოგადი ფორმულაა $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

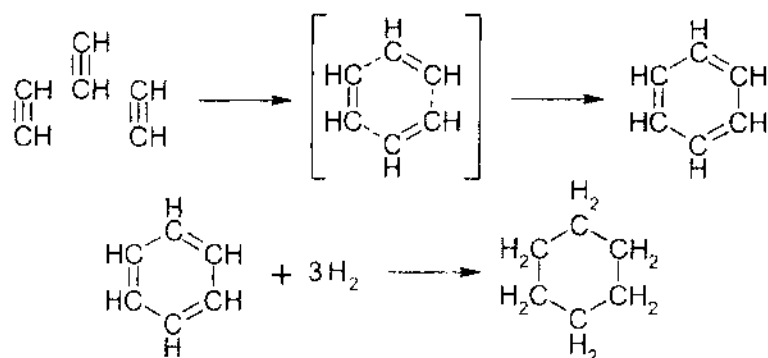
ბენზოლის აღნაგობა. ბენზოლის მოლეკულის შედგენილობა გამოისახება ფორმულით C_6H_6 , რაც, ერთი შეხედვით, მის უჯვრობაზე მიგვითითებს. მაგრამ ირკვევა, რომ ბენზოლი არ აუფერულებს ბრომიან წყალს და კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს, ე.ი. ადვილად არ შედის უჯერი ნახშირწყალბადებისათვის დამახასიათებელ მიერთებისა და ჟანგვის რეაქციებში.

ბენზოლი შეიძლება მივიღოთ აცეტილენიდან. ამ ნაერთების მოლეკულური ფორმულების შედარებიდან ჩანს, რომ ხორციელდება აცეტილენის ტრიმერიზაციის რეაქცია. ამასთან, მიღებულ პროდუქტს შეიძლება გააჩნდეს როგორც ღია ჯაჭვური, ისე ციკლური აღნაგობა:



დადგინდა, რომ ერთი მოლი ბენზოლი იერთებს არა ოთხ მოლ (ამდენი წყალბადია საჭირო დივინილაცეტილენის კექსანამდე სრული ჰიდრირებისათვის), არამედ სამ მოლ წყალბადს და წარმოქმნის ციკლოჰექსანს, რომლის მიღება შეიძლება აიხსნას მხოლოდ ბენზოლის ციკლური აღნაგობით.

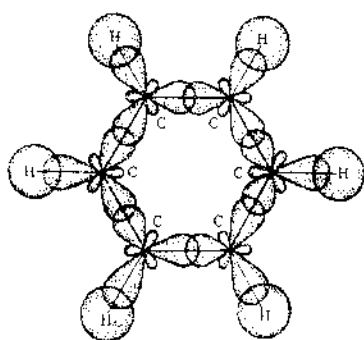
ბენზოლის მიღებისა და მისი ჰიდრირების რეაქციათა განტოლებები შეიძლება ასე გამოსახოს:



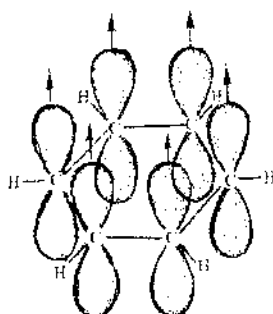
აღნიშნულ რეაქციათა საფუძველზე შეგვიძლია გავაკეთოთ დასკვნა ბენზოლის ციკლური აღნაგობის შესახებ.

ბენზოლის ზემოთმოყვანილი ფორმულა პირველად მოწოდებულ იქნა ფ.კეკულეს მიერ და იგი დღემდე გამოიყენება, მიუხედავად იმისა, რომ რეალურად არ ასახავს ამ ნაერთის თვისებებს.

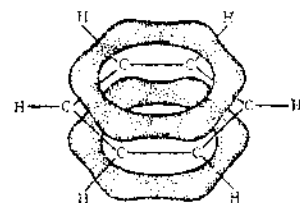
რენტგენოსტრუქტურული და სპექტრალური ანალიზის გამოყენებით დადგინდა, რომ ბენზოლის მოლეკულას წესიერი ექვსკუთხედის ფორმა აქვს. ყველა ატომი (ექვსი ნახშირბადი და ექვსი წყალბადი) ერთ სიბრტყეშია მოთავსებული, ექვსივე C-C ბმის სიგრძე ერთნაირია და 0,140 ნმ-ის ტოლია, ხოლო ბმებს შორის ყველა კუთხე 120°-ია. ელექტრონული თეორიით ბენზოლის მოლეკულის აღნაგობა შეიძლება ასე აიხსნას: მასში ნახშირბადატომთა ვალენტური ორბიტალები sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია. თითოეული ნახშირბადის ატომი სამ (ორ C-C და ერთ C-H) σ -ბმას ამყარებს ამ ორბიტალებით და ყველა ბმა ერთ სიბრტყეშია მოთავსებული (სურ. 4.9). ექვსივე ნახშირბადატომის მეოთხე არაჰიბრიდული p-ორბიტალი, რომელთა დერძები ერთმანეთის პარალელურია, ორიენტირებულია σ -ბმების სიბრტყის პერპენდიკულარულად (სურ. 4.10) თითოეული p-ორბიტალი ერთნაირად გადაიფარება ორივე მეზობელი ნახშირბადატომის ასეთივე ორბიტალებით სიბრტყის ზედა და ქვედა მხარეს და წარმოიქმნება არა სამი ცალკეული π -ბმა (როგორც ეს კეკულეს მიერ მოწოდებული ფორმულიდან ჩანს), არამედ ექვსი ელექტრონისაგან შემდგარი ერთიანი დელიკალიზებული π -ელექტრონული სისტემა, ე.წ. π -ელექტრონული სექსტეტი, რომელიც საერთოა ნახშირბადის ყველა ატომისათვის (სურ. 4.11)



სურ. 4.9. σ -ბმების წარმოქმნა



სურ. 4.10. p-ორბიტალები ბენზოლის მოლეკულაში



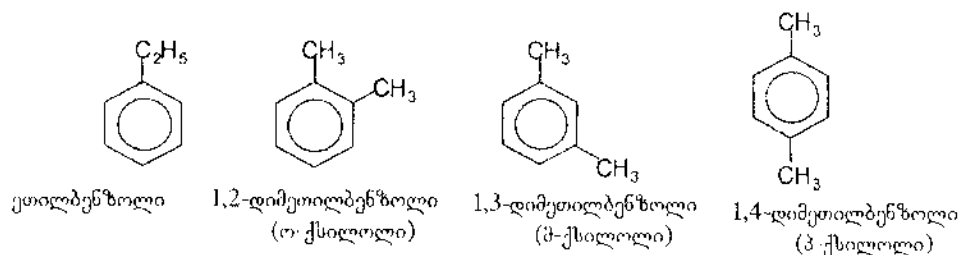
სურ. 4.11. σ - და π -ბმები ბენზოლის მოლეკულაში

საერთო ელექტრონული ღრუბელი, რომელიც მოთავსებულია σ -ბმების სიბრტყის ორივე მხარეს, იწვევს ნახშირბადატომებს შორის მანძილის შემცირებას. ეს მანძილები ერთნაირია და 0,140 ნმ-ს შეადგენს (ერთმაგი და ორმაგი ბმების შემთხვევაში ნახშირბადატომებს შორის მანძილები, შესაბამისად, უნდა ყოფილიყო 0,154 ნმ და 0,134 ნმ). ე.ი. ბენზოლის მოლეკულაში არაა მარტივი და ორმაგი ბმები, ყველა ბმა ნახშირბადის ატომებს შორის ერთმანეთის ტოლფასია, რაც არომატული ბირთვის სპეციფიკურ თვისებებს განაპირობებს. ყველაზე უფრო ზუსტად ბენზოლის თვისებებს ასახავს ფორმულა, სადაც წესიერ ექვსკუთხედში ჩახაზულია წრეხაზი (რაც ელექტრონული სიმკვრივის თანაბარ განაწილებაზე მიგვითითებს), თუმცა დღესაც ხშირად იხმარება კეკულეს ფორმულა, რადგან იგი მოსახერხებელია რეაქციათა მექანიზმების ახსნის დროს.

ზოგადად, არომატულია ნებისმიერი ნაერთი, თუ მას აქვს ბრტყელი, ჩაკეტილი ციკლი და $4n+2$ (n -ციკლების რაოდენობა) ელექტრონის შემცველი შეუღლებული π -ელექტრონული სისტემა, რომელიც მოიცავს ციკლის ყველა ატომს.

იზომერია და ნომენკლატურა. არენების ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრია ბენზოლი – C_6H_6 . მის მოლეკულაში წყალბადის ატომების რადიკალებით ჩანაცვლებისას მიიღება ჰომოლოგიური რიგის სხვა წევრები – მეთილბენზოლი $C_6H_5-CH_3$, ეთილბენზოლი $C_6H_5-C_2H_5$ და ა.შ.

არენების იზომერია განპირობებულია ჩანაცვლებული ჯგუფების რიცხვით, მდებარეობითა და აღნაგობით. რადგან ბენზოლის მოლეკულაში ყველა ნახშირბადატომი ტოლფასია, მის პირველ ჰომოლოგს – მეთილბენზოლს ანუ ტოლუოლს იზომერი არ გააჩნია. შემდეგი ჰომოლოგი კი შეიძლება ოთხი იზომერის სახით არსებობდეს:



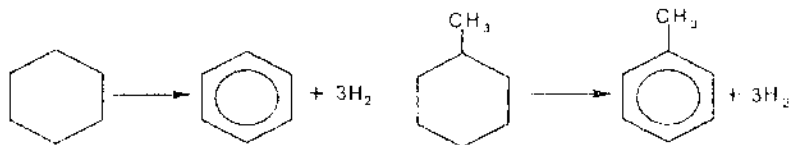
პრეფიქსები ორთო- (შემოკლებით *ო-*), მეტა- (*მ-*) და პარა- (*პ-*) გამოიყენება ბენზოლის ბირთვში ჩანაცვლებული ჯგუფების ურთიერთმდებარეობას აღნიშვნისათვის ნებისმიერი ჩანაცვლებლების შემთხვევაში.

არენების მოლეკულებიდან წყალბადატომის მოწვევების შედეგად წარმოიქმნება არომატული რადიკალები. მაგალითად, ბენზოლის რადიკალს ($C_6H_5\cdot$) ფენილი ეწოდება, ტოლუოლის რადიკალს ($C_6H_5-CH_2\cdot$) კი – ბენზილი.

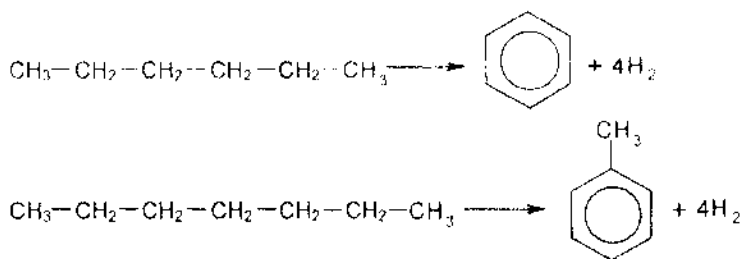
მიღების მეთოდები. ბენზოლისა და მისი ჰომოლოგების მიღება შეიძლება:

ბუნებრივი წყაროებიდან. ბენზოლსა და მის ჰომოლოგებს დიდი რაოდენობით ღებულობენ ნავთობიდან და ქვანახშირის ფისიდან. ეს უკანასკნელი წარმოიქმნება ქვანახშირის მშრალი გამოხდით.

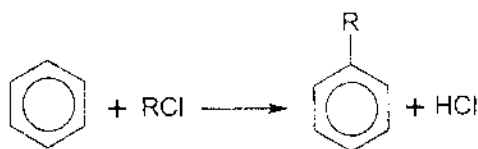
დეჰიდრირებით. ბენზოლი და ტოლუოლი შეიძლება მივიღოთ ციკლოჰექსანისა და მეთილციკლოჰექსანის დეჰიდრირებით მაღალ ტემპერატურაზე, კატალიზატორის (Pt, Pd) თანაობისას:



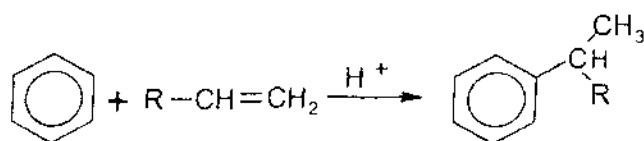
დეჰიდროციკლიზაციით. თუ კატალიზატორად Cr_2O_3 -ს გამოვიყენებთ $450-500^\circ C$ ტემპერატურაზე იგივე ნაერთების მიღება შეიძლება ნ-ჰექსანისა და ნ-ჰექტანის ერთდროული დეჰიდრირებითა და ციკლიზაციით (დეჰიდროციკლიზაცია):



ალკილირებით. კატალიზატორის ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$) თანაობისას ბენზოლი ადვილად რეაგირებს პალოგენალკანებთან ალკილჩანაცვლებული ბენზოლის წარმოქმნით (ფრიდელ-კრაფტსის რეაქცია):



ბენზოლის ალკილირებისათვის შეიძლება ალკენის გამოყენებაც (მჟავების თანაობისას):



ციკლოტრიმერიზაცია. ბენზოლისა და მისი ჰომოლოგების მიღება შეიძლება, აგრეთვე, ალკინებიდან (იხ. 4.3.3)

ფიზიკური თვისებები. ბენზოლი უფერო, აქროლადი, თავისებური სუნის მქონე სითხეა, წყალში არ იხსნება. იწვის ძლიერ ჭკარტლიანი ალით. როგორც თხევადი ბენზოლი, ისე მისი ორთქლი, მომწამლაია. ჩვეულებრივ პირობებში არომატული ნახშირწყალბადების უმეტესობა ასევე უფერო, დამახასიათებელი სუნის მქონე, წყალში უხსნადი სითხეებია.

ქიმიური თვისებები. არენები ქიმიური თვისებებით განსხვავდება ნაჯერი და უჯერი ნახშირწყალბადებისაგან.

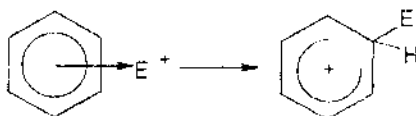
ბენზოლი, მოლეკულური ფორმულის მიხედვით, ძლიერ უჯერი ნაერთია, რასაც მისი ქიმიური თვისებები არ აღასტურებს. პირიქით, ბენზოლისათვის უფრო დამახასიათებელია ჩანაცვლების რეაქციები და ჩვეულებრივ პირობებში იგი არ შედის უჯერი ნახშირწყალბადებისათვის დამახასიათებელ რეაქციებში (არ აუფერულებს ბრომიან წყალს და კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს).

ჩანაცვლების რეაქციები არენებში უფრო ადვილად ხორციელდება, ვიდრე ალკანებში. ამასთან, ალკანებისაგან განსხვავებით, რადიკალური მექანიზმის (S_R) ნაცვლად არომატულ ბირთვში აღნიშნული რეაქციები ელექტროფილური მექანიზმით (S_E) მიმდინარეობს.

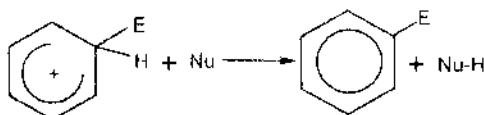
ელექტროფილური ჩანაცვლება იწყება ე.წ. π -კომპლექსის წარმოქმნით, რომელშიც ელექტროფილური ნაწილაკი უკავშირდება ერთიან π -ელექტრონულ სისტემას. ამ კომპლექსის წარმოქმნა შეიძლება განვიხილოთ როგორც ელექტროფილურ ნაწილაკსა და ბენზოლის ბირთვის π -ელექტრონულ სექსტეტს შორის სუსტი ელექტროსტატიკური მიზიდულობის შედეგი:



ამის შემდეგ ელექტროფილური რეაგენტი “მოგლეჯს” π -ელექტრონული სექსტეტიდან ორ ელექტრონს, მათ ხარჯზე წარმოქმნის σ -ბმას ბენზოლის ბირთვის ერთ-ერთ ნახშირბადატომთან და π -კომპლექსი ე.წ. σ -კომპლექსში გადადის. დარჩენილი ოთხი ელექტრონი დელოკალიზებულია ხუთ ნახშირბადატომს შორის, რის გამოც ბირთვში ჩნდება ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი:

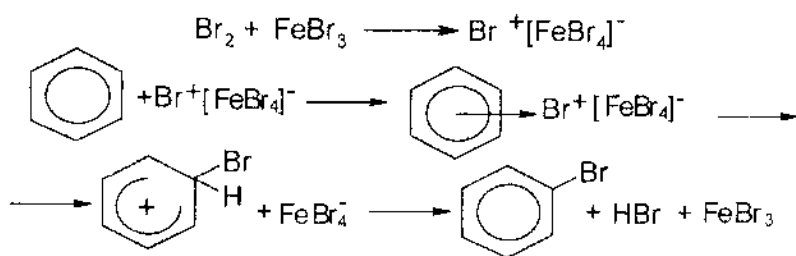


განხილული პროცესის საწყისი სტადიები (π - და σ -კომპლექსების წარმოქმნა) ალკენების ელექტროფილური მიერთების რეაქციის ანალოგიურია. დასკვნით სტადიაზე, ანიონის მიერთების ნაცვლად (როგორც ეს ხდებოდა ალკენების შემთხვევაში), არენებში ხორციელდება $\text{C}-\text{H}$ ბმის პეტეროლიზური გაწყვეტა, პროტონის მოხლეჩა და სტაბილური არომატული სისტემის აღდგენა:

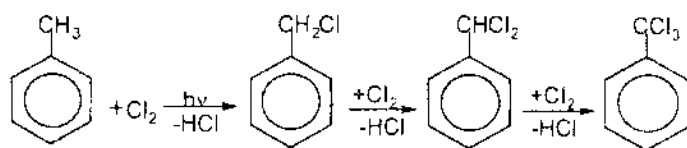


ნებისმიერი ჩანაცვლების რეაქცია არომატულ ბირთვში ზემოაღნიშნული მექანიზმით მიმდინარეობს.

ჰალოგენირება. ჩვეულებრივ პირობებში ბენზოლი არ რეაგირებს ბრომთან და ქლორთან. რეაქცია მიმდინარეობს მხოლოდ კატალიზატორების – ლუისის მჟავების (უფრო ხშირად, რკინისა და ალუმინის ჰალოგენიდების) თანაობისას. მაგალითად, FeBr_3 -ის თანაობისას ბენზოლი ურთიერთქმედებს ბრომთან ბრომბენზოლის წარმოქმნით. კატალიზატორი ხელს უწყობს ბრომის მოლეკულის პოლარიზებას და ელექტროფილური ნაწილაკის (Br^+) წარმოქმნას, რის შედეგადაც ბრომირება ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმით ხორციელდება:



ბენზოლის ჰომოლოგების მოლეკულებში ჰალოგენირება შეიძლება ორი გზით წარიმართოს. კატალიზატორის თანაობისას ჩანაცვლება ხდება არომატულ ბირთვში ზემოაღნიშნული (S_E) მექანიზმით (ალკალის ჯგუფის +I-ეფექტის გამო რეაქცია გაცილებით ადვილად ხორციელდება), ხოლო თუ ჰალოგენირება სინათლეზე მიმდინარეობს, მაშინ ჩანაცვლება ხდება გვერდით ჯაჭვში რადიკალური (S_R) მექანიზმით:

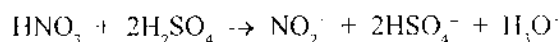
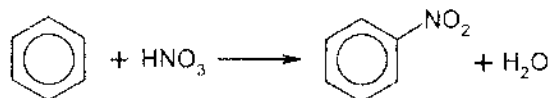


არენების რეაქცია ფთორთან ძალზე მძაფრად მიმდინარეობს და ოთახის ტემპერატურაზეც კი ხდება სუბსტრატის მოლეკულის დესტრუქცია. ამიტომ პირდაპირი ფთორირება შეიძლება განხორციელდეს მხოლოდ დაბალ (-70°C) ტემპერატურაზე.

იოდთან რეაქცია ძალზე ინერტულად მიმდინარეობს. იოდი უშუალოდ რეაგირებს მხოლოდ ელექტრონდონორული ჩამნაცვლების შემცველ არენებთან.

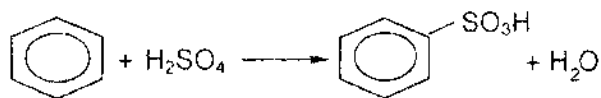
ნიტრირება. ბენზოლზე კონცენტრირებული აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევის (მანიტრირებელი ნარევი) მოქმედებით, შეთბობის პირობებში, წარმოიქმნება მწარე სუშის სუნის მქონე, მოყვითალო ფერის წყალში უხსნადი სითხე – ნიტრობენზოლი.

ამ რეაქციაში ელექტროფილური ნაწილაკი ნიტრონიუმის კატიონია (NO_2^+), რომელიც მანიტრირებელ ნარევეში შემაგალი მჟავების ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება:

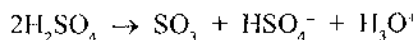


ამ შემთხვევაში გოგირდმჟავა ასრულებს როგორც კატალიზატორის, ისე წყალწაშრთმევი ნივთიერების როლს.

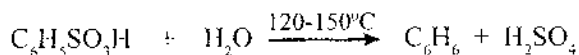
სულფირება. ბენზოლზე კონცენტრირებული გოგირდმჟავას ან ოლეუმის მოქმედებით მიიღება ბენზოლს-სულფომჟავა:



მასულფირებელი აგენტი გოგირდ(VI)-ის ოქსიდია, რომელიც წარმოიქმნება წონასწორული რეაქციით:



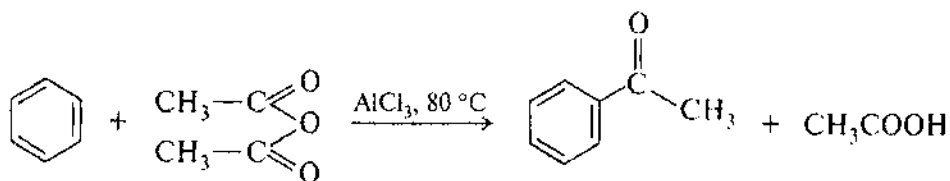
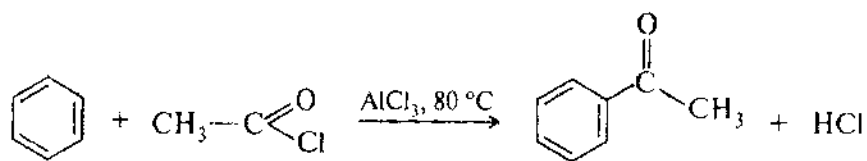
მიღებულ ბენზოლს-სულფომჟავაზე გადახურებული წყლის ორთქლის მოქმედებით ხდება დესულფირება:



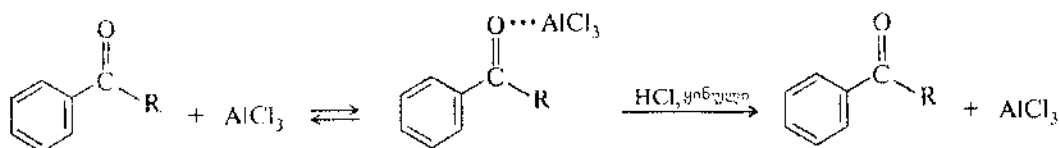
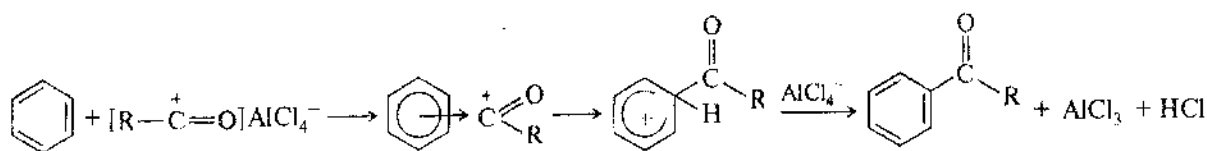
სულფირების რეაქციის შექცევადობას იყენებენ არომატულ ბირთვის რომელიმე მდგომარეობის “დასაცავად”.

ალკილირება. ეს რეაქცია ელექტროფილური ჩანაცვლების მექანიზმით მიმდინარეობს (იხ. ფრიდელ-კრაფტსის რეაქცია).

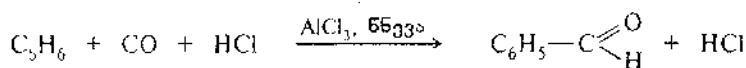
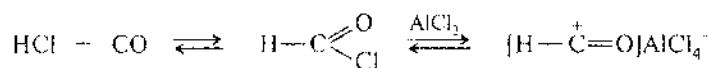
აცილირება. აცილირება ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ხერხია არომატული კეტონების მისაღებად. მააცილირებელ აგენტებად იყენებენ აცილქლორიდებს (RCOCl) ან კარბონშეჯავათა ანჰიდრიდებს $(\text{RCO})_2\text{O}$:



აცილირება ფრიდელ-კრაფტსის მიხედვით ხორციელდება ელექტროფილური ჩანაცვლების ზოგადი მექანიზმით, კატალიზატორების (ლუისის მჟავების თანაობისას):

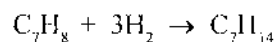
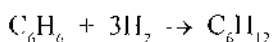


ფორმილირების რეაქცია. არომატულ ბირთვში შეიძლება აღდგომის ჯგუფის შეყვანა. ფორმილირება ვატერმან-კოხის მიხედვით ხორციელდება ნახშირბად(II)-ის ოქსიდითა და ქლორწყალბადით ალუმინის ქლორიდის თანაობისას. ამ დროს ნახშირბად(II)-ის ოქსიდისა და ქლორწყალბადის ურთიერთქმედებით წარმოიქმნება ფორმილქლორიდი, რომლიდანაც ალუმინის ქლორიდთან კომპლექსში ხდება ელექტროფილის გენერირება:

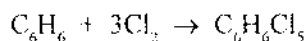


მიერთების რეაქციები. ეს რეაქციები არომატულ ბირთვში საკმაოდ ძნელად მიმდინარეობს. მათი წარმართვისათვის აუცილებელია მაღალი წნევა, ტემპერატურა, კატალიზატორის შერჩევა, დასხივება და სხვ.

ნიკელის ან პლატინის კატალიზატორის გამოყენებით ბენზოლი (ტოლუოლი) გახურებისას ურთიერთქმედებს წყალბადთან ციკლოჰექსანის (მეთილციკლოჰექსანის) წარმოქმნით:

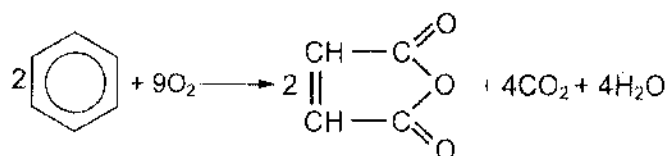


ულტრაიისფერი სხივებით დასხივებისას ბენზოლი იერთებს ქლორს და წარმოქმნის ჰექსაქლორციკლოჰექსანს ანუ ჰექსაქლორანს:

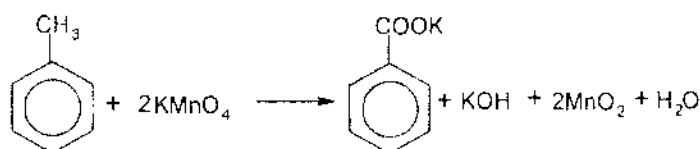


ჰექსაქლორანს იყენებენ სოფლის მეურნეობაში მავნებლების წინააღმდეგ საბრძოლველად.

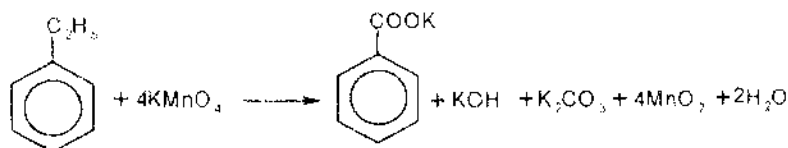
ჟანგვის რეაქციები. ჩვეულებრივ პირობებში ბენზოლი მდგრადია ჟანგავების მიმართ. მისი ორთქლი ჰაერის ჟანგბადით იჟანგება მხოლოდ ძლიერი გახურების (420°C) პირობებში, კატალიზატორის (V_2O_5) თანაობისას უმარტივესი უჯერი ორფუძიანი კარბონმაჟავა – მალეინმაჟავა ანჰიდრიდის წარმოქმნით:



ბენზოლის ჰომოლოგები აღკანებზე უფრო ადვილად იჟანგება. ამასთან, აღნიშნული პროცესი ბენზოლის ბირთვთან დაკავშირებულ რადიკალთან ხორციელდება. ამის მიზეზი მოლეკულაში ატომთა ურთიერთგავლენაა. მაგალითისათვის განვიხილოთ ტოლუოლის მოლეკულა. იგი, ერთის მხრივ, შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ როგორც ფენილის რადიკალით ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot$) ჩანაცვლებული მეთანის მოლეკულა, მეორეს მხრივ კი, როგორც მეთილის რადიკალით ჩანაცვლებული ბენზოლის მოლეკულა. როგორც ცნობილია, მეთანი ჟანგავების მოქმედების მიმართ მეტად მდგრადია. თუ ტოლუოლს კალიუმის პერმანგანატის ხსნარს დავუმატებთ და ნარევს გავაცხელებთ, ხსნარის იისფერი შეფერვა თანდათან გაქრება და მანგანუმის დიოქსიდი გამოილექება. ჟანგვის პროდუქტი უმარტივესი არომატული კარბონმაჟავა – ბენზომაჟავაა, რომელიც რეაქციის შედეგად კალიუმის მარილის სახით წარმოიქმნება. მანგანუმის დიოქსიდის მოცილების შემდეგ დარჩენილი ხსნარის მარილმაჟავათი შემჟავებით თავისუფალი ბენზომაჟავა ილექება:



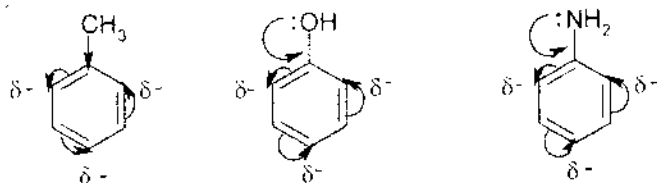
ანალოგიურად მიმდინარეობს ბენზოლის სხვა ერთნაჩევლებული ჰომოლოგების ჟანგვის რეაქციები. ამასთან, ამ შემთხვევაშიც იჟანგება უშუალოდ ბენზოლის ბირთვთან დაკავშირებული ნახშირბადის ატომი:



რამდენიმე რადიკალის შემცველი ბენზოლის ჰომოლოგის ჟანგვისას მიიღება მრავალფუძიანი არომატული კარბონმაჟავები. მაგალითად, პარა-ქსილოლის ჟანგვისას მიიღება არომატული დიკარბონმაჟავა – ტერეფთალმაჟავა.

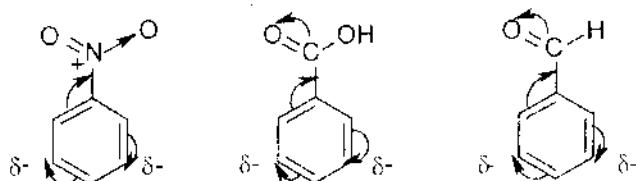
ბენზოლის ბირთვში ჩანაცვლების (ორიენტაციის) წესი. ბენზოლის ბირთვში ჩანაცვლების რეაქციების შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ თუ ბირთვში უკვე არსებობს რომელიმე ჩანაცვლებული ჯგუფი, მაშინ ახალი ჯგუფის ჩანაცვლების ადგილი დამოკიდებულია ორ ფაქტორზე: არსებული ჩანაცვლებული ჯგუფისა და შემტვეი რეაგენტის ელექტროფილურ ან ნუკლეოფილურ ბუნებაზე. ახალი ჯგუფის ჩანაცვლებისას ბირთვში უკვე არსებული ჩანაცვლებული ახდენს მაორიენტირებელ გავლენას და მიმართავს მას მკაცრად განსაზღვრული ადგილისაკენ. მაორიენტირებელი გავლენის მიხედვით ჩანაცვლებლები ორ ჯგუფად იყოფა. I რიგის ჩანაცვლებლები ახდენს ახალი ჩანაცვლებლის ორიენტაციას ორთო- და პარა- მდგომარეობისაკენ, ხოლო II რიგის ჩანაცვლებლები – მეტა-მდგომარეობისაკენ.

თავისი ბუნებით I რიგის ჩანაცვლებლები ელექტრონდონორებია, რის გამოც ისინი ზრდიან ბენზოლის ბირთვში ელექტრონულ სიმკვრივეს. შედეგად, ამ უკანასკნელის თანაბარი განაწილება ირღვევა და, როგორც ქვემოთ მოყვანილი სქემებიდან ჩანს, ელექტრონული სიმკვრივე ორთო- და პარა- მდგომარეობაში მატულობს (სტატიკური ფაქტორი):



რადგან არომატულ ბირთვში ჩანაცვლება მიმდინარეობს ელექტროფილური შეტევის, ცხადია ელექტროფილური ნაწილაკის ჩანაცვლება მოხდება ორთო- ან პარა- მდგომარეობაში. I რიგის ჩანაცვლებებს მიეკუთვნება: ალკილის ჯგუფები ($-CH_3$, $-C_2H_5$ და ა.შ.), $-OH$, $-NH_2$, ჰალოგენები და სხვ.

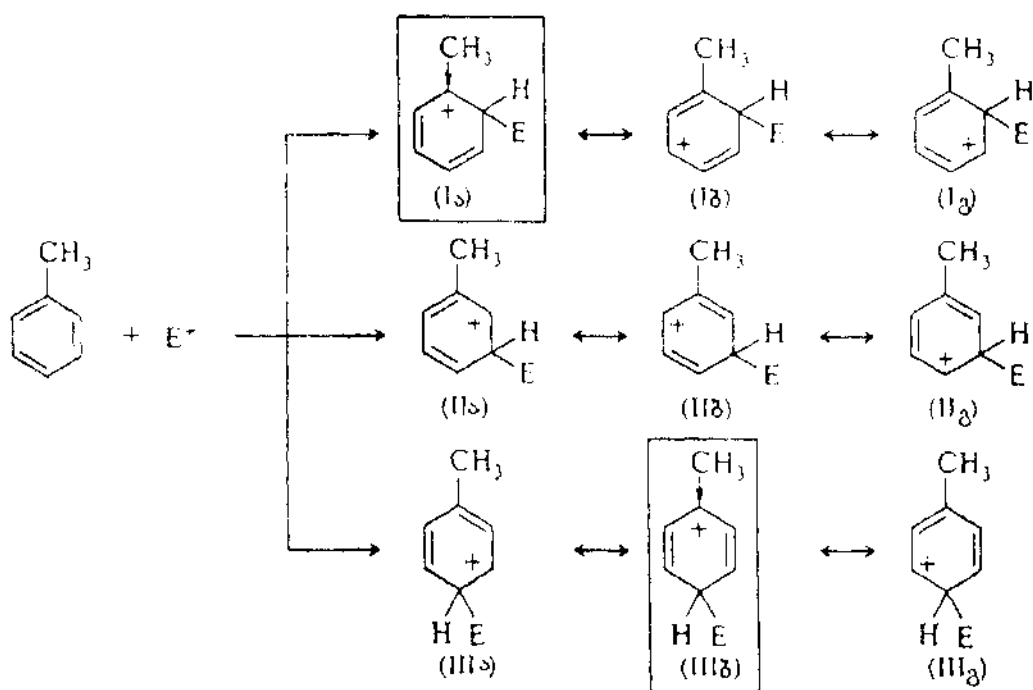
II რიგის ჩანაცვლებები ($-NO_2$, $-COOH$, $-CHO$ და ა.შ.) ელექტრონაქცეპტორებია. ისინი თავისკენ გადაწევენ ელექტრონულ სიმკვრივეს, რის გამოც ეს უკანასკნელი არომატულ ბირთვში, განსაკუთრებით კი ორთო- და პარა- მდგომარეობაში, რამდენადმე მცირდება:



აქედან გამომდინარე, ელექტროფილური ნაწილაკის შეტევა შედარებით გაძნელებულია, ხოლო ჩანაცვლება განხორციელდება II რიგის ჩანაცვლებლის მიმართ მეტა-მდგომარეობაში.

დინამიკურ ფაქტორს ანუ ჩანაცვლებლის მასტაბილიზირებელ ან მადესტაბილიზირებელ გავლენას რეაქციის მიმდინარეობისას წარმოქმნილ σ -კომპლექსზე დიდი მნიშვნელობა აქვს. ელექტრონაქცეპტორული ჩანაცვლებები ახდენს σ -კომპლექსის დესტაბილიზირებას და ზრდის იმ სტადიის აქტივაციის ენერგიას, რომლითაც ხორციელდება ამ კომპლექსის მიღება; ელექტრონაქცეპტორული ჩანაცვლებები კი პირიქით მოქმედებს.

ტოლუოლის მაგალითზე განვიხილოთ σ -კომპლექსის ზღვრული სტრუქტურები, რომლებსაც შეაქვს წვლილი მის სტაბილიზირებაში. ელექტროფილის (E^+) ტოლუოლთან ურთიერთქმედებისას ორთო- და პარა-მდგომარეობაში შეტევა იწვევს ინტერმედიატის უფრო მეტ სტაბილიზაციას. (Iა) და (IIIბ) სტრუქტურებში, დონორული მეთილის ჯგუფიდან ელექტრონული სიმკვრივის გადანაცვლების გამო, დადებითი მუხტი მნიშვნელოვანი ხარისხით კომპენსირდება. მეტა-მდგომარეობაში შეტევისას კი ასეთი კომპენსაცია არ ხდება:



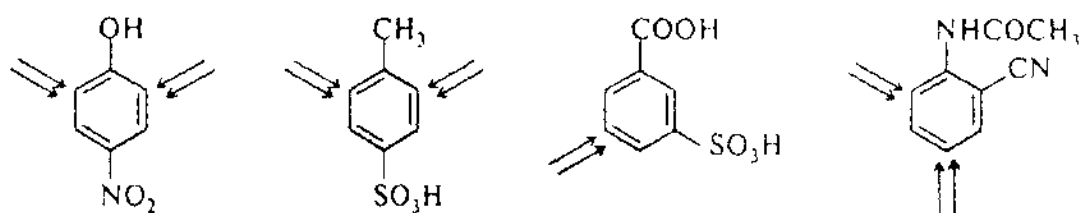
ორიენტაციის წესის დახმარებით შესაძლებელია საჭირო იზომერების მიღება. მაგალითად, ორთო- და პარა-ქლორნიტრობენზოლები წარმოიქმნება ქლორბენზოლის (ქლორი I რიგის ჩანაცვლებელია) ნიტრირებით, მაშინ როცა მეტა-ქლორნიტრობენზოლის მისაღებად საჭიროა ნიტრობენზოლის (ნიტროჯგუფი II რიგის ჩანაცვლებელია) ქლორირება.

ორიენტაციის წესი საშუალებას გვაძლევს ვიწინასწარმეტყველოთ რეაქციის უპირატესი მიმართულება და ამა თუ იმ იზომერის სიჭარბე პროდუქტთა ნარევეში. თუმცა, უნდა გვახსოვდეს, რომ ორიენტაციის წესი თითქმის არასდროს არ სრულდება აბსოლუტურად. უმრავლეს რეაქციათა პროდუქტებში ერთდროულად გვხვდება ორთო-, მეტა- და პარა-იზომერები. I რიგის ჩანაცვლებლის შემცველი არენების მონაწილეობით

მიმდინარე რეაქციათა პროდუქტებში უნდა ყოფილიყო 66,67% ორთო- (ორი ორთო-მდგომარეობა) და 33,33% პარა-იზომერი. რეალურად, უფრო ხშირად მიიღება პარა- და არა ორთო-ჩანაცვლების პროდუქტი. ამის ძირითადი მიზეზი სტერიული ფაქტორია. მოცულობითი ჩანაცვლებელი ამხელებს შეტევას ორთო-მდგომარეობაში.

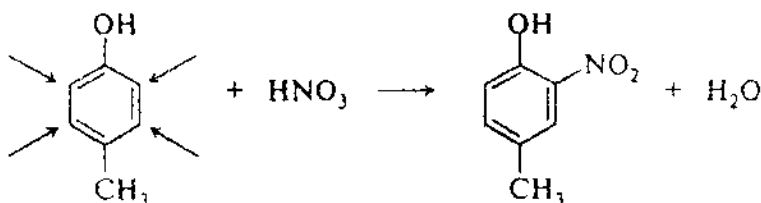
ჩანაცვლების სელექციურობა დამოკიდებულია, აგრეთვე, რეაგენტის აქტიურობაზე. რაც უფრო რეაქციისუნარიანია შემტევი ნაწილაკი, მით უფრო ნაკლები იქნება პარა-ჩანაცვლების უპირატესობა ორთო-ჩანაცვლებასთან შედარებით.

ბენზოლის დიჩანაცვლებულ ნაწარმებში ჩანაცვლებელთა მარიენტირებელი მოქმედება იქნება შეთანხმებული, თუ ორივე ჩანაცვლებელი ერთსა და იმავე მდგომარეობაში მიმართავს ელექტროფილურ რეაგენტს:

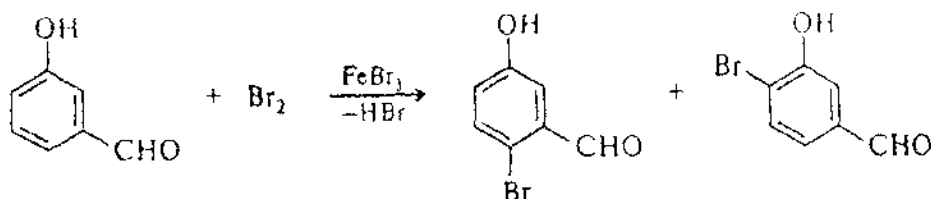


თუ ჩანაცვლებლების მარიენტირებელი მოქმედება არ ემთხვევა ერთმანეთს, მაშინ უნდა ვიხელმძღვანელოთ ქვემოთ მოყვანილი წესებით.

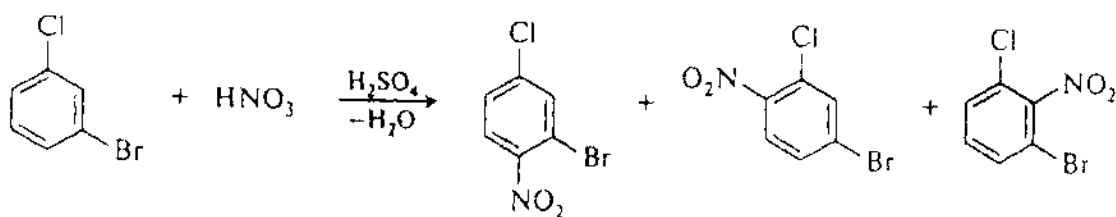
ბენზოლის ბირთვში ერთდროულად ძლიერი და სუსტი ჩანაცვლებლის არსებობისას ორიენტაციას, ძირითადად, განსაზღვრავს ძლიერი ჯგუფი:



თუ არომატულ ბირთვში არის ელექტრონდონორული და ელექტრონაქცეპტორული ჩანაცვლებელი, ელექტროფილური რეაგენტის ორიენტაციას, ძირითადად, განსაზღვრავს ელექტრონდონორული ჯგუფი:



შემტევი ელექტროფილი, როგორც წესი, ბენზოლის ბირთვში არ ანაცვლებს წყალბადატომს ერთმანეთის მიმართ მეტა-მდგომარეობაში მყოფ ორ ჩანაცვლებელს შორის (მაშინაც კი, როდესაც ხდება შეთანხმებული ორიენტაცია). მაგალითად, მ-ბრომქლორბენზოლის ნიტრირების პროდუქტები წარმოიქმნება თანაფარდობით 62:37:1 მოყვანილი სქემის მიხედვით:



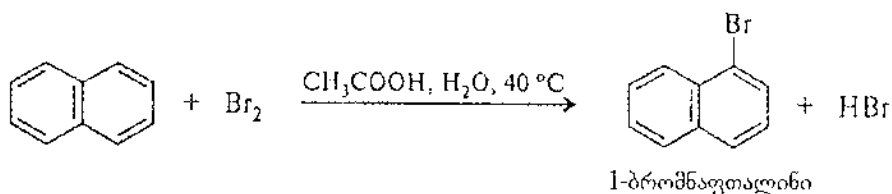
გამოყენება. ბენზოლი და მისი ჰომოლოგები გამოიყენება ნედლეულად წამლების, საღებრების, შხამ-ქიმიკატების, პლასტმასებისა და სხვა მრავალი ორგანული ნაერთის სინთეზისათვის. მათ იყენებენ აგრეთვე გამხსნელებად. ტოლუოლისაგან ღებულობენ საქარის – ნაერთს, რომელიც 550-ჯერ უფრო ტკბილია ლერწმის საქარზე და გამოიყენება საქარის შემცველად დიაბეტიკ დაავადებული ავადმყოფებისათვის.

4.4.2. კონდენსირებული არენები

კონდენსირებულ არენებში, ბენზოლისაგან განსხვავებით, უკვე აღარ გვხვდება ელექტრონული სიმკვრივის სრული გათანაბრება. ბენზოლში, ნაფთალისა და ფენანთრენში შეუღლების ენერგიები, შესაბამისად, ტოლია 150,5, 255 და 384,5 კჯ/მოლის. ამ მონაცემებიდან ჩანს, რომ კონდენსირებულ არენებში შეუღლების ენერგია უფრო ნაკლებია, ვიდრე, შესაბამისად, ორი ან სამი ბენზოლის ბირთვის შეუღლების ენერგიათა ჯამი.

ბენზოლის ანალოგიურად, კონდენსირებული არენებისათვის დამახასიათებელია ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები. ამასთანავე უნდა აღინიშნოს, რომ ეს რეაქციები, ისევე როგორც ბირთვებისა და ჟანგვის რეაქციები, შედარებით რბილ პირობებში მიმდინარეობს.

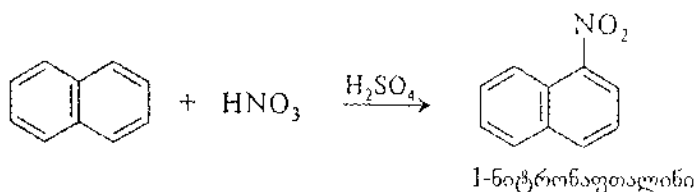
ნაფთალისის მოლეკულაში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციათა უმრავლესობაში ხდება ციკლის α -მდგომარეობაში არსებული წყალბადატომის ჩანაცვლება. ამ არენის ბრომირებისას წარმოიქმნება 1(α)-ბრომ- და 2(β)-ბრომნაფთალინი შეფარდებით 99 : 1:



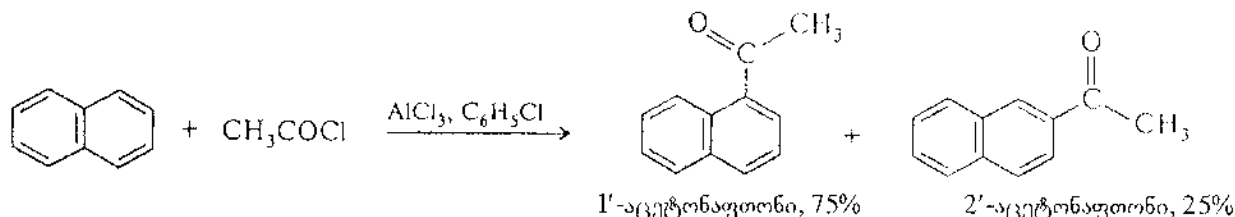
ბრომის სიჭარბისას შესაძლებელია 1,4- ან 1,5-დიბრომნაფთალინის მიღებაც.

ქლორირებას ახორციელებენ ლუისის მჟავების თანაობისას. ამ დროსაც რეაქციის ძირითადი პროდუქტი 1-ქლორნაფთალინია.

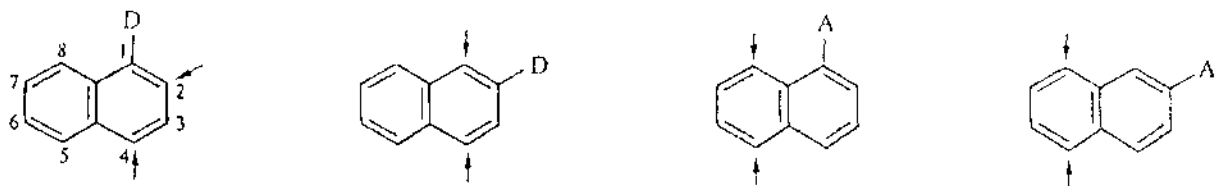
ნაფთალინი ოთახის ტემპერატურაზე ადვილად ნიტრირდება მანიტრირებელი ნარევით:



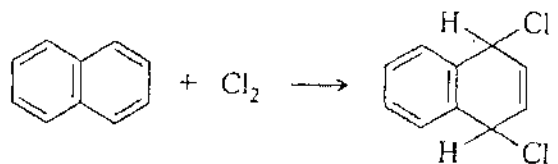
ნაფთალინის აცილირებისას წარმოიქმნება α - და β -ჩანაცვლების პროდუქტთა ნარევი. მათი თანაფარდობა დამოკიდებულია რეაქციის ტემპერატურასა და გამხსნელის ბუნებაზე:



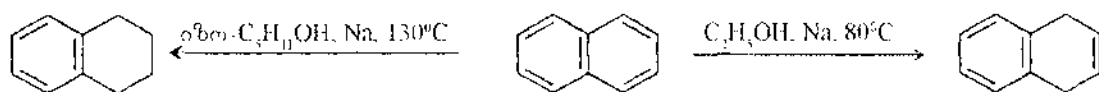
ერთჩანაცვლებული ნაფთალინის მოლეკულაში მეორე ჩამნაცვლებლის ორიენტაცია ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში გარკვეულ წესებს ექვემდებარება. თუ ნაფთალინის ერთ-ერთ ბირთვთან ელექტრონდონორული ჩამნაცვლებელია (D) დაკავშირებული, მაშინ ელექტროფილის ჩანაცვლება ხდება იმავე ბირთვში, უპირატესად, α -მდგომარეობაში. ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებლებიანი (A) ნაფთალინის მოლეკულაში ელექტროფილური ნაწილაკის შეტევა, უპირატესად, ხორციელდება იმ ბირთვის α -მდგომარეობაში, რომელთანაც არ არის დაკავშირებული ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებელი (ისრებით მითითებულია ელექტროფილური შეტევის ადგილები):



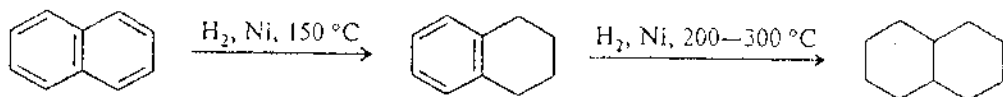
ნაფთალინი ქლორს იერთებს სიბნელეშიც, 1,4-დიქლორ-1,4-დიჰიდრონაფთალინის წარმოქმნით:



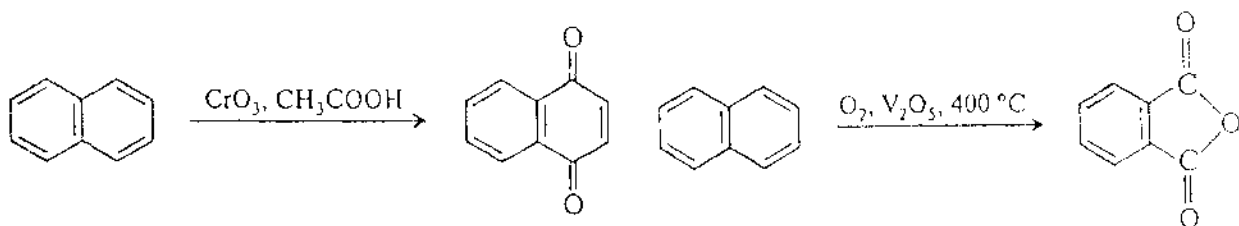
ბენზოლისაგან განსხვავებით, ნაფთალინის აღდგენა შესაძლებელია წყალბადით, გამოყოფის მომენტში. პირობების მიხედვით მიიღება 1,4-დიჰიდრო- ან 1,2,3,4-ტეტრაჰიდრონაფთალინი (ტეტრალინი):



ნაფთალინის კატალიზური ჰიდრირებისას ჯერ მიიღება ტეტრალინი, ხოლო შემდეგ - პერჰიდრონაფთალინი (დეკალინი). აღსანიშნავია, რომ ჰიდრირების მეორე საფეხური (ბენზოლის ბირთვის აღდგენა) უფრო ხისტი პირობებში მიმდინარეობს:



დაბალ ტემპერატურებზე ქრომ(VI)-ის ოქსიდით ნაფთალინის ჟანგვისას წარმოიქმნება ნაფთოქინონი, ხოლო ვანადიუმ(V)-ის ოქსიდის თანაობისას ჟანგბადით დაჟანგვისას - ფთალის ანჰიდრიდი:



გამოყენება. ნაფთალინი უფრო ფირფიტებია, რომელთაც ახასიათებთ მაღალი აქროლადობა და სპეციფიკური სუნი. მისი ბირთვი გვხვდება K ჯგუფის ვიტამინებისა და ზოგიერთი სამკურნალო პრეპარატის (ანაბრილინი, ნაპროქსენი) შედგენილობაში.

V თავი. ნახშირწყალბადების ჰალოგენანარები

ნახშირწყალბადების მოლეკულებში წყალბადის ერთი ან რამდენიმე ატომის ჰალოგენატომებით ჩანაცვლებით მიიღება ჰალოგენანარები.

ნახშირწყალბადების ჰალოგენანარები კლასიფიცირდება ნახშირწყალბადური რადიკალის ბუნების (ალიფატური, ალიციკლური, არომატული), ჰალოგენატომთა რიცხვის მიხედვით მოლეკულაში (მონო-, დი-, ტრი- და პოლიჰალოგენანარები), ჰალოგენის სახეობის (ფთორ-, ქლორ-, ბრომ-, იოდანარები) და იმ ნახშირბადატომის ბუნების მიხედვით, რომელთანაც ჰალოგენატომებია დაკავშირებული (პირველადი, მეორეული და მესამეული ჰალოგენანარები).

IUPAC-ის ჩანაცვლებითი ნომენკლატურით ნახშირწყალბადების ჰალოგენანარების დასახელება ხდება შესაბამისი ნახშირწყალბადების სახელწოდების მიხედვით. დასაწყისში, თუ ეს აუცილებელია, ციფრით მიუთითებენ ჩანაცვლების ადგილს, შემდეგ ჰალოგენის სახელწოდებას, საჭიროებისამებრ, მისი ატომების რაოდენობის აღმნიშვნელ თავსართს და ამატებენ ფუძემდებლური სტრუქტურის დასახელებას (ალიფატური ჰალოგენანარებისათვის ეს არის მთავარი ნახშირბადული ჯაჭვი, ხოლო ალიციკლური და არომატული ჰალოგენანარებისათვის კი - ციკლი). ნახშირბადული ჯაჭვის დანომვრას იწყებენ იმ მხრიდან, საიდანაც უფრო ახლოსაა ჩანაცვლებული ჰალოგენატომი.

უმარტივესი ჰალოგენანარების დასახელებისათვის იყენებენ რადიკალურ-ფუნქციურ ნომენკლატურას, რომლის მიხედვით სახელწოდება წარმოდგება ჰალოგენთან დაკავშირებული ნახშირწყალბადური რადიკალის დასახელებაზე სუფიქსების: -ფთორიდი, -ქლორიდი, -ბრომიდი, -იოდიდი ან სიტყვების - ფთოროვანი, ქლოროვანი, ბრომოვანი, იოდოვანი - დართვით:

C_2H_5Cl	ეთილქლორიდი, ქლოროვანი ეთილი
$CH_2=CH-CH_2Br$	ალილბრომიდი, ბრომოვანი ალილი
$C_6H_5-CH_2Cl$	ბენზილქლორიდი, ქლოროვანი ბენზილი

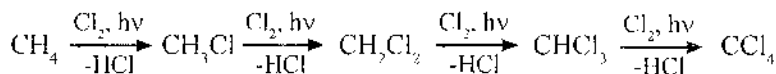
ზოგიერთი ჰალოგენანარებისათვის იხმარება ტრივიალური სახელწოდება:

$CHCl_3$ ქლოროფორმი	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ ქლოროპრენი
---------------------	---------------------------------

5.1. ჰალოგენალკანები

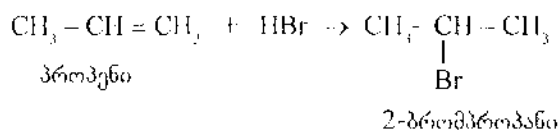
მიღების მეთოდები. ნავთობის მოლეკულაში ჰალოგენის ატომის შესაყვანად მრავალფეროვან მეთოდებს მიმართავენ. მათგან უფრო ზოგადია:

ალკანების ჰალოგენირება. ალკანები ურთიერთქმედებენ ჰალოგენებთან ულტრაიისფერი დასხივებისას თავისუფალრადიკალური (S_R) მექანიზმით.



ამ ხერხის ნაკლს მონო-, დი- და პოლიჰალოგენანარების ნარევის წარმოქმნა წარმოადგენს.

ალკენებთან ჰალოგენწყალბადების მიერთება. ჩვეულებრივ, ეს რეაქცია სიცივეში მიმდინარეობს ელექტროფილური მიერთების (A_E) მექანიზმით და განსაკუთრებით მოხერხებულია მონოჰალოგენანარების მისაღებად. ამ დროს არ ხდება პოლიჰალოგენანარების წარმოქმნა თანაური პროდუქტების სახით.



სპირტების ურთიერთქმედება მაჰალოგენირებელ რეაგენტებთან. ხშირად ჰალოგენანარებს ღებულობენ სპირტებში ჰიდროქსილის ჯგუფის ჰალოგენით ჩანაცვლების შედეგად. ამ მიზნით იყენებენ

სპირტების ურთიერთქმედება კალოგენწყალბადებთან შეძლევი სქემით მიმდინარეობს:

ჰალოგენით ყველაზე ადვილად ჩაინაცვლება ჰიდროქსილის ჯგუფი მესამეულ ნახშირბადატომთან. პირველად სპირტთან რეაქციის წარმართვისათვის კი აუცილებელია კატალიზატორების (მინერალური მჟავები, თუთიის ჰალოგენიდები და სხვ.) გამოყენება.

პალოგენალკანების ურთიერთქმედება პალოგენწყალბადმჟავათა მარილებთან (ფინკელშტეინის რეაქცია):

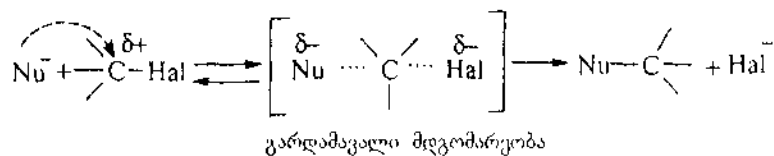
ფიზიკური თვისებები, უდაბლესი პალეოგენალკანები დამახასიათებელი მოტკბო სუნის მქონე აირები ან სითხეებია, საშუალო -- სითხეებია, უმაღლესი კი -- მყარი ნივთიერებები. მათი უმრავლესობა პრაქტიკულად არ იხსნება წყალში, მაგრამ ადვილად იხსნება ორგანულ გამხსნელობში.

ქიმიური თვისებები. ჰალოგენალკანები მაღალი რეაქციისუნარიანობის მქონე ნაერთებია. ისინი შედის ნუკლეოფილური ჩანაცვლების (S_N) და ელიმინირების (მოხლეჩის – E) რეაქციებში. ასევე, ურთიერთქმედებენ ზოგიერთ ლითონთან, ახასიათებთ ალკენის რეაქციები.

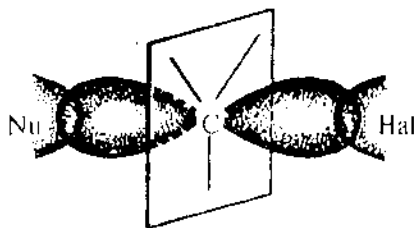
ჰალოგენალკანების ნუკლეოფილური ჩანაცვლების (S_N) რეაქციაში შესვლის უნარს C-Hal ბმის პოლარობა განაპირობებს, უფრო დიდი ელექტროუარყოფითობის მქონე ჰალოგენტაში თავისკენ გადასწევს ბმის ელექტრონულ სიმკვრივეს, რის შედეგადაც იგი ნაწილობრივ უარყოფით მუხტს (δ^-), ხოლო ნახშირბადატომი ნაწილობრივ დადებით მუხტს (δ^+) ატეულობს. ჰალოგენალკანები ურთიერთქმედებს ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან. ამ დროს ხდება ჰალოგენის ჩანაცვლება ნუკლეოფილით:

ჰალოგენაქანის აღნაგობის, ნუკლეოფილისა და გამხსნელის ბუნებისაგან დამოკიდებულებით, ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები მიმდინარეობს S_N1 და S_N2 მექანიზმით.

პროცესი მოიცავს გარდამავალ მდგომარეობას, ე.ი. მომენტს, როცა C-Hal ბმა ჯერ არ გაწყვეტილა, ხოლო C-Nu ბმა სრულად არ წარმოქმნილა:



გარდამავალი მდგომარეობის წარმოქმნას ხდება ნახშირბადატომის ჰიბრიდული მდგომარეობის შეცვლა (sp^2 -ის $\rightarrow sp^3$ -ად). ამ დროს ნახშირბადატომის არაჰიბრიდული p-ორბიტალის ერთი ნაწილი გადაიფარება შემტევი ნუკლეოფილის ორბიტალით, ხოლო მეორე ნაწილი - ჰალოგენატომის ორბიტალით.

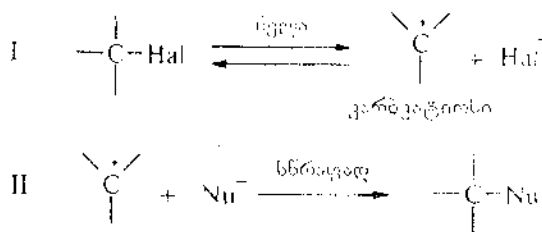


ჰალოგენიდ-იონის მოწყვეტის შემდეგ ხდება ნახშირბადატომის დაბრუნება sp^3 -ჰიბრიდულ მდგომარეობაში და კონფიგურაციის შეცვლა.

S_N2 მექანიზმით რეაქციის წარმართვას ხელს უწყობს აქტიური ნუკლეოფილური რეაგენტები (ისინი ადვილად წარმოქმნიან გარდამავალ მდგომარეობას) და აპროტონული გამხსნელები (პროტონული პოლარული გამხსნელები განაპირობებს ნუკლეოფილის სოლვატირებას და მისი რეაქციისუნარიანობის შემცირებას). ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციის S_N2 აღნიშვნა შეძლებულ იქნა ინგლისელი ქიმიკოსის კინპოლდის მიერ. ციფრი 2 მიუთითებს რეაქციის სიჩქარის განმსაზღვრელ სტადიაში (ამ შემთხვევაში, გარდამავალი მდგომარეობა) 2 რეაგენტის - ჰალოგენალკანისა და ნუკლეოფილის მონაწილეობაზე. S_N2 მექანიზმით მიმდინარე რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია ორივე რეაგენტის კონცენტრაციაზე.

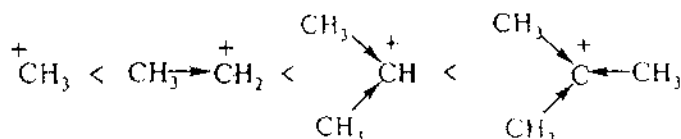
მიწოდებული ნუკლეოფილური ჩანაცვლება (S_N1) მიმდინარეობს მესამეულ და, განსაზღვრულ პირობებში, მეორეულ ჰალოგენალკანებში. მესამეულ ჰალოგენალკანებში ჰალოგენთან დაკავშირებულ ნახშირბადატომთან მოცულობითი ჩამსაცვლებლები სივრცეში ეწინააღმდეგება ელექტროფილურ ცენტრთან ნუკლეოფილის მიახლოებას და იგი ვეღარ ახორციელებს შეტევას C-Hal ბმის საპირისპირო მხრიდან. ამასთან, ძლიერ პოლარულ არეში ხდება მესამეული ჰალოგენალკანების იონიზაცია.

რეაქცია S_N1 მექანიზმით ორ სტადიად მიმდინარეობს:



პირველ სტადიაზე პროტონული პოლარული გამხსნელის მოლექვლების მონაწილეობით ხდება ჰალოგენალკანის დისოციაცია, წარმოიქმნება კარბკატიონი და ჰალოგენიდ-იონი. პროცესი ნელა მიმდინარეობს, რის გამოც პირველი სტადია განსაზღვრავს მთელი რეაქციის სიჩქარეს. მეორე სტადიაზე წარმოქმნილი კარბკატიონი სწრაფად რეაგირებს ნუკლეოფილთან.

S_N1 მექანიზმით რეაქციის წარმართვას ხელს უწყობს გამხსნელის მაღალი მაიონიზებელი და მასოლვატირებელი უნარი, აგრეთვე, წარმოქმნილი კარბკატიონის სტაბილურობა. ამ უკანასკნელთა მდგარადობა განპირობებულია ალკილებში $+I$ -ეფექტის ხარჯზე დადებითი მუხტის დელოკალიზაციით და იზრდება რიგში:

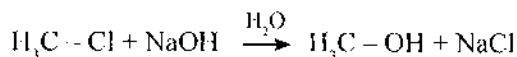


ამიტომ ყველაზე ადვილად ხდება მესამეული ჰალოგენაწარმების იონიზაცია.

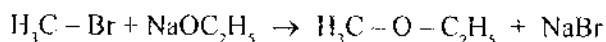
ნუკლეოფილური ჩანაცვლების S_N1 მექანიზმით მიმდინარე რეაქციაში მთელი პროცესის სიჭარბეს განსაზღვრავს პირველი სტადია, რომელშიც მხოლოდ ერთი რეაგენტის — ჰალოგენალკანის მოლეკულა მონაწილეობს, ამიტომ ეს რეაქცია მონომოლეკულურია.

ჰალოგენალკანების ჰიდროლიზი.

ჰალოგენალკანების ჰიდროლიზის პროდუქტები სპირტებია, პროცესს ტუტის წყალხსნარების თანაობისას ატარებენ, რადგან წყალთან რეაქცია ნელა მიმდინარეობს:



ვილიამსონის რეაქცია. ჰალოგენალკანების ურთიერთქმედება ალკოჰოლატებთან ან ფენოლატებთან ერთ-ერთი საუკეთესო ხერხია მარტივი ეთერების მისაღებად:



ეთილმეთილეთერი

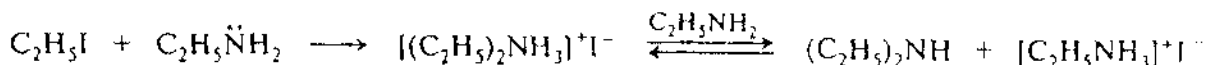
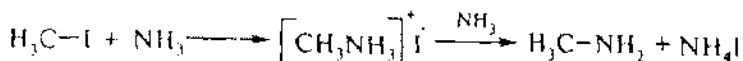


მეთილფენილეთერი

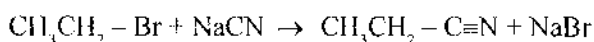
ჰალოგენალკანების ურთიერთქმედება კარბონმჟავათა მარილებთან. ამ დროს წარმოიქმნება რთული ეთერები. რეაქციას აპროტონული გამხსნელის არეში ატარებენ:



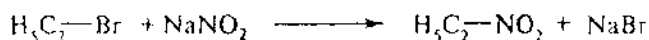
ჰალოგენალკანების საშუალებით ხდება ამიაკის, ალკილ- და არილამინების ალკილირება (ალკილირება ჰოფმანის მიხედვით). ურთიერთქმედების შედეგად შესაძლებელია, პირველადი, მეორეული, მესამეული ამინების წარმოება და, აგრეთვე, მარილების — მეოთხეული ამონიური ფუძეების მიღება:



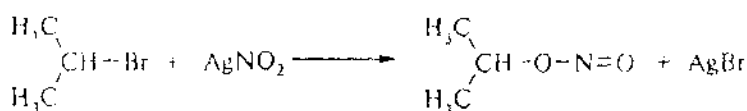
პირველადი და მეორეული ჰალოგენალკანები S_N2 მექანიზმით ურთიერთქმედებს ციანწყალბადმჟავას მარილებთან — კალიუმის ან ნატრიუმის ციანიდთან, აპროტონული გამხსნელის არეში, ნიტრილების წარმოქმნით:



ურთიერთქმედება აზოტოვანმჟავას მარილებთან. ამ დროს მიღებული პროდუქტების სახეობა დამოკიდებულია რეაქციის წარმართვის პირობებზე, ჰალოგენალკანისა და მარილის აღნაგობაზე:



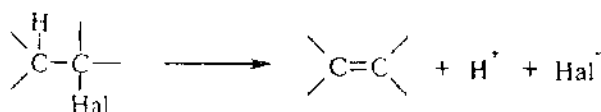
ნიტროეთანა



იზოპროპილნიტრიტი

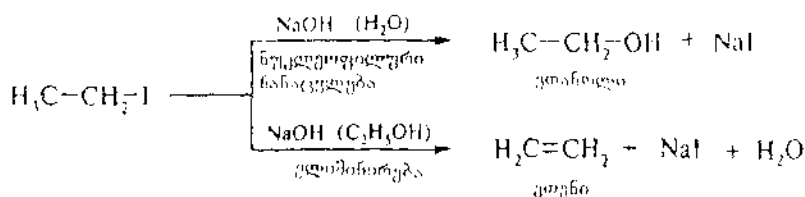
ელიმინირების რეაქციები.

ელიმინირების ანუ მოხლეჩის (ინგლ. Elimination; სიმბოლო E) რეაქციებში ხდება ჰალოგენალკანისგან ჰალოგენწყალბადის მოხლეჩა და ალკენის წარმოქმნა:



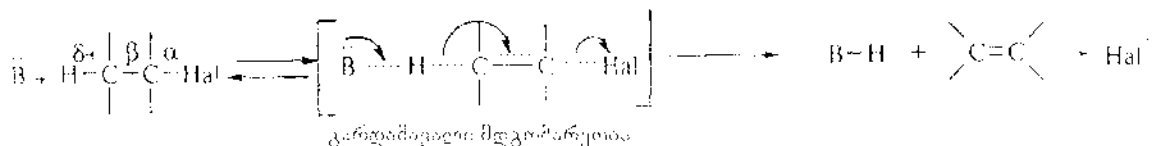
წყალბადი წყდება β-ნახშირბადატომს, რის გამოც ამ რეაქციებს β- ანუ 1,2-ელიმინირებას უწოდებენ.

ელიმინირების (E) და ნუკლეოფილური ჩანაცვლების (S_N) რეაქციები ურთიერთკონკურენტულია, მაგრამ განსაზღვრულ პირობებში თითოეული მათგანი შეიძლება გახდეს დომინირებადი, მაღალი ფუძიანობის მქონე ნუკლეოფილური რეაგენტების (ტუტე ლითონების ჰიდროქსიდები ან ალკოჰოლატები) თანაობისას ძირითადი პროცესი ჰალოგენალკანებისაგან ჰალოგენწყალბადის მოწყვეტაა. ელიმინირებას ხელს უწყობს, აგრეთვე, სარეაქციო ნარევის გაცხელება და რეაგენტთა კონცენტრაციის ზრდა. მაგალითად, იოდეთანის ურთიერთქმედებისას ტუტის წყალხსნართან რეაქციის ძირითადი მიმართულება ნუკლეოფილური ჩანაცვლებაა, პროდუქტი კი – ეთილის სპირტი; ტუტის სპირტხსნარის გამოყენებისას დომინირებადი პროცესი ელიმინირებაა, ხოლო რეაქციის პროდუქტი – ეთილენი.



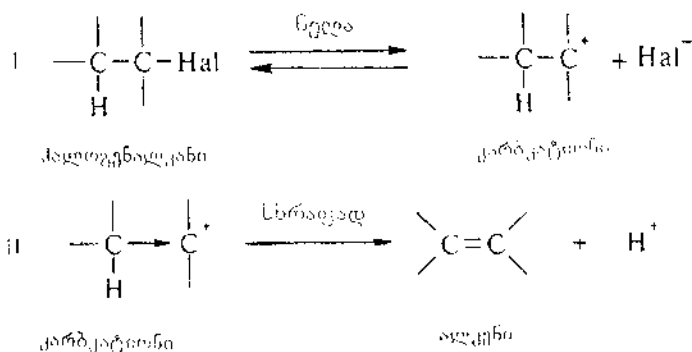
ჰალოგენალკანების ელიმინირების რეაქციას შეიძლება ჰქონდეს მონომოლეკულური (E1) და ბიმოლეკულური (E2) მექანიზმი.

ბიმოლეკულური მექანიზმით მოხლეჩის რეაქციები უფრო ადვილად მიმდინარეობს პირველად ჰალოგენალკანებთან.



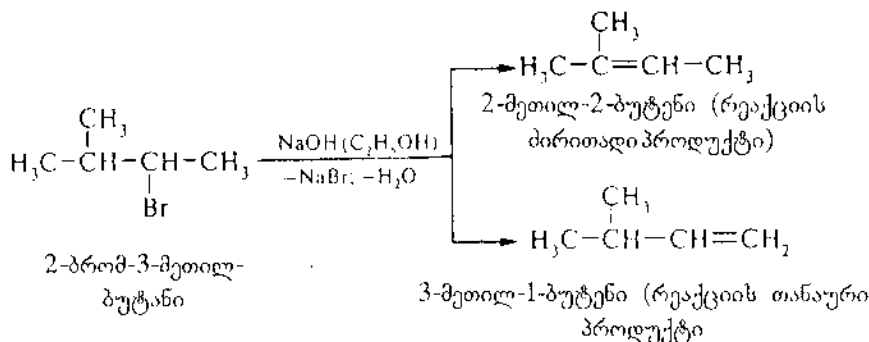
აღნიშნული მექანიზმით რეაქციები ტუტის თანაობისას ერთ სტადიად წარმართება და ორივე რეაგენტის მოლეკულათა მონაწილეობით გარდამავალი მდგომარეობა წარმოიქმნება; ამიტომ ამ პროცესის სინქარე დამოკიდებულია ორივე რეაგენტის კონცენტრაციაზე. გარდამავალ მდგომარეობაში ბმათა გაწყვეტა და წარმოქმნა სინქრონულად ხდება. S_N2 მექანიზმით რეაქციის მიმდინარეობისაგან განსხვავებით E2 მექანიზმის დროს უარყოფითი მუხტის ან გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილის მქონე ნაწილაკი მოქმედებს არა როგორც ნუკლეოფილი, იგი, როგორც ფუძე, უტევს. β-ნახშირბადატომთან მდებარე წყალბადის ატომს.

მონომოლეკულური მექანიზმით ელიმინირება უფრო ადვილად მიმდინარეობს მესამეულ ჰალოგენალკანებთან. მისი წარმართვისათვის არ არის საჭირო რეაგენტის სახით ფუძის გამოყენება, მაგრამ აუცილებელია მაინიზებული გამხსნელი. პროცესი ორ სტადიად მიმდინარეობს:



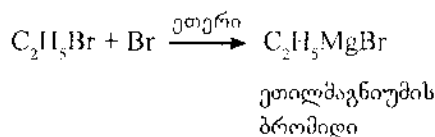
რეაქციის სიჩქარის განმსაზღვრელი სტადია კარბკატიონის წარმოქმნაა. მეორე სტადია მოიცავს კარბკატიონის სტაბილიზაციას პროტონის მოხლეჩის გზით.

თუ ჰალოგენალკანის მოლეკულაში შესაძლებელია ჰალოგენწყალბადის რამდენიმე ალტერნატიული გზით მოხლეჩა, მაშინ წყალბადი წყდება ნაკლებადჰიდროგენიზებულ ნახშირბადატომს (ზაიცევის წესი).

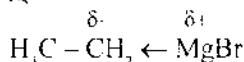


ურთიერთქმედება ლითონებთან.

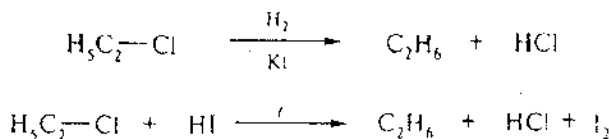
ჰალოგენალკანების ურთიერთქმედებით მაგნიუმთან მიიღება მაგნიუმორგანული ნერთები — გრინიარის რეაქტივები:



მაგნიუმორგანული ნერთები ძლიერი ნუკლეოფილური რეაგენტები და, ასევე, ძლიერი ფუძეებია. მათი აქტიუობა განპირობებულია $\text{Mg}-\text{C}$ ბმის პოლარობით:



ჰალოგენალკანების აღდგენა. ჰალოგენალკანების კატალიზური ჰიდრირების ან ამ ნერთებთან იოდწყალბადმეცას ურთიერთქმედების დროს ხდება ჰალოგენის ჩანაცვლება წყალბადით:

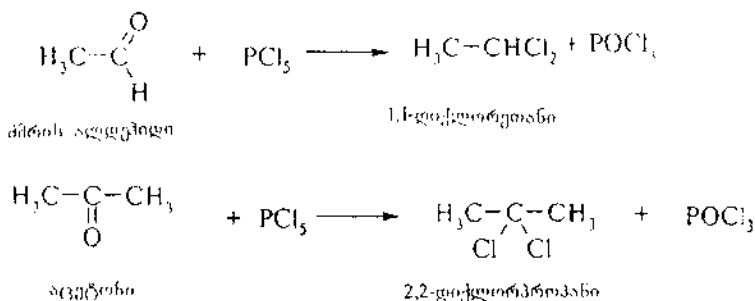


5.1.1. დიჰალოგენალკანები

დიჰალოგენალკანები ნახშირწყალბადებია, რომელთა მოლეკულები ჰალოგენის ორ ატომს შეიცავს. მათი მდებარეობის მიხედვით არჩევენ გემინალურ, ვიცინალურ და იზოლირებულ (მოლეკულებში ჰალოგენატომები დაშორებულია რამდენიმე $\text{C}-\text{C}$ ბმით) დიჰალოგენალკანებს.

მიღების მეთოდები.

გემინალურ დიჰალოგენნაწარმებს ღებულობენ აღდგენილებისა და კეტონების ურთიერთქმედებით ფოსფორის პენტაჰალოგენიდებთან (PCl_5 , PBr_5):



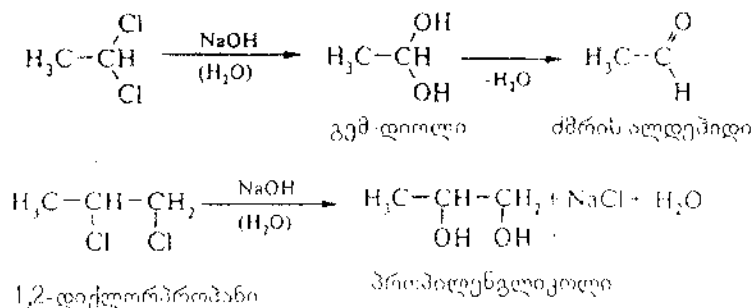
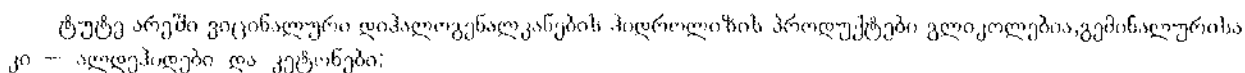
$$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}_2$$
$$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$$

1,2-დობრომპრობანი

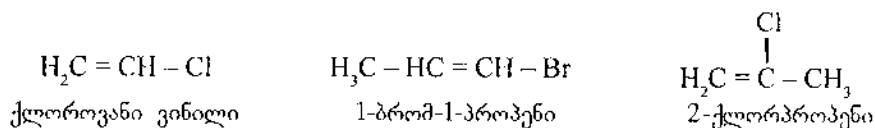
$$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{SO}_2 + 2\text{HCl}$$

1,3-პროპანდიოლი 1,3-დიქლორპროპანი

დიპლომენარმები კიბურთ თვისებებით ემსგავსება მონოპოლოგენარმებს, მაგრამ მათ შორის განსხვავებაა: გემინალური და ვაცინალური დიპლოგენალკანების გაცხელებით ტუტის სპირტსინარონ მიიღება ალკინები:



1. ვინილპოლიმერები – ორმაგი ბმის ნახშირბადატომთან დაკავშირებული პოლიმერების ჯგუფი.



2. ალილჰალოგენიდები — ნაერთები, რომელთა მოლეკულებში ჰალოგენის ატომი ორმაგი ბმის წარმომქმნელი ნახშირბადატომის მიმართ α -მდგომარეობაშია:

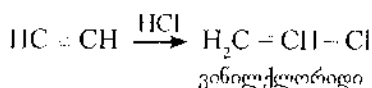


3. ნაერთები, რომლებშიც ორმაგი ბმის წარმომქმნელი ნახშირბადატომი და ჰალოგენი ორი ან მეტი მარტივი C-C ბმითაა დაშორებული (იზოლირებული ჰალოგენალკენები).

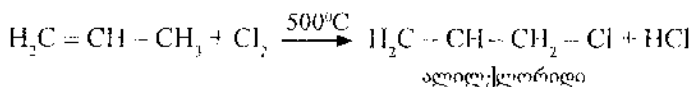


მიღების მეთოდები. ჰალოგენალკენები მიიღება:

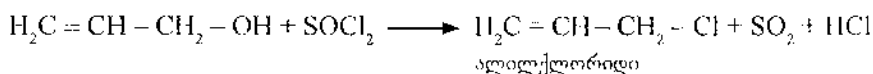
ალკინების ჰიდროჰალოგენირებით



ალკენების ჰალოგენირებით ალილურ მდგომარეობაში

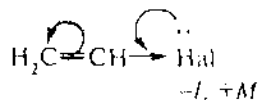


მაჰალოგენირებული რეაგენტების ურთიერთქმედებით უჯერ სპირტებთან



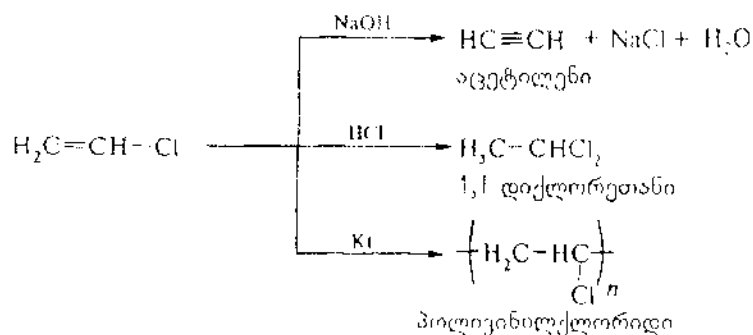
ფიზიკური და ქიმიური თვისებები. ჰალოგენალკენების ჰომოლოგიურ რიგში ფიზიკურ თვისებათა ცვლა ემორჩილება ზოგად კანონზომიერებებს.

ჰალოგენალკენთა რეაქციისუნარიანობა დამოკიდებულია მოლეკულაში ჰალოგენატომისა და ორმაგი ბმის ურთიერთგანლაგებაზე. მაგალითად, ვინილჰალოგენიდებს C-Hal ბმების დაბალი რეაქციისუნარიანობა ახასიათებს, რაც განპირობებულია ჰალოგენის გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილის შეუღლებით ორმაგი ბმის π -ელექტრონებთან:

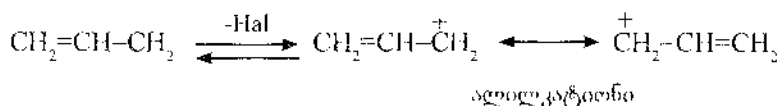


შეუღლების შედეგად (+M ეფექტი) ნახშირბადისა და ჰალოგენის ატომებს შორის ბმის სიგრძე მცირდება და C-Hal ბმა უფრო მტკიცე ხდება, ვიდრე ჰალოგენალკანებში. ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებში ვინილჰალოგენიდები უმეტესწილად, არ მონაწილეობს.

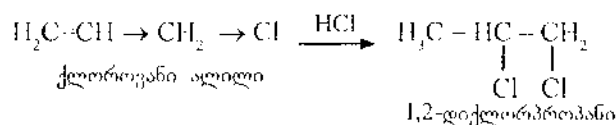
ვინილჰალოგენიდები ტუტეების კონცენტრირებულ ხსნარებთან ურთიერთქმედების დროს ალკინებად გარდაიქმნება. ისინი იერთებენ ჰალოგენებს, ჰალოგენწყალბადებს (მიერთების რეაქციები მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობს), ადვილად პოლიმერიზდებიან კატალიზატორის თანაობისას:



ალილჰალოგენიდების მოლეკულებში ჰალოგენის ატომი მაღალი ძვრადობით ხასიათდება. ამიტომ ისინი უფრო ადვილად შედიან ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებში ვიდრე ჰალოგენალკანები. ჩანაცვლება, როგორც წესი, $\text{S}_{\text{N}}1$ მექანიზმით მიმდინარეობს, რაც აიხსნება ალილჰალოგენიდების იონიზაციისადმი მიდრეკილებით. ამ დროს მიიღება ალილური ტიპის კატიონი, რომლის შედარებით მაღალი სტაბილურობა განპირობებულია შეუღლებულ სისტემაში დადებითი მუხტის დელოკალიზაციით:



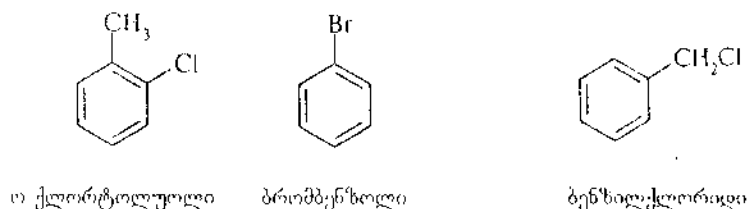
ალილჰალოგენიდებთან ჰალოგენწყალბადების მიერთება მარკოვნიკოვის წესით ხდება:



იზოლირებულ ჰალოგენალკენებში ჰალოგენატომი და ორმაგი ბმა ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად ამჟღავნებს თავის ბუნებას.

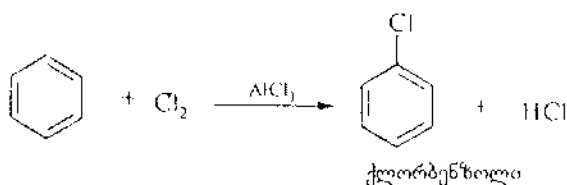
5.3. არომატული ჰალოგენანარმები

არომატული ჰალოგენანარმები შესაბამის ნახშირწყალბადებში ერთი ან რამდენიმე წყალბადატომის ჰალოგენატომებით ჩანაცვლების შედეგად მიღებული ნაერთებია. მოლეკულაში ჰალოგენატომთა განლაგების მიხედვით ისინი ორ ჯგუფად იყოფიან: ჰალოგენარენებად – ნაერთებად, რომელთა მოლეკულებში ჰალოგენის ატომები უშუალოდ დაკავშირებული ბენზოლის ბირთვთან და არილალკილჰალოგენებად – ნაერთებად, რომელთა მოლეკულები ჰალოგენატომს გვერდით ჯაჭვში (ალკილის რადიკალში) შეიცავს:

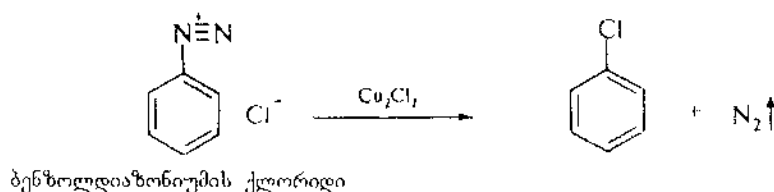


მიღების მეთოდები. ბენზოლის ბირთვში ჰალოგენის ატომის ჩანაცვლებისათვის მიმართავენ:

არენების ჰალოგენირებას. იგი მიმდინარეობს იონური მექანიზმით კატალიზატორების (AlCl_3 , FeBr_3 , SbCl_5) თანაობისას:

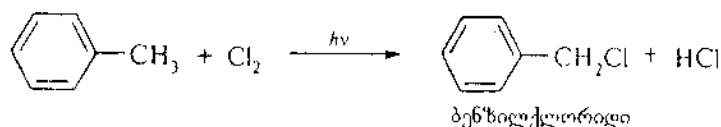


არილდიაზონიუმის მარილების ურთიერთქმედებას სპილენძის ჰალოგენიდებთან:

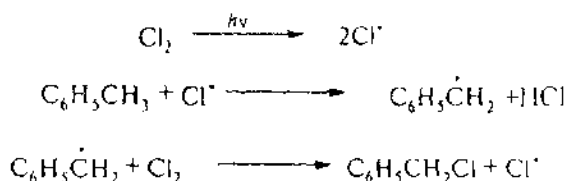


გვერდით ჯაჭვში ჰალოგენის ატომის ჩანაცვლებისათვის აზოციელებენ:

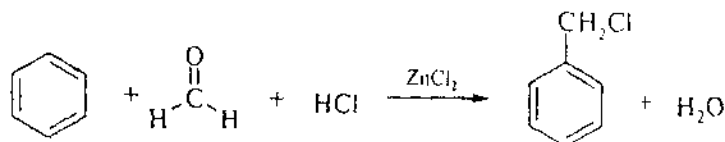
ალკილარენების ჰალოგენირებას. ეს რეაქცია რადიკალური მექანიზმით მიმდინარეობს ძლიერი გაზურების ან ულტრაიისფერი დასხივებით:



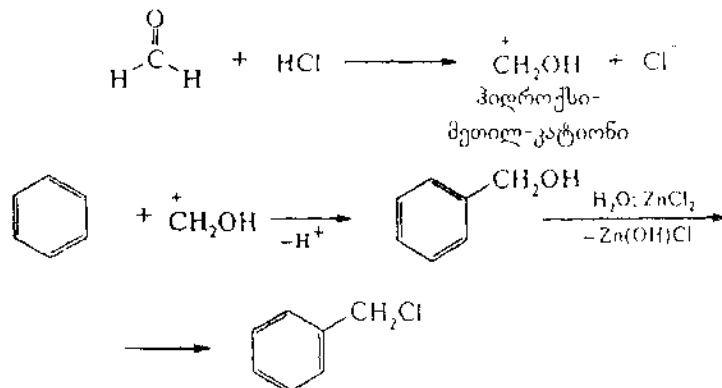
ჰალოგენირდება, ძირითადად, ბენზოლის ბირთვის მიმართ α -მდგომარეობაში მყოფი ნახშირბადატომი, რაც განპირობებულია ბენზილური ტიპის მდგრადი თავისუფალი რადიკალის წარმოქმნით:



ქლორმეთილირების რეაქციას. არომატულ ნახშირწყალბადებზე ფორმალდეჰიდისა და ქლორწყალბადის მოქმედებით კატალიზატორის ($\text{AlCl}_3, \text{ZnCl}_2$) თანაობისას ბირთვში წყალბადის ატომი ჩანაცვლდება ქლორმეთილის ჯგუფით:

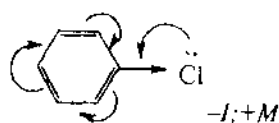


ამ რეაქციის მექანიზმი ასეთია:

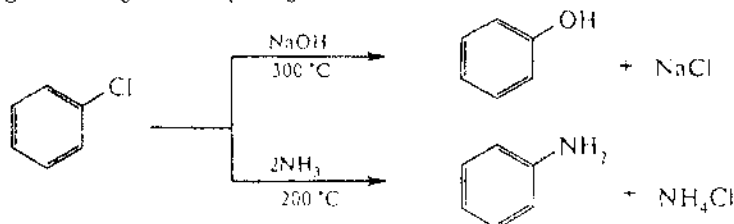


ფიზიკური თვისებები. არომატული რიგის ჰალოგენწარმოები წყალში უხსნადი თხევადი ან კრისტალური ნივთიერებებია. ისინი კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში. ჰალოგენწარმოების დუდილის ტემპერატურები იზრდება რიგში: ფთორ-, ქლორ-, ბრომ-, იოდწარმოები.

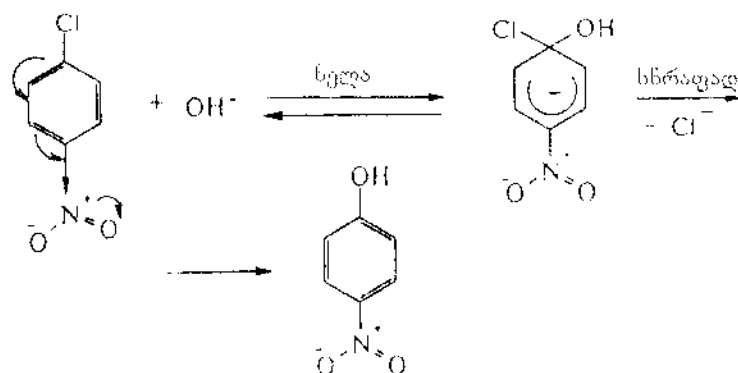
ქიმიური თვისებები. არომატული ჰალოგენწარმოების რეაქციისუნარიანობა დამოკიდებულია ჰალოგენების მდებარეობაზე მოლეკულაში. ნაერთებს, რომლებიც ჰალოგენატომებს შეიცავს გვერდით ჯაჭვში, ჰალოგენალკანების მსგავსი თვისებები აქვს, ხოლო თუ ჰალოგენატომი უშუალოდ ბენზოლის ბირთვშია ჩანაცვლებული, $\text{C}-\text{Hal}$ ბმა დაბალი რეაქციისუნარიანობით ხასიათდება. ეს გამოწვეულია ჰალოგენის გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილის შეუღლებით ბენზოლის ბირთვის π -ელექტრონულ სისტემასთან:



ჰალოგენარენები, ამ მხრივ, ვინილჰალოგენიდებს ემსგავსება. შეუღლების შედეგად ხდება C-Hal ბმის სიგრძისა და პოლარობის შემცირება, ამიტომ ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები ჰალოგენარენებში მხოლოდ ძალიან მკაცრ პირობებში მიმდინარეობს:



ჰალოგენის ატომის ძვრადობას ზრდის ბენზოლის ბირთვში ჰალოგენის მიმართ ორო- ან პარა-მდგომარეობაში არსებული ელექტრონაქცეპტორული ჩანაცვლებელი. ეს უკანასკნელი იწვევს ნაწილობრივ დადებითი მუხტის მატებას C-Hal ბმის ნახშირბადატომზე და ჰალოგენის ჩანაცვლების რეაქცია უფრო რბილ პირობებში, S_N2 მექანიზმით მიმდინარეობს:



რეაქციის მაღალიმტირებელი სტადიაა σ -კომპლექსის წარმოქმნა.

ჰალოგენარენები შედის არომატული ბირთვისათვის დამახასიათებელ ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში. ბენზოლის ბირთვიდან დაკავშირებული ჰალოგენის ატომი ავლენს $-I$ და $+M$ ეფექტებს, რადგან სტატიკურ მდგომარეობაში $-I$ -ეფექტი აჭარბებს $+M$ -ეფექტს, ჰალოგენის ატომი ამჟღავნებს ელექტრონაქცეპტორულ თვისებებს და ამცირებს ბენზოლის ბირთვის რეაქციის უნარიანობას ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში. დინამიკურ მდგომარეობაში $+M$ -ეფექტი მეტია $-I$ -ეფექტზე ამიტომ ჰალოგენატომები, როგორც პირველი რიგის ორიენტანტები, ჩანაცვლებულს ორო- ან პარა-მდგომარეობაში წარმართავს.

5.4. ნახშირწყალბადების ჰალოგენარენების გამოყენება

ტრიქლორმეთანი (ქლოროფორმი - $CHCl_3$) ძლიერი ნარკოტიკული მოქმედებით ხასიათდება. საერთო ნარკოზისათვის იგი პირველად გამოიყენა ჯ.სიმპსონმა. ამჟამად, შედარებით მაღალი ტოქსიკურობის გამო, ამ მიზნით ქლოროფორმის ხმარება შეზღუდულია.

ტრიიოდმეთანი (იოდოფორმი - CHI_3) გამოიყენება როგორც ანტისეპტიკური საშუალება მალამოების სახით.

ქლორეთანი (ეთილქლორიდი - C_2H_5Cl) აირია, რომელიც ადვილად თხევადდება. გათხევადებული ქლორეთანი კანზე მოხვედრისას სწრაფად აქროლდება დიდი რაოდენობით სითბოს შთანთქმით და ძლიერ აცივებს სხეულის ზედაპირს, რის გამოც მას ადგილობრივი ანესთეზიისათვის იყენებენ.

2-ბრომ-1,1,1-ტრიფთორ-2-ქლორეთანი (ფთოროთანი - $CF_3CHClBr$) ნარკოტიკული თვისებების მქონე ნივთიერებაა და ფართოდ გამოიყენება ინჰალაციური ნარკოზისათვის.

ტრიქლორეთილენი ($CHCl=CCl_2$) ქლოროფორმის სუნის მქონე უფერო, მძიმე სითხეა; იგი საუკეთესო გამხსნელია და გამოიყენება ტანსაცმლის ქიმიური წმენდისათვის. სინათლეზე ჟანგბადის მოქმედებით იშლება და გამოყოფს მომწამლავ აირს - ფოსგენს. ტრიქლორეთილენი ძლიერი ნარკოტიკული საშუალებაა და შეიძლება გამოყენებულ იქნას ხანმოკლე ნარკოზისთვის.

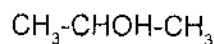
VI თავი. ნახშირწყალბადების ჰიდროქსინაწარმოები

ნახშირწყალბადების მოლეკულებში წყალბადის ერთი ან რამდენიმე ატომის ჰიდროქსილის ჯგუფით ჩანაცვლებისას მიიღება ნახშირწყალბადთა ჰიდროქსინაწარმოები. სპირტები — ორგანული ნაერთებია, რომელთა მოლეკულაში ჰიდროქსილის ფუნქციური ჯგუფი დაკავშირებულია ალკანის, ალკენის, ალკინის, ციკლოალკანის, ციკლოალკენის ან არენის (გვერდით ჯაჭვში) რადიკალთან. ამის მიხედვით არჩევენ ალიფატურ (ნაჯერ, უჯერ), ალიციკლურ და არომატულ სპირტებს. თუ ჰიდროქსილის ჯგუფი უშუალოდ ბენზოლის ბირთვს უკავშირდება, მაშინ ასეთ ნაერთებს ფენოლები ეწოდება. ჰიდროქსილის ჯგუფების რაოდენობა მოლეკულაში სპირტებისა და ფენოლების ატომიანობას განაპირობებს. არჩევენ ერთ-, ორ-, სამ- და მრავალატომიან სპირტებსა და ფენოლებს.

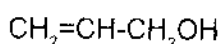
6.1. სპირტები

სპირტების მოლეკულებში ჰიდროქსილის ჯგუფი დაკავშირებულია sp^3 -ჰიბრიდიზებულ მდგომარეობაში მყოფ ნახშირბადატომთან.

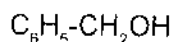
ნომენკლატურა და იზომერია. რადიკალურ-ფუნქციური ნომენკლატურით სპირტების სახელწოდება წარმოედება შესაბამისი რადიკალების დასახელებისაგან.



იზოპროპილის სპირტი

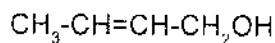


ალილის სპირტი

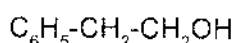


ბენზილის სპირტი

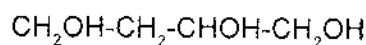
ჩანაცვლებითი ნომენკლატურით სპირტების სახელწოდება იწარმოება შესაბამისი ნახშირწყალბადის სახელწოდებაზე სუფიქსის —ოლი დართვით. ამასთან, მთავარი ჯაჭვის დანომვრა ხდება იმ ბოლოდან, რომელთანაც უფრო ახლისაა ჰიდროქსილის ჯგუფი და ლოკანტით მიეთითება ამ უკანასკნელის მდებარეობა.



2-ბუტენ-1-ოლი



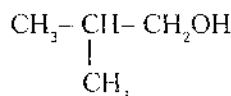
2-ფენილეთანოლი



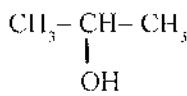
1,2,4-ბუტანტრიოლი

ზოგ სპირტს შემორჩენილი აქვს ტრივიალური სახელწოდება. მაგალითად, მეთანოლს ხის სპირტს უწოდებენ, ეთანოლს — ღვინის სპირტს, 1,2,3-პროპანტრიოლს კი გლიცეროლს (გლიცერინს).

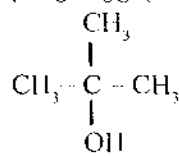
ჰიდროქსილის ჯგუფი სპირტის მოლეკულაში შეიძლება დაკავშირებული იყოს პირველად, მეორეულ ან მესამეულ ნახშირბადატომთან, რის მიხედვითაც არჩევენ პირველად, მეორეულ და მესამეულ სპირტებს:



2-მეთილ-1-პროპანოლი
(იზობუტილის სპირტი)



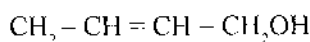
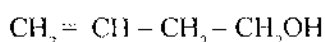
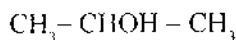
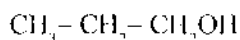
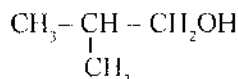
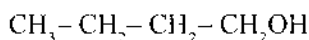
2-პროპანოლი
(მეორ-პროპილის სპირტი)



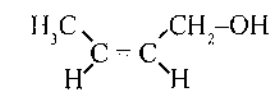
2-მეთილ-2-პროპანოლი
(მესამ-ბუტილის სპირტი)

დიოლების კლასიფიკაციას ახდენენ ჰიდროქსილის ჯგუფების ურთიერთმდებარეობის მიხედვით. ისინი შეიძლება უკავშირდებოდნენ მეზობელ ნახშირბადატომებს (ვიც-დიოლები) ან ერთმანეთისაგან უფრო დაშორებულნი იყვნენ (1,3-დიოლები, 1,4-დიოლები და ა.შ.). თუმცა, არსებობს ერთეული შემთხვევები, როდესაც ორივე ჰიდროქსილის ჯგუფი ერთ ნახშირბადატომთან არის დაკავშირებული (გემ-დიოლები).

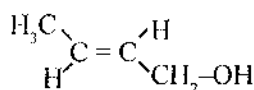
სპირტების კომპოლოგიურ რიგის (ცხრ. 6.1.) წევრებისათვის დამახასიათებელია ნახშირბადული ჯაჭვისა და ჰიდროქსილის ჯგუფის ან ჯერადი ბმის მდებარეობის იზომერია:



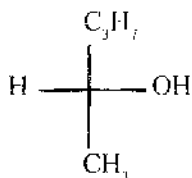
გარდა ამისა, ენოლებს ახასიათებს გეომეტრიული იზომერია, ხოლო ქირალური ნახშირბადატომის შემცველ სპირტებს – ოპტიკური იზომერია



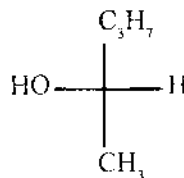
(Z)-2-ბუტენ-1-ოლი



(E)-2-ბუტენ-1-ოლი



(2R)-2-პენტანოლი



(2S)-2-პენტანოლი

ცხრ. 6.1. ზოგიერთი სპირტის ღებობისა და დუღილის ტემპერატურები

ფორმულა	სახელწოდება	$t_{\text{ღებ}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{დუღ}}^{\circ}\text{C}$
CH_3OH	მეთანოლი	-97,8	64,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ეთანოლი	-117,3	78,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-პროპანოლი	-127	97,2
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	2-პროპანოლი	-88,5	82,3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-ბუტანოლი	-89,5	117,7
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_3$ OH	2-ბუტანოლი	-114,7	100
CH_3 $\text{CH}_3\text{-C-OH}$ CH_3	2-მეთილ-2-პროპანოლი	25,5	83
$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{OH}$ CH_3	2-მეთილ-1-პროპანოლი	-108	108,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-პენტანოლი	-78,5	138
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	1-ჰექსანოლი	-51,6	157,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$	ფენილმეთანოლი	-15	205
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$	2-პროპენ-1-ოლი	-129	97
$\text{CH}_2=\text{C-CH}_2\text{OH}$	2-პროპენ-1-ოლი	-48	114
$\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$	1,2-ეთანდიოლი	-12	198
$\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$	1,2,3-პროპანტრიოლი	18	290

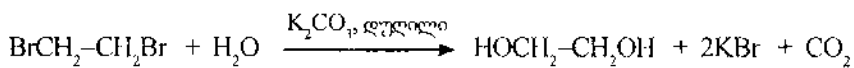
მიღების მეთოდები. სპირტების მიღების ზოგადი მეთოდებია:

ჰალოგენანარმებისჰიდროლიზი. ალკანოლები მიიღება მონოჰალოგენანარმებზე ტუტის წყალხსნარის მოქმედებით:

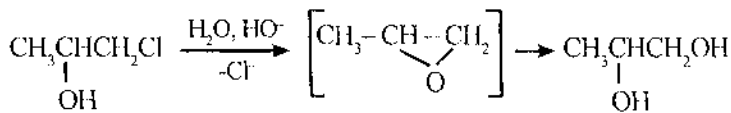


რეაქციის ჩატარების პირობები დამოკიდებულია რადიკალისა და ჰალოგენის ბუნებაზე (იხ. 5.1, 5.2, 5.3).

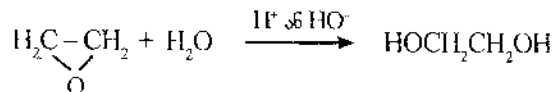
დიოლების მიღება შესაძლებელია ანალოგიური მეთოდებით. მაგალითად, დიჰალოგენანარმების ან ჰალოგენჰიდრიდების ჰიდროლიზით:



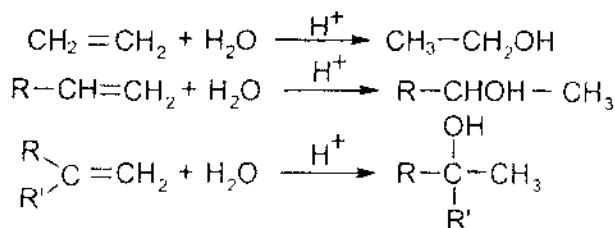
ჰიდროლიზი მიმდინარეობს ტუტე არეში, ეპოქსიდების წარმოქმნის სტადიის გავლით:



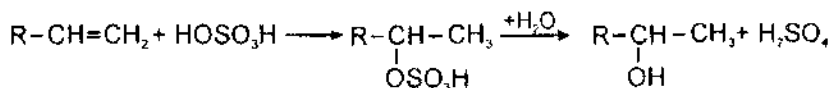
ვიც-დიოლების მიღების საწარმოო მეთოდი მყავა ან ტუტე კატალიზის პირობებში ეპოქსიდების ჰიდროლიზია:



ალკენებისჰიდრატაცია. ალკენებთან წყლის მიერთების პროცესი მიმდინარეობს მყავა კატალიზატორების (H_2SO_4 , H_3PO_4) თანაობისას მარკოვნიკოვის წესით. ამასთან, ეთილენის ჰიდრატაციით მიიღება პირველადი სპირტი, ხოლო მისი ჰომოლოგების ჰიდრატაციით – მეორეული ან მესამეული სპირტები:



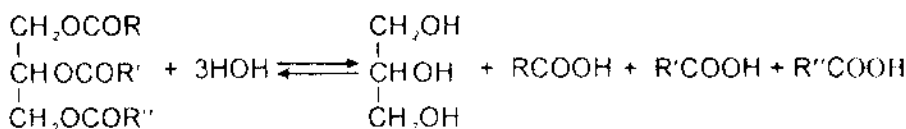
ალკენების ურთიერთქმედება გოგირდმყავასთან. კონცენტრირებული გოგირდმყავას ალკენთან ელექტროფილური მიერთების რეაქციის შედეგად ჯერ წარმოიქმნება ალკილგოგირდმყავა, ხოლო ამ უკანასკნელის ჰიდროლიზით კი მიიღება ალკანოლი:



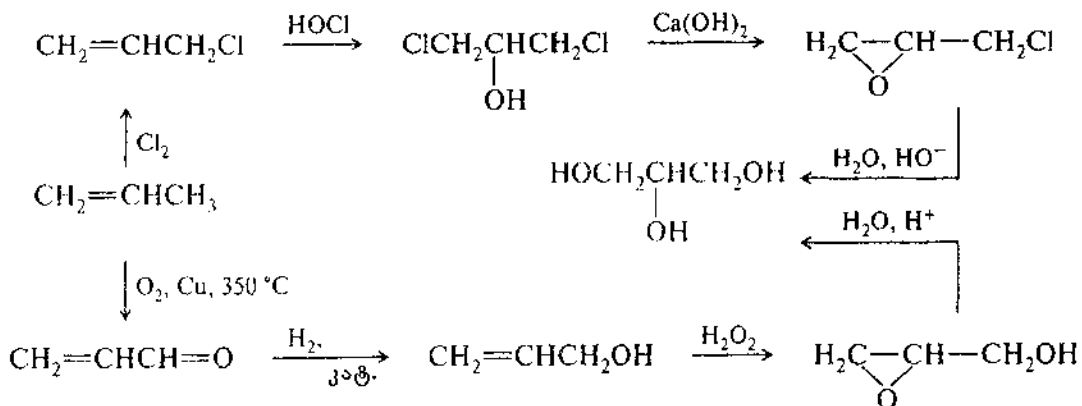
მრეწველობაში ეთანოლს ღებულობენ ნავთობის კრეკინგის დროს წარმოქმნილი ეთილენის კატალიზური ჰიდრატაციით. ეს რეაქცია შექცევადია. ვინაიდან იგი აირად ფაზაში მიმდინარეობს და დაკავშირებულია ნივთიერების რაოდენობის შეცვრებასთან, ამიტომ წონასწორობის მარჯვნივ გადასაზრელად, ე.ი. სპირტის გამოსავლიანობის გასაზრდელად, ლე-შატელიეს პრინციპის თანახმად, საჭიროა ამ რეაქციის ჩატარება მაღალი წნევის პირობებში. პროცესის დასაჩქარებლად იყენებენ კატალიზატორს – ალუმოსილიკატზე დაფენილ ფოსფორმყავას. აღნიშნული რეაქცია ეგზოთერმულია და მაღალი ტემპერატურა წონასწორობას მარცხნივ გადახრის. ამიტომ შერჩეულია პროცესის ჩატარების ოპტიმალური პირობები: 260-300°C ტემპერატურა და 7,5-10 მპა წნევა.

რთული აღნაგობის სპირტების მისაღებად ეს მეთოდი არ გამოიყენება, რადგან ალკენების ჰიდრატაციისას, რომელიც კარბკაციონის წარმოქმნის შუალედური სტადიით მიმდინარეობს, ხშირად ხდება ნახშირბადული ჯაჭვის იზომერიზაცია.

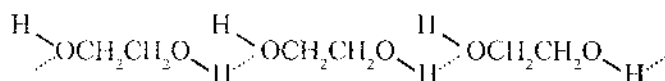
გლიცეროლი ცხიმის ჰიდროლიზით პირველად მიიღო კ.შეელემ:



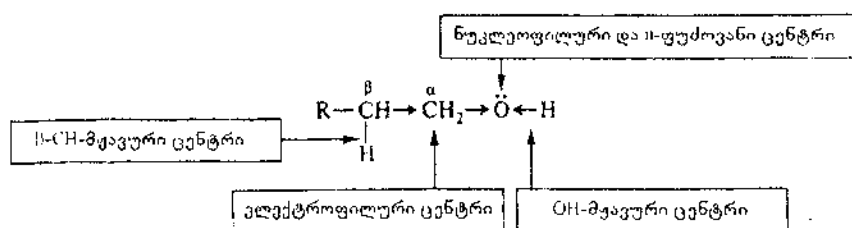
უკანასკნელ ხანებში ამ სპირტს ტექნიკაში ღებულობენ სინთეზური გზით, ნავთობის კრეკინგის ერთ-ერთი პროდუქტიდან – პროპილენიდან. სინთეზის პროცესი შეიძლება ორი გზით წარიმართოს და სქემატურად ასე შეიძლება გამოისახოს:



ფიზიკური თვისებები. $\text{C}_1 - \text{C}_{11}$ სპირტები სითხეებია, ხოლო პომოლოგიური რიგის უფრო მაღალი წევრები – მყარი ნივთიერებები. $\text{C}_1 - \text{C}_7$ სპირტებს აქვს აქვს ალკოჰოლის სუნი, მწკვევე გემო და ფიზიოლოგიური მოქმედება. ისინი წყალს ერევიან ნებისმიერი თანაფარდობით. ნახშირბადული ჯაჭვის ზრდასთან ერთად ხსნადობა მნიშვნელოვნად მცირდება. სპირტების უმრავლესობისათვის დამახასიათებელია კარგი ხსნადობა ორგანულ გამხსნელებში. შესაბამის ნახშირწყალბადებთან შედარებით მათი ლღობისა და დუღილის ტემპერატურები უფრო მაღალია, რაც მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების წარმოქმნითაა გამოწვეული. ამ უკანასკნელთა რიცხვი პოლიოლებში უფრო მეტია, რაც პოლიმერული ტიპის ასოციაციების წარმოქმნას და, აქედან გამომდინარე, ამ ნაერთების სიბლანტისა და დუღილის ტემპერატურის ზრდას განაპირობებს:

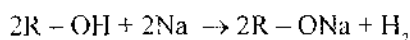


ქიმიური თვისებები. სპირტების მოლეკულებში შეიძლება გამოვყოთ შემდეგი სარეაქციო ცენტრები: OH-მჟავური ცენტრი, რომელიც O—H ბმის მაღალი პოლარობის გამო განაპირობებს პროტონის მოწყვეტის შესაძლებლობას; ნუკლეოფილური და n-ფუძოვანი ცენტრი – გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილის მქონე ჟანგბადის ატომი; ელექტროფილური ცენტრი – α-ნახშირბადატომი, რომელზეც ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი გამოწვეულია მეზობელი ჰიდროქსილის ჯგუფის -I-ეფექტით; β-CH-მჟავური ცენტრი, რომელშიც C—H ბმის პოლარიზაცია განპირობებულია, აგრეთვე, ჰიდროქსილის ჯგუფის ელექტრონაცეპტორული გავლენით.

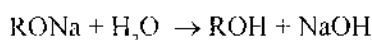


ამგვარი აღნაგობის გამო სპირტების თვისებები ძალზე მრავალფეროვანია.

სპირტების მჟავური და ფუძე თვისებები. სპირტები სუსტი OH-მჟავებია ბრენსტედის მიხედვით და ხისტი მჟავები პირსონის მიხედვით. ამიტომ O—H ბმის გაწყვეტა ხორციელდება აქტიური ლითონების (Na, K, Mg, Al) მოქმედებით. რეაქცია ენერგიულად მიმდინარეობს. ამ დროს გამოიყოფა წყალბადი და მიიღება ალკოჰოლატი:

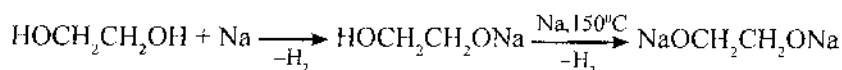


მიღებული ალკოქსიდები (ალკოჰოლატები) უფრო, მყარი ნივთიერებებია, რომლებიც წყლის მოქმედებით ადვილად ჰიდროლიზდება:



ალკოჰოლატების წარმოქმნა მით უფრო ადვილად ხდება, რაც უფრო ძლიერ მჟავურ თვისებებს ავლენს სპირტი (იხ. III თავი).

პოლიოლები ურთიერთქმედებს აქტიურ ლითონებთან და უწყლო ტუტეებთან (შექცევად). ეთილენგლიკოლის რეაქცია ნატრიუმთან პირველი OH-ჯგუფის მონაწილეობით ადვილად მიმდინარეობს, მაგრამ ნატრიუმის შემდგომი მოქმედება, ანიონური ცენტრის ელექტრონდონორული გავლენის გამო, უფრო ხისტ პირობებში ხორციელდება:

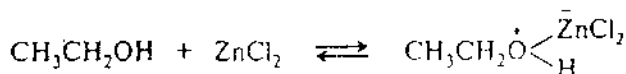
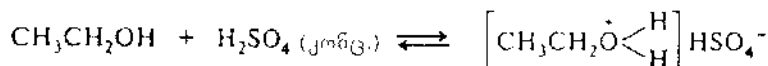


ვიც-დიოლური ფრაგმენტის შექცეული პოლიოლები სპილენძის ჰიდროქსიდთან წარმოქმნის ლურჯი ფერის ხელატურ კომპლექსებს:



ეს რეაქცია გამოიყენება აღნიშნული ტიპის პოლიოლების აღმოსაჩენად.

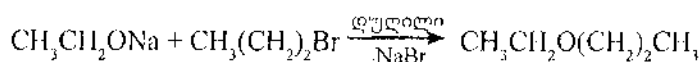
სპირტები, როგორც სუსტი n -ფუძეები ბრენსტედის მიხედვით და ზისტი ფუძეები პირსონის მიხედვით, ოქსონიუმის მარილებს წარმოქმნის ძლიერ და ზისტ მჟავებთან ურთიერთქმედებისას:



ამრიგად, სპირტებს აქვს სუსტი მჟავა და სუსტი ფუძე თვისებები, ე.ი. ამფოტერული ნაერთებია.

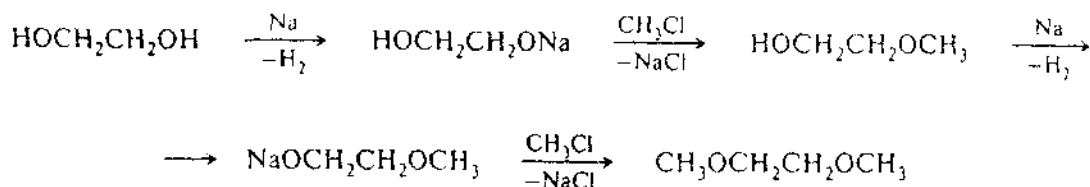
ნუკლეოფილური ცენტრის მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციები. ჟანგბადის ატომის მაღალი ელექტროუარყოფითობისა და მცირე პოლარიზებადობის გამო სპირტები სუსტი ნუკლეოფილებია.

ჰალოგენალკანებისა და დიალკილსულფატების მოქმედებით ხდება სპირტების ალკილირება და მარტივი ეთერების წარმოქმნა. სპირტების ნუკლეოფილურობა შეიძლება მნიშვნელოვნად გაიზარდოს მათი ალკოჰოლატებად გარდაქმნის შედეგად:



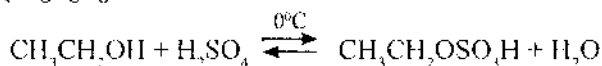
აღნიშნულ რეაქციაში (ვილიამსონის რეაქცია) მეთრეული და შესამეული ჰალოგენალკანების ან მეთრეული და შესამეული სპირტების ალკოჰოლატების გამოყენებისას რეაქციის გამოსავალი დაბალია, რადგან პარალელურად მიმდინარეობს დეჰიდროჰალოგენირების რეაქცია.

ვილიამსონის რეაქცია დიოლებისათვის საფეხურებრივად წარიმართება მონო- და დიეთერების წარმოქმნით:

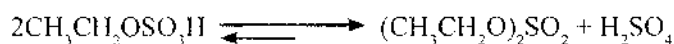


ეთილენგლიკოლის მონოალკილეთერებს ცელოზოლვებს უწოდებენ. მათ იყენებენ გამსხნელებად.

არაორგანული და ორგანული მჟავების ან მათი ფუნქციური ნაწარმების მოქმედებისას ხდება სპირტების აცილირება. არაორგანულ მჟავებთან შედარებით ადვილად ურთიერთქმედებს მხოლოდ პირველადი სპირტები. რეაქციის პროდუქტები რთული ეთერებია:

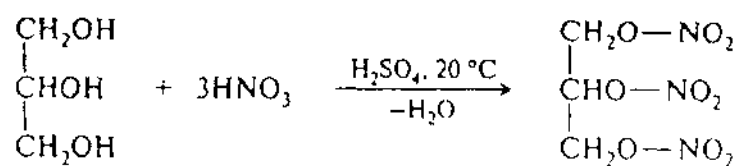


გაცხელებისას ხდება მიღებული რთული ეთერების დისპროპორცია:



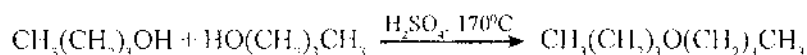
მეთრეული და შესამეული სპირტების გოგირდმჟავასთან გაცხელებისას მიმდინარეობს დეჰიდრატაციის პროცესი.

გლიცეროლის ნიტრირებით მიიღება მისი ტრინიტრატი:



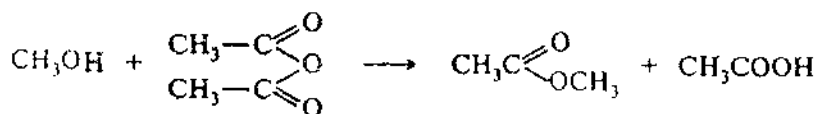
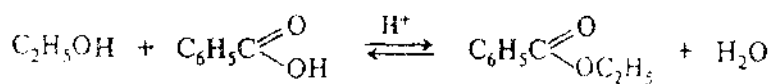
მიღებულ პროდუქტს, რომელსაც, ზშირად, არასწორად ნიტროგლიცერინს უწოდებენ, გამოიყენება დინამიტის დასამზადებლად. ამავე მიზნებისათვის იხმარება ეთილენგლიკოლის დინიტრატი. გლიცეროლის ტრინიტრატის 1%-იანი სპირტხსნარი გამოიყენება სისხლძარღვების გასათავისუფლებლად მწვავე სტენოკარდიული შეტევებისას. სამკურნალო პრეპარატები სუსტაქი და ნიტრონგი ნიტროგლიცერინის პროლონგირებული (ხანგრძლივი მოქმედების) მიკროკაფსულური ფორმებია, რომლებსაც იყენებენ გულის იშემიური დაავადების დროს სტენოკარდიული შეტევების თავიდან ასაცილებლად.

ჭარბი პირველადი სპირტის კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან გაცხელებისას წარმოიქმნება მარტივი ეთერი:



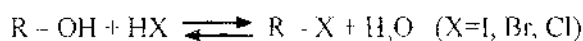
მეორეული და მესამეული სპირტები ამ პირობებში აღკენებად გარდაიქმნება (იხ. 4.3.1).

კარბონმჟავებთან, აცილჰალოგენიდებთან და კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებთან ურთიერთქმედებისას ხდება სპირტების აცილირება რთული ეთერების წარმოქმნით:



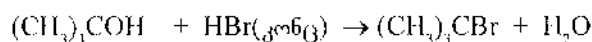
ელექტროფილური ცენტრის მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციები, სპირტების მონაწილეობით მიმდინარე მრავალი რეაქცია ხორციელდება ნუკლეოფილის მიერ α -ნახშირბადატომის (ელექტროფილური ცენტრი) შეტევით. შედეგად ხდება C-O ბმის გაწყვეტა და ჰიდროქსილის ჯგუფის ჩანაცვლება.

სპირტები ურთიერთქმედებს ჰალოგენწყალბადებთან ან მათ კონცენტრირებულ წყალხსნარებთან:

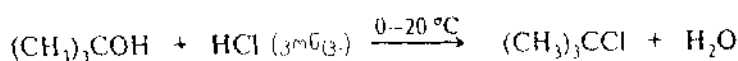
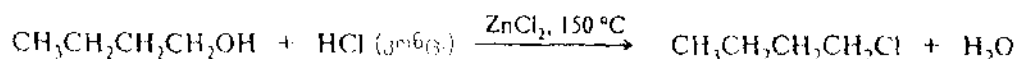


აღნიშნულ რეაქციაში ყველაზე მეტ აქტივობას ამჟღავნებს ალილური და ბენზილური ტიპის სპირტები, აგრეთვე, მესამეული სპირტები. ამასთან, რადიკალის სიგრძის ზრდასთან ერთად სპირტების აქტივობა ეცემა.

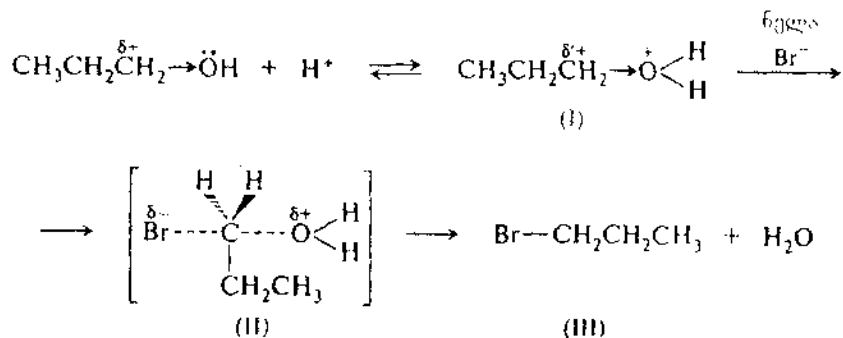
რაც შეეხება ჰალოგენწყალბადებს, მათი რეაქციისუნარიანობა რიგში $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ მატულობს, რაც მჟავას სიძლიერისა და ნუკლეოფილურობის შემცირებას უკავშირდება. იმის გამო, რომ იოდწყალბადმჟავა აღადგენს რეაქციის შედეგად წარმოქმნილ ჰალოგენალკანებს შესაბამის ნახშირწყალბადებადგამდამის გამოყენება შეზღუდულია. მეორეული და მესამეული სპირტებიდან ბრომიდების მიღება ხდება კონცენტრირებული ბრომწყალბადმჟავას გამოყენებით პირველად სპირტებთან კი იყენებენ კონცენტრირებული ბრომწყალბადმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევს:



ქლორწყალბადმჟავა ოთახის ტემპერატურაზე ადვილად რეაგირებს მხოლოდ მესამეულ სპირტებთან, მეორეული და პირველადი სპირტების შემთხვევაში კი საჭიროა კატალიზატორის (თუთიის ქლორიდი) გამოყენება ან ხარაქციო ნარევს გაჯერება ქლორწყალბადით:

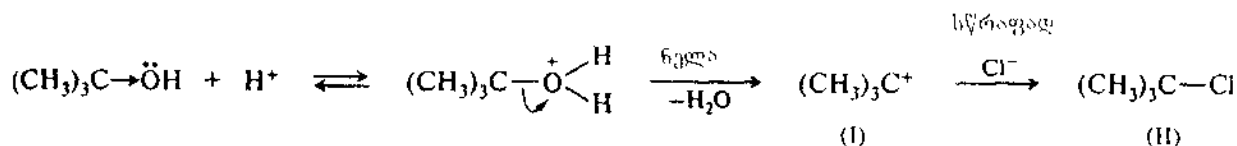


პირველადი სპირტები ჰალოგენწყალბადებიან რეაგირებს S_N2 მექანიზმით, მესამეული, ალილური და ბენზილური ტიპის სპირტები – S_N1 მექანიზმით, ხოლო მეორეული სპირტები – შერეული მექანიზმით. რეაქცია ორივე მექანიზმით იწყება პირველადი ალკილის რადიკალის შემცველი ოქსონიუმ-იონის (I) წარმოქმნით, რომლის α -ნახშირბადატომზე (იგი პროტონის მიერთების გამო უფრო ელექტროფილური ხდება, ვიდრე საწყის სპირტშია – $\delta^+ > \delta^+$) შეტევა რეაქციის მაღიმიტირებელ სტადიაში ხორციელდება ბრომიდ-იონით. შუალედური (II) მდგომარეობის გავლით ხდება ახალი α -C-Br ბმის წარმოქმნა და, სინქრონულად, ძველი C-O ბმის გაწყვეტა წყლის გამოყოფითა და ჰალოგენალკანის (III) წარმოქმნით:



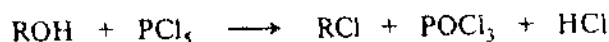
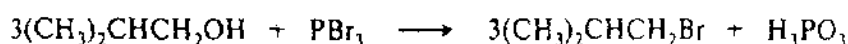
რადგან ჰალოგენიდ-იონი ოქსონიუმ-იონის α -ნახშირბადატომს უტევს “ზურგიდან”, ოპტიკურად აქტიურ სპირტებში რეაქციის შედეგად ხდება ქირალური ნახშირბადის ატომის კონფიგურაციის შეცვლა.

მესამეული, ალილური და ბენზილური ტიპის სპირტებში წარმოქმნილი ოქსონიუმ-იონი დისოცირდება სტაბილური კარბკატიონის წარმოქმნით (I), რომელსაც სწრაფად უერთდება ჰალოგენიდ-იონი და რეაქციის პროდუქტი (II) მიიღება (S_N1 მექანიზმი):

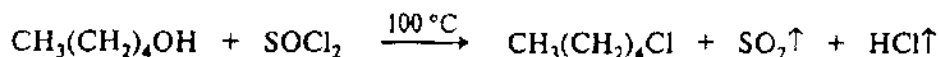


ოპტიკური სპირტების შემთხვევაში S_N1 მექანიზმით ჩანაცვლების პროდუქტი ჰალოგენნახშირწყალბადების რაციმული ნარევი.

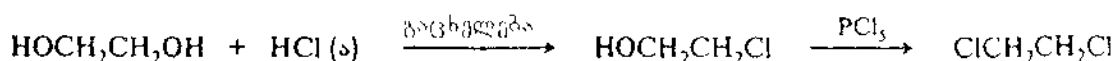
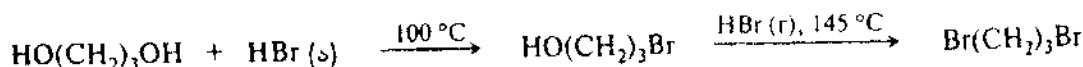
თანაური პროდუქტების მიღების თავიდან აცილების მიზნით სპირტებიდან ჰალოგენწარმოებს ღებულობენ ფოსფორის ჰალოგენიდების მოქმედებით:



ლაბორატორიულ პირობებში რეაგენტად თიონილქლორიდს იყენებენ:

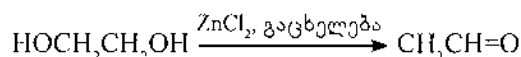


პოლიოლებში, ერთათომიანი სპირტების ანალოგიურად, ჰიდროქსილის ჯგუფების შეცვლა ჰალოგენის ატომებით ხორციელდება იმავე რეაგენტებით, გახურების პირობებში:

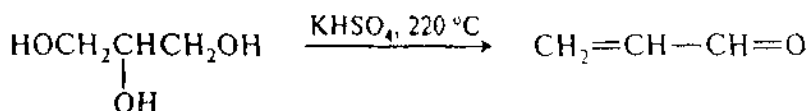


ელიმინირების რეაქციები. მინერალური ან ლუისის მჟავების თანაობისას სპირტების გაცხელებით შიგამოლეკულური დეჰიდრატაციის (β-ელიმინირების) შედეგად ალკენები მიიღება. მეორეული ან მესამეული სპირტების შემთხვევაში წყლის გამოყოფა ხდება ზაიცევის წესით: პროტონის მოხლეჩა ხორციელდება,

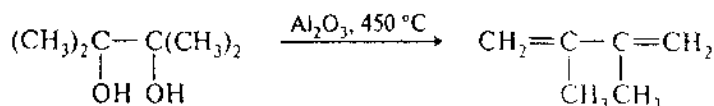
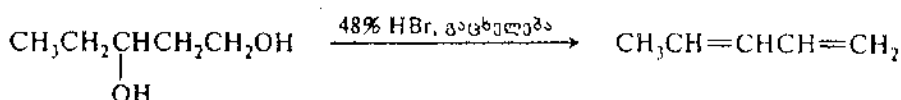
ან თუთიის ქლორიდის თანაობისას, კარბონილური ნაერთები მიიღება (რეაქციის შუალედური პროდუქტები ენოლდება):



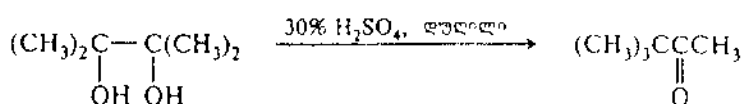
გლიცეროლის დეჰიდრატაციის პროდუქტი უჯერი ალდეჰიდი – აკროლენია:



თუ დიოლის მოლეკულის შედგენილობაში ოთხი ან მეტი ნახშირბადატომია, შესაძლებელია ორი მოლეკულა წყლის მოხლეჩა და შეუღლებული დიენების წარმოქმნა:

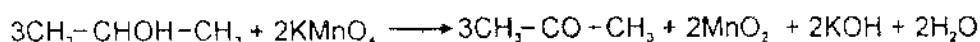
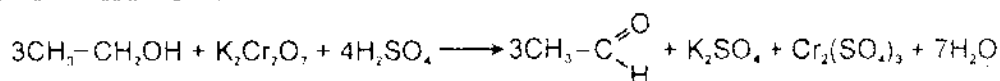


თავისებურ გარდაქმნას განიცდის ვიც-დიოლები, რომელთა მოლეკულების შედგენილობაში ორივე ჰიდროქსილის ჯგუფი მესამეულ ნახშირბადატომთან არის დაკავშირებული:



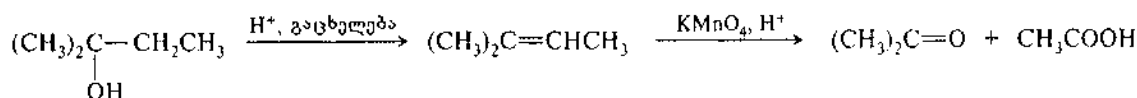
საწყისი დიოლის სახელწოდებაა პინაკონი, ხოლო მიღებული კეტონისა – პინაკოლინი, რის გამოც ამ გარდაქმნას პინაკოლინურ გადაჯგუფებას უწოდებენ. ეს რეაქცია შემდგომში განხორციელდა მრავალ სხვა ალიფატურ, არომატულ და ციკლურ ვიც-დიოლზე.

ჟანგვა. მჟანგავების (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) მოქმედებით სპირტები იჟანგება, პირველადი – ალდეჰიდებად, მეორეული კი – კეტონებად:

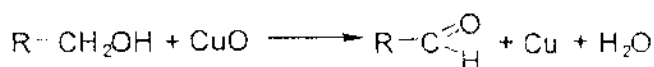


თუ წარმოქმნილი ალდეჰიდი არ მოვაშორეთ სარეაქციო არეს, იგი შესაბამის კარბონმჟავად დაიჟანგება.

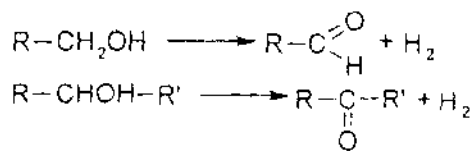
მესამეული სპირტები მდგრადია მჟანგავების მიმართ ნეიტრალურ და ტუტე არეში, რითაც შესაძლებელია მათი გამოჩენა პირველადი და მეორეული სპირტებისაგან. მჟავა არეში მესამეული სპირტი განიცდის დეჰიდრატაციას ალკენის წარმოქმნით, რომელიც შემდგომში იჟანგება $\text{C}-\text{C}$ ბმის გაწყვეტით და კეტონი და კარბონმჟავა მიიღება:



მჟანგავად შეიძლება გამოვიყენოთ გავარკვრებული სპილენძის მავთულიც, რომელიც დაფარულია შავი ოქსიდის ფენით. თუ ასეთ მავთულს ჩავუშვებთ სპირტში, სპილენძის მოწითალო შეფერვა აღდგება, ხოლო სპირტი გარდაიქმნება ალდეჰიდად:

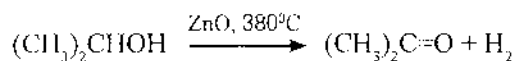


ჟანგვის პროდუქტების მიღება შეიძლება აგრეთვე ალკანოლების დეჰიდრირებით. დაქუცმაცებული კატალიზატორის (Cu , Pt , Pd) ზედაპირზე სპირტების ორთქლის გატარებისას $200-300^\circ\text{C}$ ტემპერატურის პირობებში ხდება მათი დეჰიდრირება:

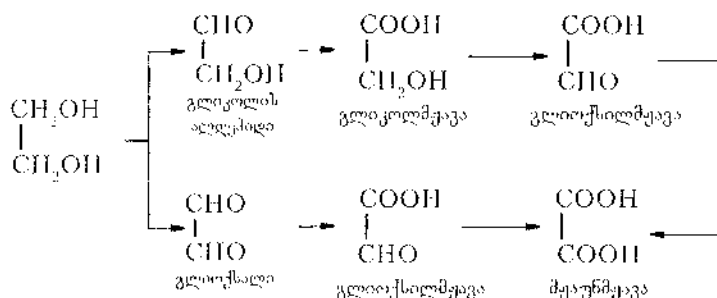


ამ მეთოდის უპირატესობა მჟანგავების გამოყენებით განხორციელებულ მეთოდებთან შედარებით იმაში მდგომარეობს, რომ არ ხდება ალდეჰიდების შემდგომი დაჟანგვა კარბონმჟავებად.

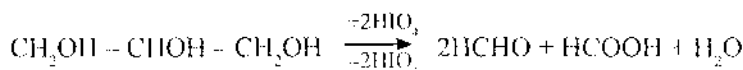
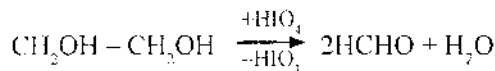
აღნიშნულ რეაქციაზეა დაყარებული აცეტონის მიღების სამრეწველო ხერხი:



პოლიოლების დაჟანგვის შედეგად წარმოიქმნება რეაქციის პროდუქტთა ნარევი. მაგალითად, ეთილენგლიკოლის დაჟანგვა აზოტმჟავით ან ქრომ (III)-ის ოქსიდით ასე მიმდინარეობს:



ვიცინალური სპირტები იჟანგება, აგრეთვე, იოდმჟავით. ამ დროს ხდება C-C ბმის გაწყვეტა და კარბონილური ნაერთების ან კარბონმჟავას წარმოქმნა:



ცალკეული წარმომადგენლები. მეთანოლი პირველად მიღებულ იქნა ხის “შშრალი გამოხდით” (გახურებით უპაერი სივრცეში), საიდანაც წარმოიქმნა მისი სახელწოდება – ხის სპირტი. გამოიყენება საწვავად, გამსხნელად ლაქ-საღებრების წარმოებაში. მისგან ღებულობენ ფორმალდეჰიდს, შესაბამის ეთერებს, სამკურნალო პრეპარატებს და სხვ. მეთანოლი ძლიერ ტოქსიკური ნივთიერებაა. 5-10 გ-ის რაოდენობით მიღებისას ადამიანი ბრძანდება, ხოლო 30 გ – სასიკვდილოა.

ალკანოლებიდან ყველაზე დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს ეთანოლს. მას, როგორც საუკეთესო გამსხნელს, იყენებენ ქიმიური წარმოების სხვადასხვა დარგში, სამკურნალო პრეპარატების დასამზადებლად, პარფიუმერიაში. ეთანოლს ღებულობენ ხის მერქნის პიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილი გლუკოზის დუღილით (პიდროლიზური სპირტი). ტექნიკურ (მინარევეების შემცველ) ეთანოლს საწვავად ხმარობენ, ოღონდ წინასწარ ურევენ არასასიამოვნო სუნის მქონე შეფერილ დანამატებს. ასეთ სპირტს დენატურატს უწოდებენ. ეთანოლიდან ღებულობენ ბუტადინს, დიეთილეთერს, სასიამოვნო სუნის მქონე რთულ ეთერებს (“ხილის ესენციები”), ძმარმჟავას და მრავალ სხვა ნივთიერებას. ეთანოლის საფუძველზე ამზადებენ მრავალი სამკურნალო მცენარის ნაყენს. მედიცინაში მას იყენებენ, აგრეთვე, გარეგან ანტისეპტიკურ საშუალებად.

ეთილენგლიკოლი მოტკბო გემოს მქონე ბლანტი სითხეა. ძლიერი მზამია, იგი გამოიყენება პოლიეთერული ბოჭკოს (მაგალითად, ლავსანის) სინთეზისათვის. მისი 50%-იანი ხსნარი ანტიფრიზად იხმარება.

გლიცეროლი ტკბილი გემოს მქონე ბლანტი სითხეებია. ბუნებაში გავრცელებულია რთული ეთერების (ცხიმები) სახით. უწყლო გლიცეროლი ძალზე ჰიგროსკოპიულია (ჰაერიდან შთანთქავს 40%-მდე ტენს). გამოიყენება პარფიუმერული და კოსმეტიკური ნაწარმებისა და საცხებების კომპონენტად, კვების მრეწველობასა და ტყავის წარმოებაში. მისი დიდი რაოდენობა იხარჯება ტრინიტრატის დასამზადებლად.

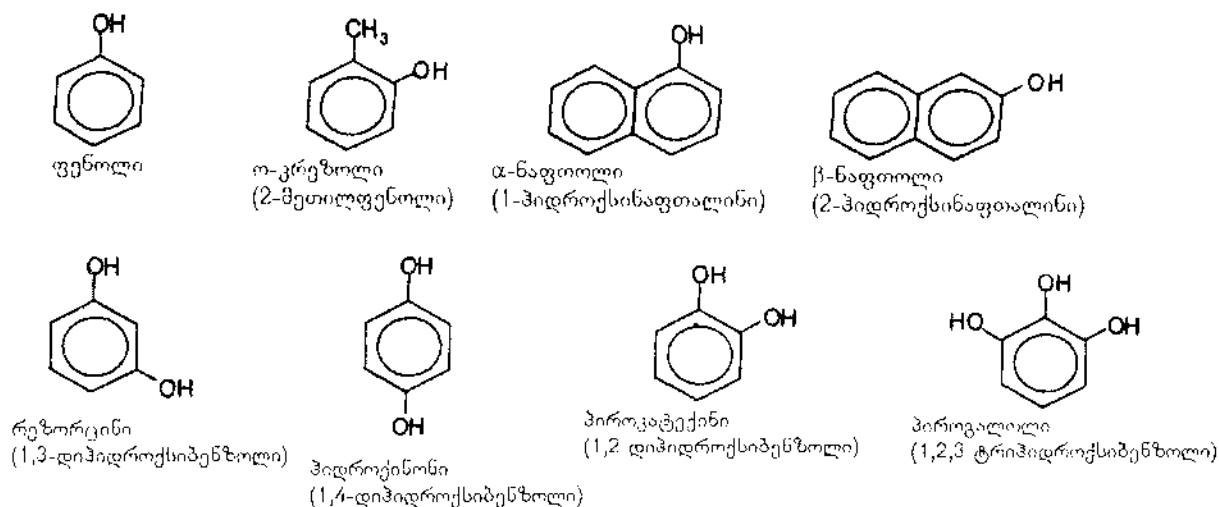
ოთხბატიანი სპირტებს ერითრიტებს უწოდებენ. მათი ერთ-ერთი წარმომადგენელი, პენტაერიტრიტი (2,2-დიჰიდროქსიმეთილ-1,3-პროპანდიოლი) უფრო, წყალში ხსნადი კრისტალური ნივთიერებაა, რომელსაც

ახასიათებს ალკანოლებისათვის დამახასიათებელი ყველა თვისება ელიმინირების რეაქციების გარდა. მისი ტეტრანიტრატი – სამკურნალო პრეპარატი ერინიტი გამოიყენება ქრონიკული კორონარული უკმარი-
სობის დროს. ერინიტს გააჩნია ნიტროვლიცერინის მსგავსი ფარმაკოლოგიური თვისებები, მაგრამ მისი
სამკურნალო ეფექტი ნაკლებად ძველი და გაცილებით ხანგრძლივია.

6.2. ფენოლები

არომატული ნახშირწყალბადების ჰიდროქსინაწარმებს, რომელთა მოლეკულებში ჰიდროქსილის ჯგუფები
დაკავშირებულია უშუალოდ ბენზოლის ბირთვთან. ფენოლები ეწოდება. ჰიდროქსილის ჯგუფის რაოდენობის
მიხედვით არჩევენ ერთ-, ორ- და მრავალატომიან ფენოლებს.

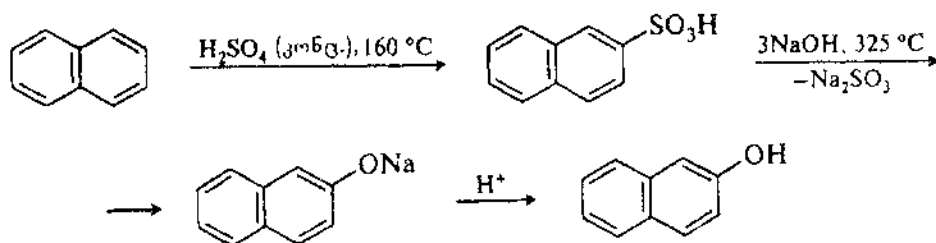
ჩანაცვლებითი ნომენკლატურით ფენოლების დასახელებისას არენის სახელწოდებას ერთვის პრეფიქსი
ჰიდროქსი- (ლოკანტის მითითებით). თუ არომატული ბირთვი ჩამნაცვლებებს შეიცავს, ფუძემდებლურ
სტრუქტურად ფენოლს ირჩევენ.



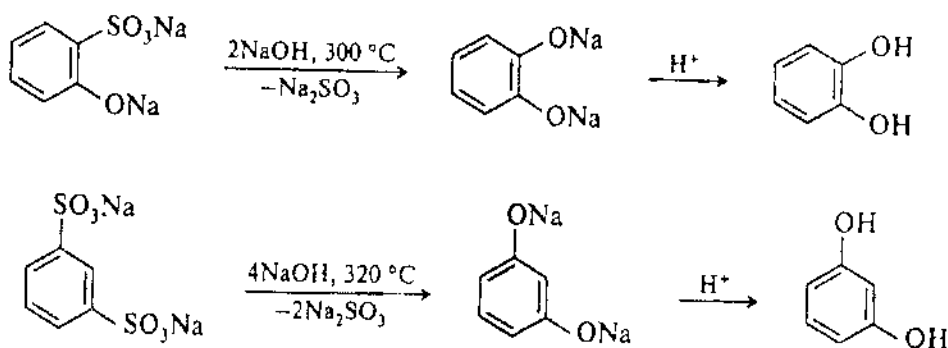
ფენოლების დასახელებისას ხშირად იყენებენ ტრივიალურ სახელწოდებებს (კრეზოლი - მეთილფენოლი,
თიმოლი - 2-იზოპროპილ-5-მეთილფენოლი, ფლოროვლუცინი - 1,3,5-ტრიჰიდროქსიბენზოლი და ა.შ.).

მიღების მეთოდები. საწარმოო მიზნებისათვის ფენოლს პირველ ხანებში გამოჰყოფდნენ ქვანახშირის
კოქსის დროს მიღებული ფისიდან (ამ ხერხით იგი მიღებულ იქნა 1834წ ფ.რუნგეს მიერ). ქვანახშირის
მშრალი გამოხდისას მიიღება ე.წ. “კარბოლური ზეთი” ($T_{\text{ფლ}} 175-210^{\circ}\text{C}$). მასში 40% ფენოლი და
კრეზოლებია. ამ გზით წარმოქმნილი ფენოლების რაოდენობა მცირეა, ამიტომ ამჟამად მათ ღებულობენ
შემდეგი სინთეზური ხერხებით:

სულფონმჟავების ნატრიუმის მარილების შეღებობით ტუტეებთან. ეს მიღების ერთ-ერთი ყველაზე ძველი
მეთოდია, მაგრამ დღემდე ინარჩუნებს თავის მნიშვნელობას. ნაფთალინიდან β-ნაფთოლის სინთეზის პირველ
ეტაპზე მიღებული ნაფთალინ-2-სულფონმჟავა გადაჰყავთ ნატრიუმის მარილში (სქემაში გამოტოვებულია),
რომელსაც ჯერ შეაღებენ ტუტესთან, ხოლო შემდეგ მინერალური მჟავათი შეამჟავებენ და ღებულობენ
საბოლოო პროდუქტს:

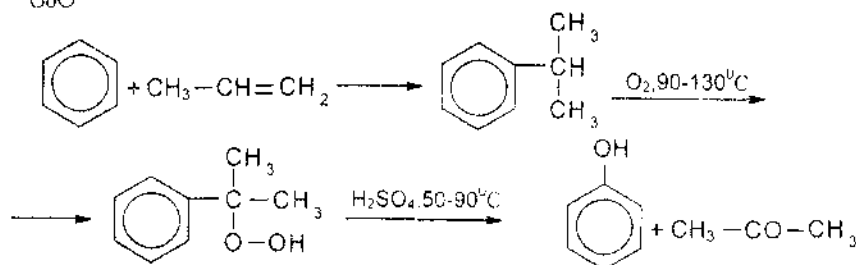


მრავალატომიანი ფენოლები შესაძლებელია, აგრეთვე, ამ მეთოდით იქნას მიღებული. საწყის ნივთიერებად
როგორც ჰიდროქსიბენზოლ-სულფონმჟავები, ისე ბენზოლ-დისულფონმჟავები გამოყენება:

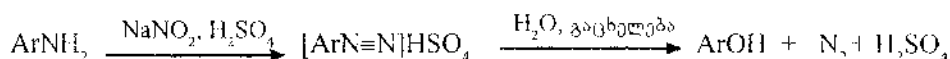


კუმოლური მეთოდით (ამჟამად ეს მეთოდი ყველაზე ფართოდაა გავრცელებული). სინთეზის საწყის ეტაპზე ბენზოლიდან და პროპილენიდან კატალიზატორის (AlCl_3) თანაობისას ღებულობენ იზოპროპილბენზოლს ანუ კუმოლს. შემდეგ ჰაერის ჟანგბადით ახდენენ კუმოლის თხევადფაზურ კატალიზურ ჟანგვას, ხოლო მიღებულ კუმოლის ჰიდროპეროქსიდს შლიან 70%-იანი გოგირდმჟავას მოქმედებით ფენოლად და აცეტონად:

ეს მეთოდი ეკონომიურად ხელსაყრელია, რადგან ფენოლის გარდა მიიღება მეორე მნიშვნელოვანი პროდუქტი - აცეტონი.



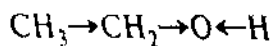
დიაზონიუმის მარილების დაშლა. ეს მეთოდი მნიშვნელოვანი ლაბორატორიული მეთოდია, რომლის საშუალებითაც არომატული ამინებიდან ღებულობენ ფენოლებს. ინტერმედიადია დიაზონიუმის მარილი:



ფიზიკური თვისებები. ფენოლი და მისი დაბალი ჰომოლოგები მკვეთრი დამახასიათებელი სუნის, უფრო, ადვილადლუბადი კრისტალური ნივთიერებები ან სითხეებია. ორ- და სამატომიანი ფენოლები ღებულობის უფრო მაღალი ტემპერატურების მქონე მყარი ნივთიერებებია. ფენოლები უფრო ნაკლებად აქროლადებია, ვიდრე სპირტები, რადგან ისინი წარმოქმნიან უფრო მტკიცე მოლეკულათშორის წყალბადურ ბმებს.

ფენოლი ცივ წყალში იხსნება ცუდად, ხოლო 68°C ტემპერატურაზე კი - განუხაზღვრელი რაოდენობით. სხვა ერთატომიანი ფენოლები წყალში მცირედ ხსნადებია, მაგრამ ისინი ადვილად იხსნებიან ეთერში, ბენზოლში, სპირტსა და ქლოროფორმში. ჰიდროქსილის ჯგუფების რიცხვის ზრდა იწვევს მრავალატომიანი ფენოლების წყალში ხსნადობის მატებას. ასევე უკეთესია მათი ხსნადობა პოლარულ ორგანულ გამხსნელებში.

ქიმიური თვისებები. ფენოლები შედის როგორც არომატული ბირთვისა და ფენოლური ჰიდროქსილისათვის დამახასიათებელ რეაქციებში. ქიმიური თვისებებით ისინი ემსგავსებიან ნაჯერ ერთატომიან სპირტებს (ურთიერთქმედებენ ტუტე ლითონებთან, წარმოქმნიან მარტივ და რთულ ეთერებს), მაგრამ რიგი თვისებებით განსხვავდებიან ალკანოლებისაგან, რაც გამოწვეულია ჰიდროქსილის ჯგუფისა და არომატული ბირთვის ურთიერთგავლენით. ბენზოლის ბირთვის π -ელექტრონული სისტემა ნაწილობრივ გადაიფარება ჟანგბადის ორელექტრონიანი p-ორბიტალით, რომელიც არომატული ბირთვის სიბრტყის მართობულადაა ორიენტირებული; ხდება p, π -შეუღლება და წარმოიქმნება რეაქტიულობის ერთიანი π -სისტემა, რომლის ელექტრონული სიმკვრივე გადაწეულია არომატული ბირთვისაკენ. ეს, თავის მხრივ, განაპირობებს O-H ბმის პოლარიზაციის ხარისხის მნიშვნელოვან ზრდას, რის გამოც წყალბადის ატომი უფრო მოძრავი და რეაქტიულობისაგან ხდება. ამრიგად, ფენოლის რადიკალის გავლენით ჰიდროქსილის ჯგუფში წყალბადის ატომის ჟანგბადთან ბმა სუსტდება, რაც აადვილებს წყალბადის მოწყვეტას პროტონის სახით, ანუ ფენოლის დისოციაციას. ფენოლი გაცილებით უფრო ძლიერი მჟავური თვისებებით ხასიათდება (მას კარბოლმჟავასაც უწოდებენ), ვიდრე ალკანოლი, თუმცა იგი მინერალურ და ორგანულ მჟავებთან შედარებით ბევრად უფრო სუსტია და ლაკმუსის ხსნარს ფერს არ უცვლის.

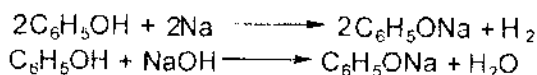


ამავე დროს ფენოლური ჰიდროქსილის ფუძე და ნუკლეოფილური თვისებები, სპირტულთან შედარებით, შემცირებულია.

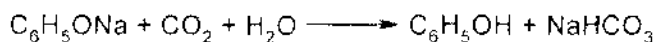
ჰიდროქსილის ჯგუფის +M-ეფექტის გამო იცვლება $\text{C}_{Ar}-\text{O}$ ბმის მახასიათებლები. იგი უფრო მოკლეა, ვიდრე $\text{C}-\text{O}$ ბმა სპირტებში და, შესაბამისად, მეტია მისი სიმტკიცეც. ამიტომ $\text{C}_{Ar}-\text{OH}$ ბმის გაწყვეტით მიმდინარე რეაქციები ფენოლებში ძალზე იშვიათია.

ფუძე-მჟავური თვისებები.

ალკოჰიდ-იონებთან შედარებით ფენოქსიდ-იონის უფრო მაღალი სტაბილურობის გამო ფენოლების მჟავური თვისებები უფრო ძლიერია, ვიდრე სპირტებისა. ალკანოლებისაგან განსხვავებით, ფენოლი ურთიერთქმედებს არა მარტო ტუტე ლითონებთან, არამედ ტუტეებთანაც და წარმოქმნის ფენოლატებს:



ალკოჰოლატები პრაქტიკულად სრულად ჰიდროლიზდება წყლით, მაშინ როცა ფენოლატის ჰიდროლიზის პროცესი შექცევადია და ფენოლატიდან ფენოლის მისაღებად მჟავაა საჭირო. ამასთან, ფენოლის მჟავა თვისებები იმდენად სუსტადაა გამოხატული, რომ ფენოლატიდან ფენოლის გამოძევება ნახშირმჟავათიც კი შეიძლება:



ელექტრონდონორული ჩამსაცვლებლები რამდენადმე ამცირებს ფენოლების მჟავურ თვისებებს, მაშინ როცა ელექტრონაქცეპტორული ჩამსაცვლებლების გავლენით მჟავიანობა მკვეთრად იზრდება. ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, მეორე ჰიდროქსილის ჯგუფის ელექტრონდონორული თვისებების გამო, მოსალოდნელი იყო $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{O}^-$ იონის სტაბილურობისა და, შესაბამისად, მჟავიანობის შემცირება ორატომიან ფენოლებში. სინამდვილეში მათი მჟავიანობა რამდენადმე ჭარბობს ფენოლისას. ამის მიზეზი, სავარაუდოდ, ორატომიანი ფენოლების, როგორც უფრო პოლარული ნაერთების, ანიონების სტაბილიზაციაში სოლვატაციის ეფექტის დიდი წვლილია.

პიროკატეჰინი (კატეჰოლი) რეაგირებს ტყვიის აცეტატთან უხსნადი მარილის წარმოქმნით. ეს რეაქცია გამოიყენება სხვადასხვა ნაერთებში კატეჰოლური ფრაგმენტის აღმოსაჩენად:

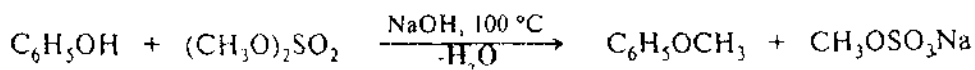
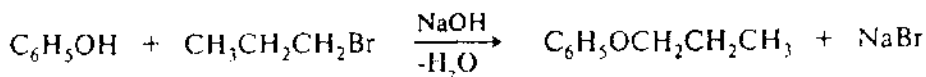


p,π-შეუღლების გამო ფენოლები ძალზე სუსტი ბრენსტედის ფუძეებია. ამიტომ ისინი ძლიერ მინერალურ მჟავებთანაც კი არ წარმოქმნიან მარილებს.

ნუკლეოფილური ცენტრის მონაწილეობით მიმდინარე რეაქციები.

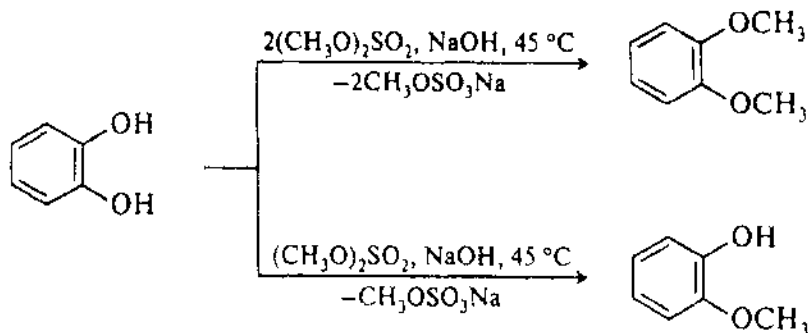
სუსტ ფუძე თვისებებთან ერთად დაბალია, აგრეთვე, ფენოლის ნუკლეოფილურობაც, რის გამოც რეაქციებს ატარებენ ტუტე არეში, რომელშიც ფენოლი ფენოქსიდ-იონად გარდაიქმნება და ნუკლეოფილურობაც მატულობს.

O-ალკილირება. ფენოლები ტუტე არეში მაღალკილირებული აგენტების (პალოგენალკანები, დიალკილ-სულფატები) მოქმედებით მარტივ ეთერებად (ალკილარილეთერებად) გარდაიქმნება:

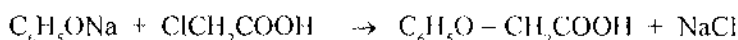


ეს რეაქცია ვილიამსონის რეაქციის მოდიფიცირებული ვარიანტია.

ორატომიანი ფენოლების O-ალკილირებისას, რეაგენტების მოლური თანაფარდობის მიხედვით, წარმოიქმნება მონო- ან დიალკილეთერები:

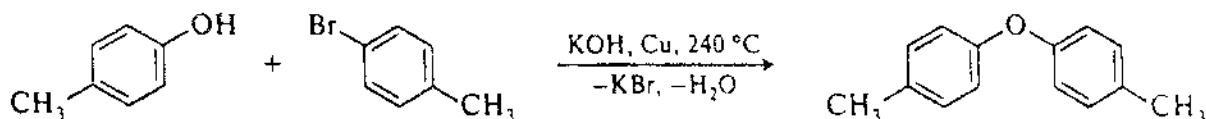


O-ალკილირების მექანიზმით ხორციელდება ფენოქსიმმარმეავას მიღება:

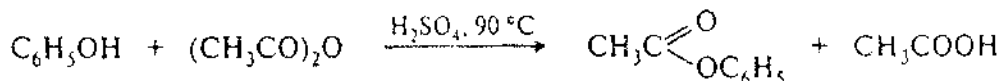


ფენოქსიმმარმეავას დიდი მნიშვნელობა აქვს ანტიბიოტიკ ფენოქსიპენიცილინის მისაღებად, რომელიც უფრო მდგრადია, ვიდრე პენიცილინი.

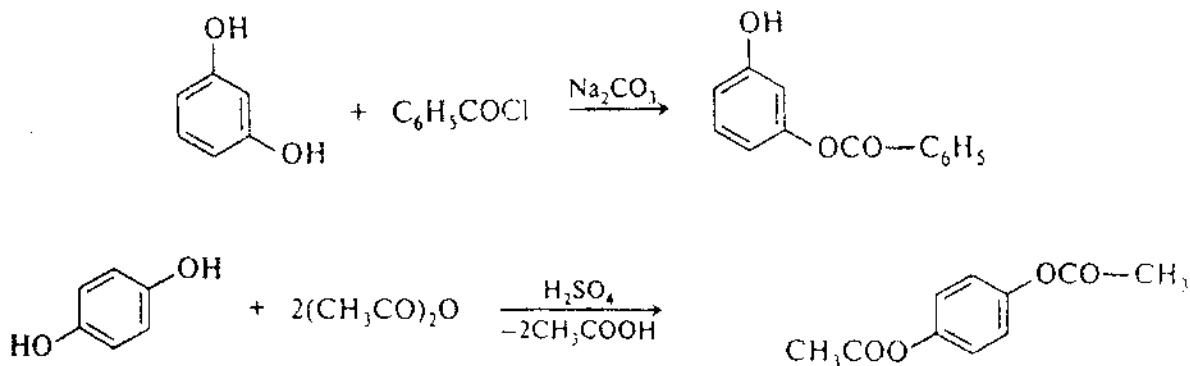
ფენოლების O-არილირება არომატულ ბირთვში ჩანაცვლებული ჰალოგენის ატომის მცირე ძვრადობის გამო მიმდინარეობს უფრო ხისტ პირობებში, კატალიზატორების - გაფხვიერებული სპილენძის ან მისი ნაერთების თანაობისას:



O-აცილირება. ფენოლებისა და ფენოლატების ურთიერთქმედებით აცილჰალოგენიდებთან ან კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებთან რთული ეთერები მიიღება. ფენოლების დაბალი ნუკლეოფილურობის გამო რეაქციებს ატარებენ მინერალური მჟავების (H_2SO_4 , H_3PO_4) ან ფუძეების (CH_3COONa , R_3N) თანაობისას. პირველ შემთხვევაში აქტიურდება ანჰიდრიდი, მეორეში - ფენოლი. ასეთ პირობებში, სპირტებისაგან განსხვავებით, ფენოლები უშუალოდ კარბონმჟავებით არ აცილირდება:



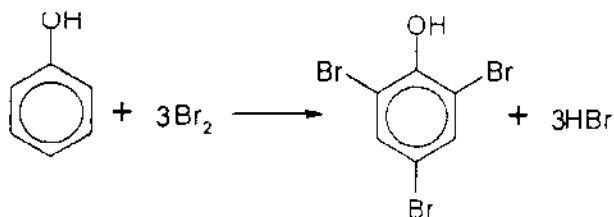
ორატომიანი ფენოლების O-აცილირება, O-ალკილირების ანალოგიურად, ხორციელდება ერთი ან ორივე ჰიდროქსილის ჯგუფის მინაწილობით:



ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები არომატულ ბირთვში.

ჰიდროქსილის ჯგუფი ფენოლის მალეკულაში ამჟღავნებს $-\text{I}$ და $+\text{M}$ - ეფექტებს. ამასთან, მეზომერული ეფექტი უფრო ძლიერ ვლინდება, ვიდრე ინდუქციური ეფექტი, რის გამოც OH ჯგუფი ელექტრონდონორს წარმოადგენს, ზრდის ელექტრონულ სიმკვრივეს არომატულ ბირთვში და აადვილებს ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებს. ამასთან, როგორც I რიგის ჩამნაცვლებელი (იხ. 4.4.1), იგი ახდენს ახალი ჩამნაცვლებლის ორიენტაციას ორთო- და პარა-მდგომარეობაში.

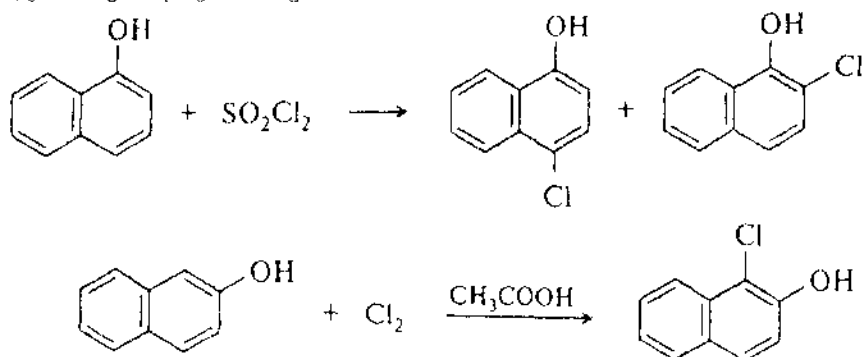
ჰალოგენირება. ფენოლების ჰალოგენირება ძალზე ადვილად მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე, ბრომიანი ან ქლორიანი წყლის მოქმედებით. ბრომიან წყალთან რეაგირებისას 2,4,6-ტრიბრომფენოლის თეთრი ნალექი წარმოიქმნება:



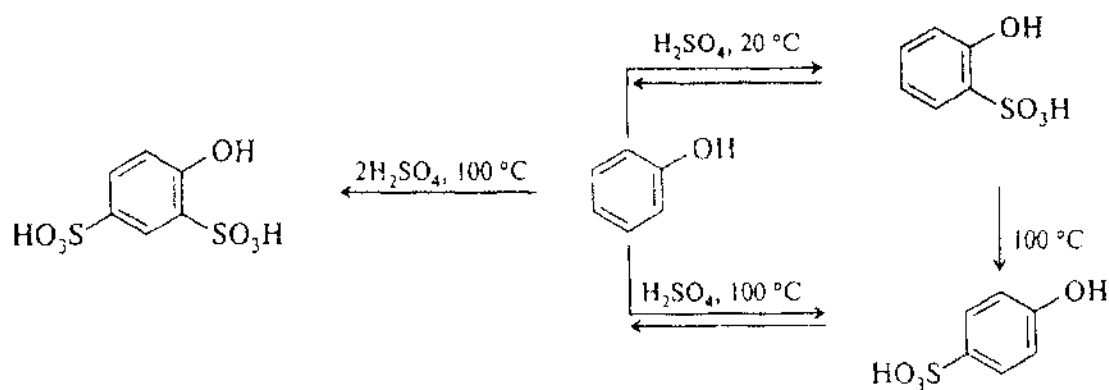
ეს რეაქცია ძალზე მაღალმგრძნობიარეა (მისი საშუალებით შეიძლება 10^{-4} მოლი/ლ კონცენტრაციის ფენოლის აღმოჩენა) და გამოიყენება ფენოლის რაოდენობრივი და თვისებრივი განსაზღვრისათვის.

ფენოლის მოლეკულის არომატულ ბირთვში ერთი ან ორი წყალბადატომის ჩანაცვლებისათვის ბრომირების რეაქციას ატარებენ დაბალი პოლარობის მქონე გამხსნელებში (CCl_4 , CHCl_3), ჰალოგენის რაოდენობის ვარირებით.

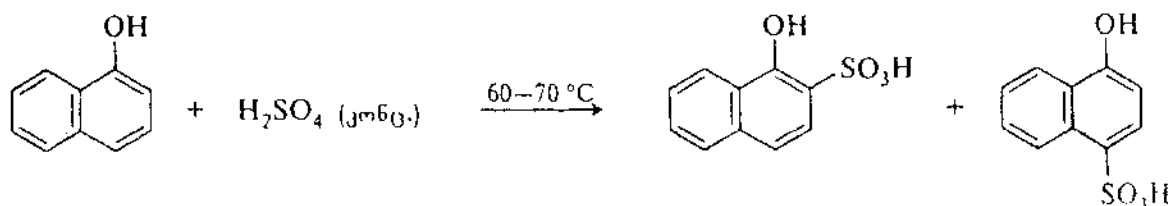
ნაფთოლების ჰალოგენირება, ფენოლების ანალოგიურად, ადვილად ხორციელდება და ექვემდებარება ორიენტაციის წესს ნაფთალების რიგში (იხ. 4.4.2):



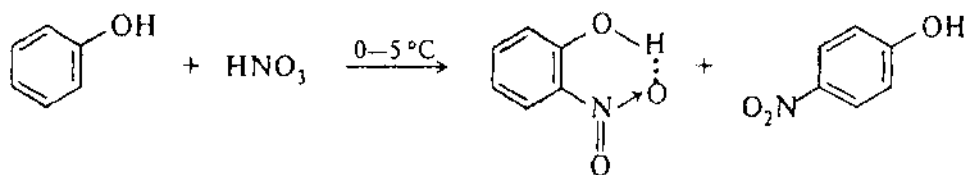
სულფირება. სულფირების პროდუქტის აღნაგობა და გამოსავალი დამოკიდებულია მასულფირებელი აგენტის კონცენტრაციასა და რაოდენობაზე, რეაქციის ტემპერატურაზე და პროცესის ხანგრძლივობაზე. ოთახის ტემპერატურაზე ფენოლის სულფირებით, ძირითადად, 2-ჰიდროქსიბენზოლსულფონმჟავა, ხოლო მაღალ ტემპერატურაზე 4-ჰიდროქსიბენზოლსულფონმჟავა მიიღება. სულფირების რეაქციის შექცევადობა ორთო-იზომერის პარა-იზომერად გარდაქმნის საშუალებას იძლევა. ორ მოლ გოგირდმჟავასთან რეაგირებისას პიკინმჟავას სინთეზის საწყისი რეაგენტი - 4-ჰიდროქსიბენზოლ-1,3-დისულფონმჟავა წარმოიქმნება:



ნაფთოლების სულფირება ადვილად მიმდინარეობს, თუმცა ჩანაცვლების ორიენტაცია დამოკიდებულია რეაქციის პირობებზე, და ხშირ შემთხვევაში არ ექვემდებარება არსებულ წესს. მხოლოდ α -ნაფთოლისათვის, რეაგენტების ექვიმოლური რაოდენობისას, მიიღება მონო-ნაფთოლის პროდუქტები:

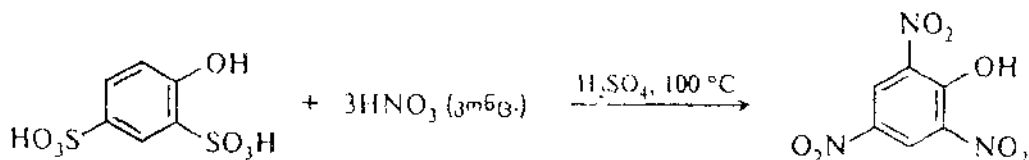


ნიტრირება. ასევე ადვილად რეაგირებს ფენოლი აზოტმჟავასთან. 20%-იანი აზოტმჟავას მოქმედებისას მიიღება ორთო- და პარა-ნიტროფენოლების ნარევი (3:1 თანაფარდობით):



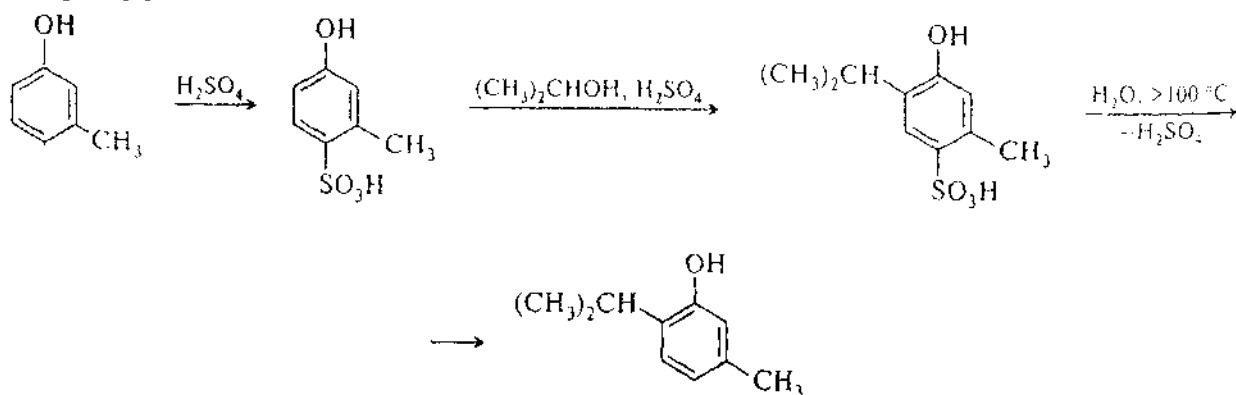
მიუხედავად ჩანაცვლების პროცესის სიადვილისა, ნიტრირების რეაქციის გამოსავალი საკმაოდ დაბალია, რაც განპირობებულია ფენოლების უანგვისადმი ზიდრეკილებით, განზავებული აზოტმჟავას მოქმედებითაც კი.

კონცენტრირებული აზოტმჟავას ან მანიტრირებელი ნარევის გამოყენებისას არომატულ ბირთვში წინასწარ შეჰყავთ სულფოჯგუფები, რომლებიც იცავს არომატულ ბირთვს დაჟანგვისაგან. მაგალითად, 2,4,6-ტრინიტროფენოლის ანუ პიკრინმჟავას სინთეზის დროს ჯერ ღებულობენ 4-ჰიდროქსიბენზოლ-1,3-დისულფონმჟავას, ხოლო შემდეგ ამ უკანასკნელზე რეაგირებენ კონცენტრირებული აზოტმჟავით:

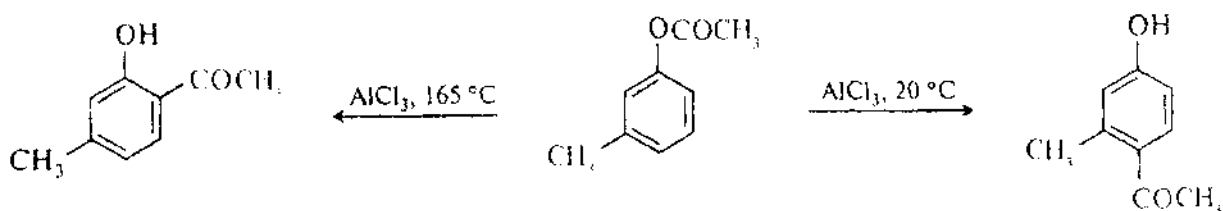


ნიტროჯგუფები, ელექტრონაქცეპტორული თვისებების გამო, კიდევ უფრო ზრდის ჰიდროქსილის ჯგუფის წყალბადატომის ძვრადობას და პიკრინმჟავა, სიძლიერით, მინერალურ მჟავებს უახლოვდება. მისი მარილები - პიკრატები (კალიუმის, ტყვიის და სხვ.) გამოიყენება პიროტექნიკაში.

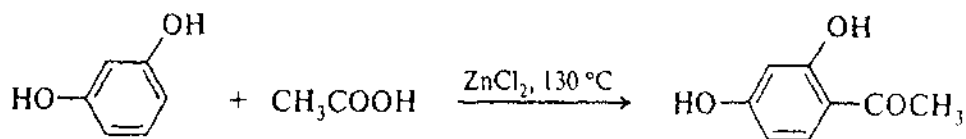
ალკილირება და აცილირება არომატულ ბირთვში. ბენზოლის ბირთვის C-ალკილირება ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციით გაძნელებულია, რადგან ლუისის მჟავები ჰიდროქსილური ჯანგბადატომის გაუნაწილებელ ელექტრონულ წყვილითა და წარმოქმნის რეაქციის უსწარო კომპლექსს. მიუხედავად ამისა, ფენოლების ალკილირება შეიძლება განხორციელდეს სპირტებით ან ალკენებით, კონცენტრირებული გოგირდმჟავას ან ფოსფორმჟავას თანაობისას:



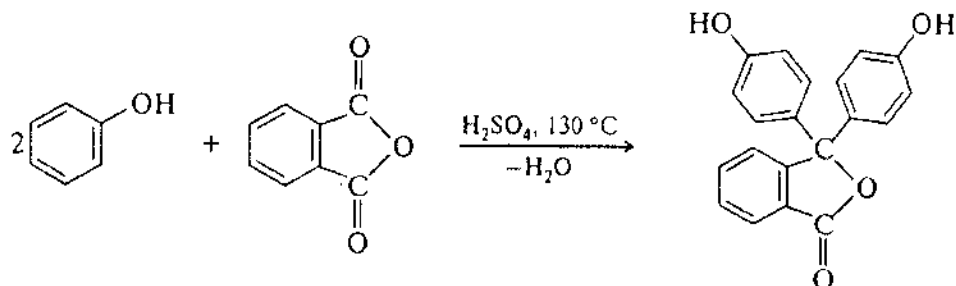
აცილპალოგენილებით ან კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებით ფენოლების აცილირების პროცესი ფრიდელ-კრაფტსის რეაქციით ხშირად რთულდება უხსნადი ალუმინის ფენოლატების ($\text{ArO}-\text{AlCl}_2$) წარმოქმნის გამო. ამიტომ პრაქტიკაში იყენებენ არაპირდაპირ აცილირებას, რომელსაც ფრისის გადაჯგუფებას უწოდებენ:



მრავალატომიანი ფენოლებისათვის, ფრისის გადაჯგუფების გარდა, შეიძლება ფრიდელ-კრაფტის რეაქციის გამოყენებაც:

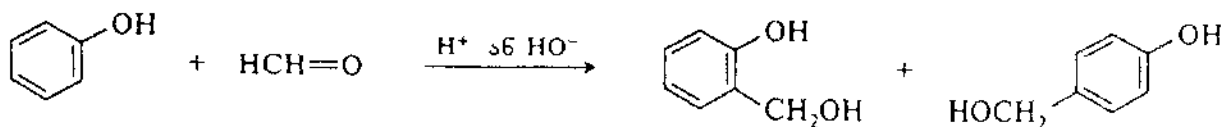


ფრიდელ-კრაფტის მიხედვით ფენოლის აცილირების კერძო შემთხვევაა ფენოლის კონდენსაცია ფთალის ანჰიდრიდთან:



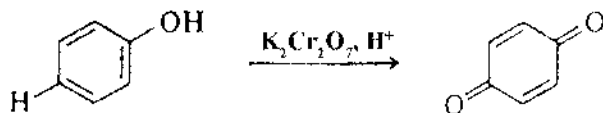
წარმოქმნილი პროდუქტი – ფენოლფთალეინი ქიმიაში გამოიყენება ფუძე-მჟავურ ინდიკატორად, მედიცინაში კი – სასაქმებელ საშუალებად (პურგენი).

ჰიდროქსიმეთილირება. ფენოლები ურთიეროქმედებს ფორმალდეჰიდთან მჟავა ან ტუტე არეში (მჟავა კატალიზის დროს ფორმალდეჰიდი უფრო აქტიურ ელექტროფილად (CH_2OH) გარდაიქმნება, ხოლო ტუტე კატალიზისას ფენოლი ფენოქსიდ-იონს წარმოქმნის და მისი ნუკლეოფილურობა იზრდება) ჰიდროქსიმენზილური სპირტების წარმოქმნით:

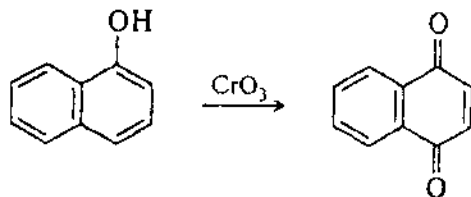


ეს რეაქცია საფუძვლად უდევს ფენოლ-ფორმალდეჰიდური ფისების წარმოებას.

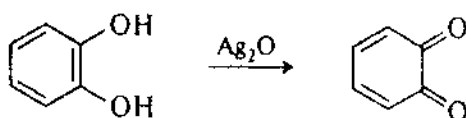
ჟანგვა. არომატულ ბირთვში ელექტრონული სიმკვრივის გაზრდის გამო ფენოლები, არენებთან შედარებით, უფრო ადვილად იჟანგება. ჰიდროქსიმენზილი ჰაერზე დაყოვნებისას გარდისფერს ღებულობს, რაც ჟანგვის პროდუქტებით არის გამოწვეული. ძლიერი მჟანგავებით (ქრომის ტრიოქსიდი, ქრომის ნარევი და ა.შ.) ფენოლის დაჟანგვისას სხვა პროდუქტებთან ერთად პარა-ბენზოქინონი წარმოიქმნება:



ნაფთოლები ფენოლებზე უფრო ადვილად იჟანგება. α -ნაფთოლის ქრომის ტრიოქსიდით ჟანგვის პროდუქტი 1,4-ნაფთოქინონია:



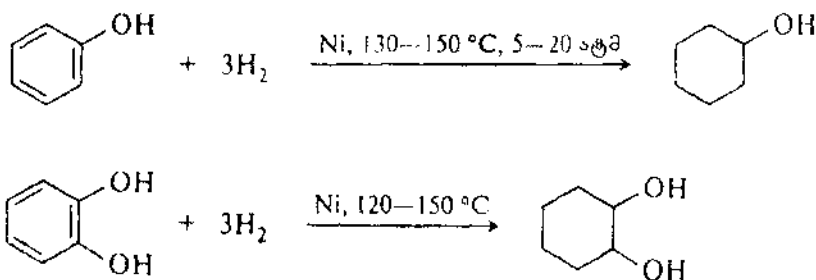
პიროკატეჰინისა და ჰიდროქინონის ჟანგვა კიდევ უფრო ადვილად ხორციელდება. ე.ი. ისინი ერთატომიან ფენოლებზე უფრო ძლიერი აღმდგენები არიან. რეაქციის პროდუქტები შესაბამისი ქინონებია:



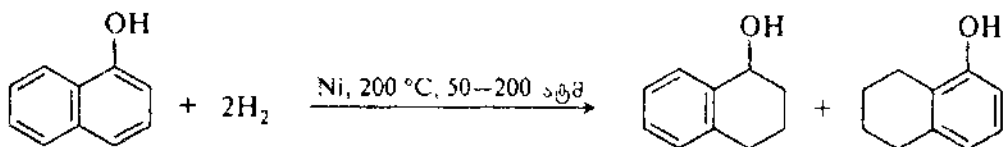
ძლიერი აღმდგენი თვისებების გამო ჰიდროქინონს იყენებენ ანტიოქსიდანტად და პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორად, აგრეთვე, გამამჟღავნებლად ფოტოგრაფიაში.

ყველაზე უფრო ძლიერი აღმდგენი თვისებები აქვს სამატომიან სპირტებს, რის გამოც პიროგალილის ტუტე ხსნარს იყენებენ აირთა ნარევის ანალიზის დროს ჟანგბადის შთანთქმისათვის. ფენოლების ადვილად ჟანგვის უნარი აუცილებლად უნდა იქნას გათვალისწინებული ფენოლური ფრაგმენტების შემცველ წამლებთან მუშაობისას.

აღდგენა. ერთ- და ორატომიანი ფენოლების აღდგენის პროდუქტები ჩაუნაცვლებელი თუ ჩანაცვლებული ციკლოპექსანოლები და ციკლოპექსანდიოლებია:



ნაფთოლების ნაწილობრივი ჰიდრირებით მიიღება ტეტრაჰიდრონაფთალინების (ტეტრალინები) ჰიდროქსინაწარმები. OH ჯგუფის ელექტრონდონორული თვისებების გამო ადვილდება არომატული ბირთვის ჰიდრირება და α ნაფთოლის შემთხვევაში რეაქციის პროდუქტთა ნარევი ჭარბობს 1,2,3,4-ტეტრაჰიდრო-1-ნაფთოლი:



ცალკეული წარმომადგენლები. ფენოლი კანზე მოხვედრისას იწვევს დამწვრობას. იგი ტოქსიკურია და ამიტომ მისი უშუალო გამოყენება მედიცინაში შეზღუდულია (ძირითადად, გარეგანი საშუალებები). ფენოლი იწვევს ცილების დენატურაციას. იგი ხოცავს მკეროლორგანიზმებს და გამოიყენება როგორც მადეზინფიცირებელი და ანტისეპტიკური საშუალება. ფენოლისაგან ასინთეზებენ უამრავ სამკურნალო პრეპარატს, იგი გამოიყენება აგრეთვე პიკრინმჟავას, საღებრების და ფენოლ-ფორმალდეჰიდური ფისების (განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით) მისაღებად. რკინა(III)-ის ქლორიდის ხსნართან ფენოლი გვაძლევს მოწითალო-იისფერ შეფერვას, რომელიც გამოწვეულია $\text{C}_6\text{H}_5\text{OFe}^{2+}$ იონის წარმოქმნით.

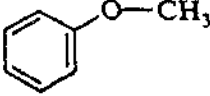
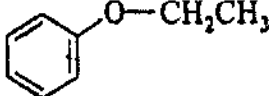
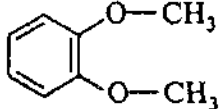
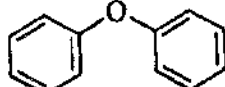
პიროკატეჰინი და მისი ზოგიერთი ნაწარმი აღმოჩენილია მცენარეებში, საიდანაც შესაძლებელია მათი მიღება. პიროკატეჰინის მონომეთილეთერი (გვაიაკოლი) და დიმეთილეთერი (კერატროლი) გამოიყენება სამკურნალო საშუალებებისა და სურნელოვანი ნივთიერებების წარმოებაში. ამ ფენოლიდან იქნა მიღებული პირველი სინთეზური ჰორმონი ადრენალინი. რკინა(III)-ის ქლორიდის ხსნართან პიროკატეჰინი წარმოქმნის მწვანე შეფერვას.

ორატომიანი ფენოლებიდან ყველაზე უფრო ადვილად იჟანგება ჰიდროქინონი. რკინა(III)-ის ქლორიდთან იგი წარმოქმნის მუქი მწვანე შეფერილობის ქინჰიდრონის კრისტალებს - მდგრად კომპლექსს, რომელშიც მუხტის გადატანა ხდება ჰიდროქინონის ელექტრონდონორული ბირთვიდან პარა-ქინონის ელექტრონაქცეპტორულ ბირთვზე.

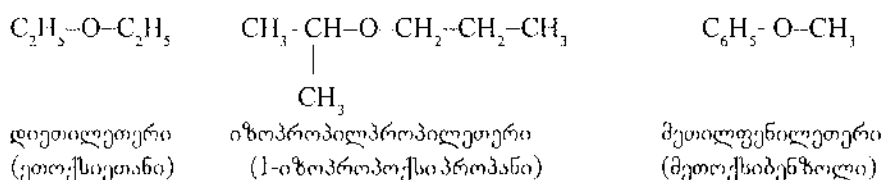
VII თავი. მარტივი ეთერები

მარტივი ეთერები შეიძლება განვიხილოთ როგორც ნაერთები, რომლებიც მიღებულია წყლის მოლეკულაში წყალბადატომების რადიკალებით ჩანაცვლებით ან სპირტის მოლეკულაში ჰიდროქსიდის ჯგუფის წყალბადატომის რადიკალით ჩანაცვლებით. მათი ზოგადი ფორმულაა $R-O-R$ ან $R-O-R'$. მარტივი ეთერები შეიძლება იყოს ალიფატური, არომატული ან შერეული – ალიფატურ-არომატული (ცხრ. 7.1). დიალკილ- და დიარილეთერები, თავის მხრივ, იყოფა სიმეტრიულ (ორივე რადიკალი ერთნაირია) და არასიმეტრიულ (რადიკალები განსხვავებულია) ეთერებად. ცნობილია ციკლური ეთერები, რომლებშიც R და R' წარმოქმნის ერთ ორვალენტთან რადიკალს (ოქსირანი, ოქსოლანი). არსებობს, აგრეთვე, ციკლურ ან აციკლურ სტრუქტურაში ორი ან მეტი ჟანგბადატომის შემცველი დი- და პოლიეთერები (1,4-დიოქსანი, კრაუნეთერები).

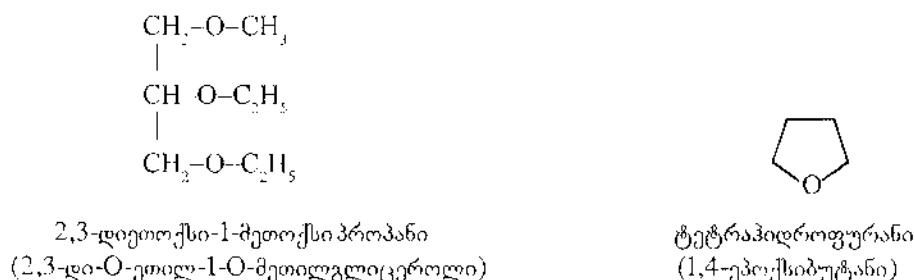
ცხრილი 7.1. ზოგიერთი მარტივი ეთერის ლღობისა და დუღილის ტემპერატურები

სახელწოდება	ფორმულა	$t_{\text{ღლ}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{დღ}}, ^\circ\text{C}$
დიმეთილეთერი	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	-138	-25
დიეთილეთერი	$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$	-116	35
დიიზოპროპილეთერი	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-86	69
დიალილეთერი	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		94
დივინილეთერი	$\text{CH}_2=\text{CH} - \text{O} - \text{CH}=\text{CH}_2$	-101	39
ანიზოლი		-37,5	154
ფენეტოლი		-33	172
ვერატროლი		-22,5	206,5
დიფენილეთერი		28	259
ოქსირანი		-112	11
ოქსოლანი		-108	66
1,4-დიოქსანი		11	101

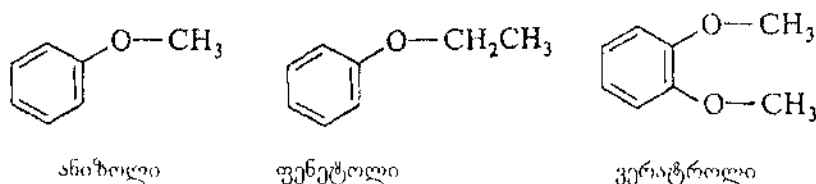
ნომენკლატურა. მარტივი ეთერების დასახელებისას რადიკალების სახელწოდებას (ანბანური თანმიმდევრობით) ემატება სიტყვა ეთერი, ან მათ განიხილავენ ნახშირწყალბადების ნაწარმებად, რომლებშიც ჩამნაცვლებელი ალკოქსი-ჯგუფია. ამასთან, სახელწოდების საფუძველი უფრო გრძელი ნახშირწყალბადური ჯაჭვია (ალკილარილეთერებში - ციკლი).



პოლიოლების ეთერების დასახელების ერთ-ერთ კარიანტში წყალბადის მაგივრად ჩანაცვლებული რადიკალის ლოკანტთან ერთად მიეთითება O-სიმბოლოც (ჟანგბადატომთან ჩანაცვლება). ციკლურ მარტივ ეთერს კი ასახელებენ როგორც პეტეროციკლური ნაერთის ჰიდრირების პროდუქტს. თუმცა, ამ შემთხვევებში, როდესაც სპეციფიკური სტრუქტურის სახელწოდების შენარჩუნება სასურველი, O- დაჯგუფებისათვის იყენებენ პრეფიქს ეპოქსი-, ჯაჭვში ან ციკლში ნახშირბადატომების ნომრების მითითებით. ნაჯერ ჟანგბადშემცველ პეტეროციკლებს უწოდებენ ოქსირანს (სამწევრიანი), ოქსოლანს (ხუთწევრიანი), ოქსანს (ექვსწევრიანი). აღსანიშნავია, რომ ოქსოლანს, უფრო ხშირად, ტეტრაჰიდროფურანს უწოდებენ.

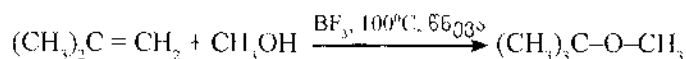


არიმატული რადიკალის შემცველ ზოგიერთ მარტივ ეთერს შენარჩუნებული აქვს ტრივიალური სახელწოდება:

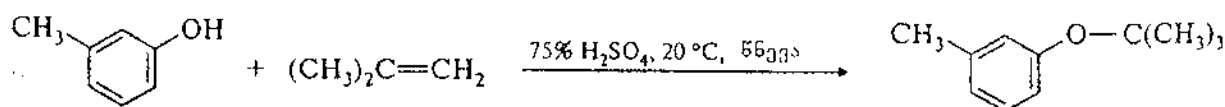


ფიზიკური თვისებები. მარტივი ეთერები, დიეთილეთერის (აირია) და დიარილეთერების (ისინი მყარ ნივთიერებებს წარმოადგენენ) გარდა, უფერო, დამახასიათებელი სუნის მქონე სითხეებია. მათი დუდილის ტემპერატურები ახლოსაა იმავე მოლეკულური მასის მქონე ნახშირწყალბადების დუდილის ტემპერატურებთან და გაცილებით ჩამოუვარდება შესაბამისი სპირტების დუდილის ტემპერატურებს, რაც გამოწვეულია მარტივ ეთერებში წყალბადური ბმების არარსებობით. მარტივი ეთერები წყალზე მსუბუქია და მასში ცუდად იხსნება.

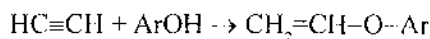
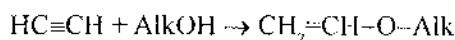
მიღების მეთოდები. მარტივი ეთერების მიღება შესაძლებელია ალკენებთან სპირტების მიერთებით. რეაქცია მარკოვნიკოვის წესით მიმდინარეობს:



ალკენებთან ფენოლების მიერთება, ამ უკანასკნელთა შედარებით დაბალი ნუკლეოფილურობის გამო, უფრო ძნელად ხორციელდება:



მაღალი ტემპერატურისა (130-160°C) და წნევის (5-15 ატმ) პირობებში, კატალიზატორის (ალკოქსიდები და ტუტე ლითონთა ჰიდროქსიდები) თანაობისას, სპირტები უერთდება აცეტილენს ვინილური ეთერების წარმოქმნით (ფენოლების მიერთება აქაც უფრო ძნელად მიმდინარეობს):

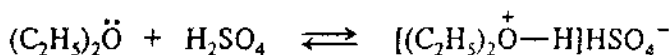


ჰალოგენალკანების, დიალკილსულფატების ან ალკილსულფონატების სპირტებთან და ფენოლებთან ურთიერთქმედებით მარტივი ეთერების მიღება ადრე იყო განხილული (იხ. 6.1 და 6.2). აღსანიშნავია, აგრეთვე, რომ მინერალური მჟავების თანაობისას პირველადი სპირტების დეჰიდრატაცია დღემდე რჩება მარტივი ეთერების მიღების მნიშვნელოვან ხერხად.

ქიმიური თვისებები. მარტივ ეთერებს იყენებენ ინერტულ გამზსნელებად, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ეს ნერთები შედარებით შეზღუდული რეაქციისუნარიანობით გამოირჩევა. თავისუფალი ელექტრონული წყვილების მქონე ჟანგბადატომის ხარჯზე მარტივი ეთერები ამჟღავნებს ფუძე და ნუკლეოფილურ თვისებებს. ამასთანავე, უნდა აღინიშნოს, რომ, მიუხედავად C-O ბმის პოლარობისა, მისი გაწყვეტა, სიმტკიცის გამო, საკმაოდ ხისტ პირობებშია შესაძლებელი.

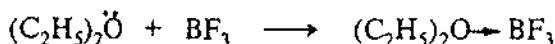
ფუძე თვისებები. ჟანგბადატომის მაღალი ელექტროუარყოფითობისა და დაბალი პოლარიზებადობის გამო მარტივი ეთერები სუსტი n-ფუძეებია ბრენსტედის მიხედვით და ხისტი ფუძეები პირსონის მიხედვით. ისინი ოქსონიუმის მარილებს წარმოქმნიან უწყლო არეში, მხოლოდ ბრენსტედის ძლიერ მჟავებთან (გოგირდმჟავა, ჰალოგენწყალბადები) და რეაგირებენ ხისტ მჟავებთან, პირსონის მიხედვით (AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 და ა.შ.).

მარტივი ეთერები იხსნება ცივ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში ოქსონიუმის მარილების წარმოქმნით:

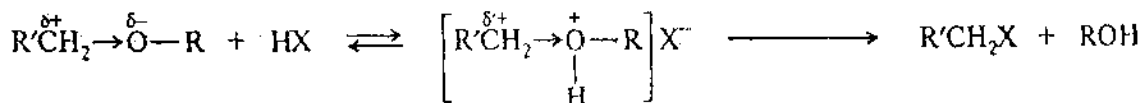


ეს რეაქცია გამოიყენება ალკანებისა და ჰალოგენალკანებისაგან მარტივი ეთერების მოსაცილებლად. დიალკილქსონიუმის მარილები საკმაოდ არამდგრადებია (მათი გამოყოფა შესაძლებელია მხოლოდ დაბალ ტემპერატურებზე) და ადვილად იშლება საწყის პროდუქტებად წყლის მოქმედებით.

ლუისის მჟავებთან მარტივი ეთერები წარმოქმნიან ეთერატებად წოდებულ კომპლექსებს:



ჰალოგენწყალბადებით დაშლა. ძლიერ ელექტროუარყოფითი ჟანგბადის ატომის გავლენით იზრდება α -ნახშირბადატომის ელექტროფილურობა და, აქედან გამომდინარე, ადვილდება მისი შეტევა ნუკლეოფილური რეაგენტებით. მიუხედავად ამისა, საკმაოდ მტკიცე C-O ბმის გაწყვეტისა და RO ნუკლეოფილის (იგი ცუდად წამსვლელი ჯგუფია) მოხლეჩისათვის ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი α -ნახშირბადატომზე არც თუ ისე დიდია და, ცხადია, მარტივი ეთერები არ განიცდის ტუტე ჰიდროლიზს. ალკოქსიდ-იონის გარდაქმნა შეუძლებელ მჟავად (კარგად წამსვლელი ჯგუფი) ხორციელდება მჟავა არეში მარტივი ეთერების პროტონირების შედეგად, ოქსონიუმ-იონის წარმოქმნა, იმავდროულად, მკვეთრად ზრდის α -ნახშირბადატომის ელექტროფილურობას ($\delta^+ > \delta^+$), რაც მჟავას ანიონით ნუკლეოფილურ შეტევას აადვილებს:

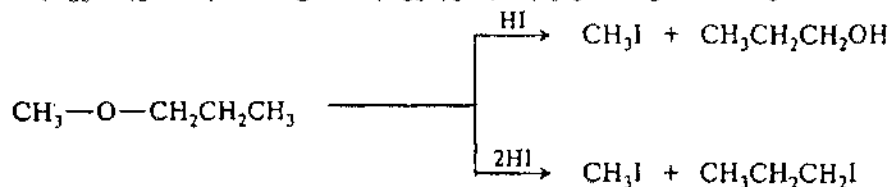


მარტივი ეთერების დაშლა მჟავების მოქმედებით აციდოლიზის სახელს ატარებს. ამ რეაქციას ექვემდებარება ციკლური, დიალკილ- და ალკილარილეთერები. ამასთანავე, უნდა აღინიშნოს, რომ განზავებული მჟავების მიმართ მარტივი ეთერები მდგრადია.

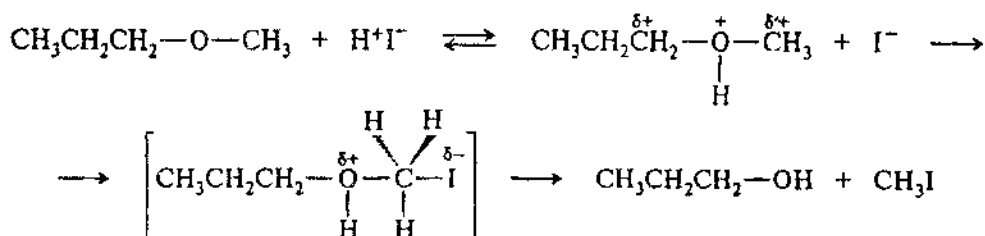
მარტივ ეთერებში C-O ბმის გაწყვეტისათვის იყენებენ ძლიერ მინერალურ მჟავებს. ამ უკანასკნელთა ანიონების ნუკლეოფილურობის მიხედვით აღნიშნულ მჟავათა ეფექტურობა იზრდება რიგში $\text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. ამასთან, უფრო ხშირად იყენებენ ბრომწყალბადმჟავას, რადგან იოდწყალბადმჟავას გამოყენებისას უფრო მეტი თანაური პროდუქტი წარმოიქმნება.

მინერალური მჟავები, ერსი მხრივ, ნუკლეოფილების წყაროებია, ხოლო მეორე მხრივ კატალიზატორები. მარტივი ეთერების პრეპარატული გახლეჩისათვის, ჩვეულებრივ, იყენებენ 57%-იან იოდწყალბადმჟავას ან 48%-იან ბრომწყალბადმჟავას (გახურების პირობებში).

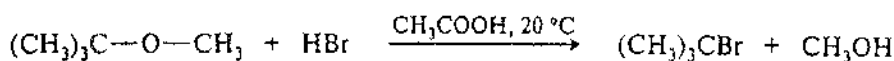
განსხვავებული პირველადი რადიკალების ან პირველადი და მეორეული რადიკალების შემცველ დიალკილეთერებში ნუკლეოფილური შეტევა, სპირატესად, ხორციელდება ნაკლები სივრცითი დაბრკოლების მქონე რადიკალზე. მარტივი ეთერისა და ჰალოგენწყალბადმჟავას ექვიმოლური რაოდენობით ალებისას წარმოიქმნება ჰალოგენალკანი და სპირტი, ჰალოგენწყალბადმჟავას სიჭარბისას კი - ორი ჰალოგენალკანი:



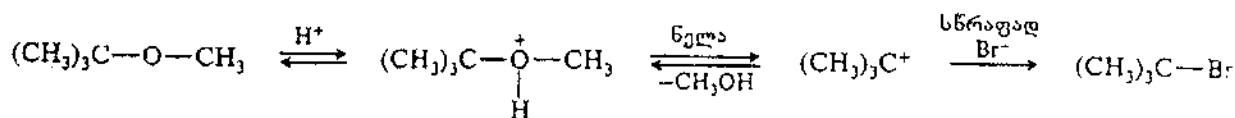
რეაქცია მიმდინარეობს S_N2 მექანიზმით. უფრო ელექტროფილურ ნახშირბადატომზე (ამ შემთხვევაში მეტილის ჯგუფის ნახშირბადატომზე, რადგან $\delta^+ > \delta^-$) იოდიდ-იონის ნუკლეოფილურ შეტევას წინ უსწრებს ეთერის პროტონირების შექცევადი პროცესი:



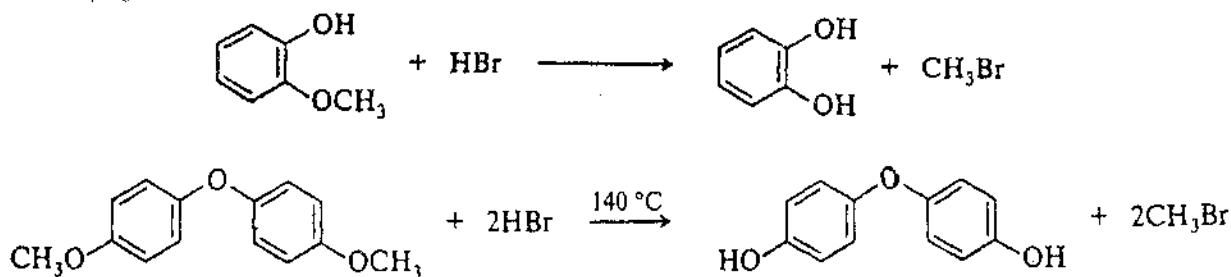
დიალკილეთერები, რომელთა შემადგენლობაში ერთი რადიკალი პირველადია, ხოლო მეორე - მესამეული, ალილური ან ბენზილური, ექვიმოლური რაოდენობის ჰალოგენწყალბადმჟავებთან რეაგირებისას ყოველთვის პირველად სპირტს წარმოქმნის:



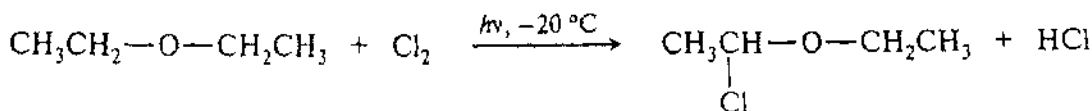
აღნიშნული რეაქცია S_N1 მექანიზმით ხორციელდება:



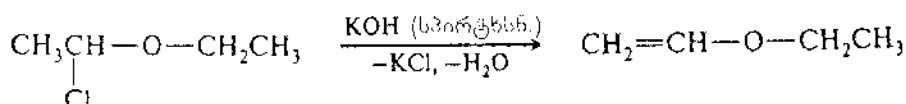
ალკილარილეთერებზე ჰალოგენწყალბადმჟავების მოქმედებისას ყოველთვის $\text{O}-\text{Alk}$ ბმა წყდება და ფენილი და ჰალოგენალკანი წარმოიქმნება. რაც შეეხება დიარილეთერებს, ისინი ჰალოგენწყალბადმჟავებით არ იხლეჩებიან:



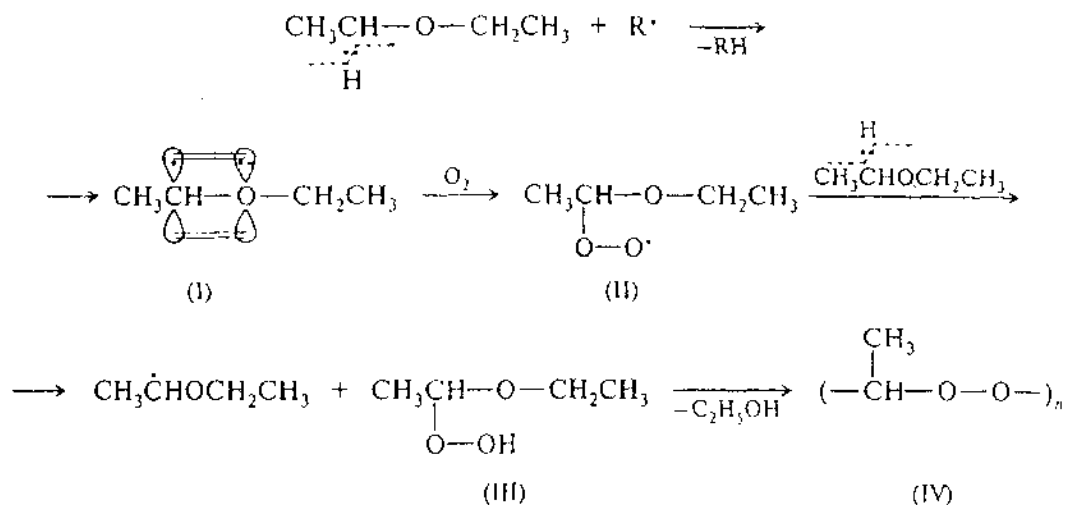
α -ჰალოგენირება. მარტივი ეთერები ადვილად შედის რადიკალური ქლორირების რეაქციაში:



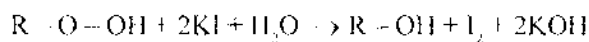
მიღებული α -ქლორჩანაცვლებული ეთერების დეჰიდროქლორირებით ალკილვინილური ეთერები წარმოიქმნება:



ჟანგვა. დიალკილეთერები ჰაერის ჟანგბადის მოქმედებით იჟანგება. სამედიცინო მიზნებისათვის გამოყენებული დიეთილეთერი უნდა იყოს ძალიან სუფთა. დაფოვნებისას, განსაკუთრებით კი სინათლეზე, იგი სწრაფად იჟანგება. ჟანგვის პროცესი იწყება α -ნახშირბადატომიდან წყალბადის ატომის მოხლეჩით, ნებისმიერი თავისუფალი რადიკალის საშუალებით. წარმოქმნილი რადიკალური ინტერმედიატი (I) ეფექტურად არის სტაბილიზებული ჟანგბადისა და α -ნახშირბადატომის p-ორბიტალების გადაფარვის გამო. ამის შემდეგ ხდება ჟანგბადის მოლეკულის მიერთება და პეროქსიდური რადიკალის (II) წარმოქმნა, რომელიც მოხლეჩს წყალბადატომს ეთერის ახალი მოლეკულის α -ნახშირბადატომიდან და პეროქსიდად (III) გარდაიქმნება. ამ უკანასკნელიდან ეთანოლის გამოყოფის შემდეგ დიმერული, ტრიმერული და პოლიმერული პეროქსიდები (IV) მიიღება:

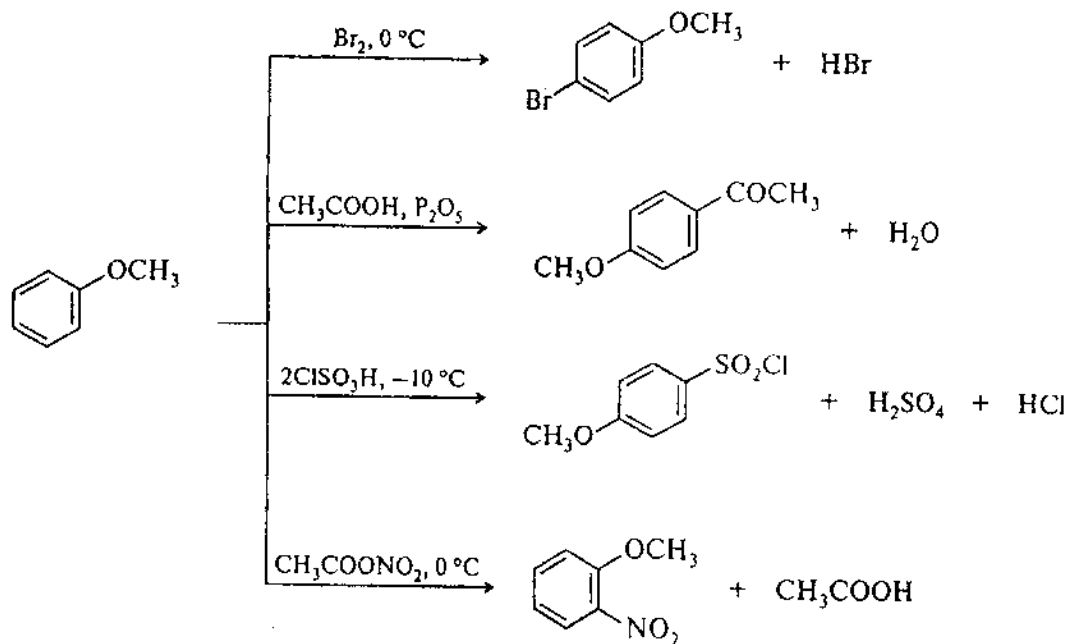


ჰიდროპეროქსიდებისა და პეროქსიდების არსებობა დიეთილეთერში ძალზე სახიფათოა, რადგან ამ უკანასკნელის გამოხდისას შესაძლებელია აფეთქება. ამიტომ, ეთერის გასუფთავების წინ საჭიროა მასში აღნიშნული ნაერთების არსებობის შემოწმება. მათ აღმოსაჩენად იყენებენ კალიუმის იოდიდს, რომელიც რეაქციის შედეგად იჟანგება თავისუფალ იოდად და უფერული ხსნარი ყვითლად შეიფერება:



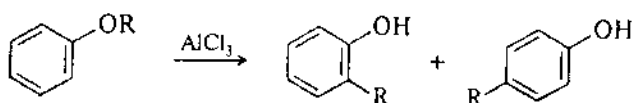
პეროქსიდების აღმოჩენის შემთხვევაში აუცილებელია მათი აღდგენა რკინა(II)-ის ან კალა(II)-ის მარილთა ხსნარებით, ან ეთერის გატარება ალუმინის ოქსიდის სვეტში.

ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები ალიფატურ ეთერებში. ალკოქსი-ჯგუფის ^+I -ეფექტის გამო ალკილარილეთერების მოლეკულაა არომატული ბირთვის ორთო- და პარა-მდგომარეობაში იზრდება ელექტრონული სიმკვრივე და არენებთან შედარებით ადვილდება ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები (ამ შემთხვევაში, უპირატესად, პარა-ჩანაცვლების პროდუქტი წარმოიქმნება).



აღსანიშნავია, რომ რადგან ალკოქსი-ჯგუფი ჩამოუვარდება ჰიდროქსიდის ჯგუფს ელექტრონდონორული თვისებებით, ალკილარილეთერები არ შედის ფენოლებისათვის დამახასიათებელ რიგ რეაქციებში (ნიტროზირება, კარბოქსილირება და სხვ.).

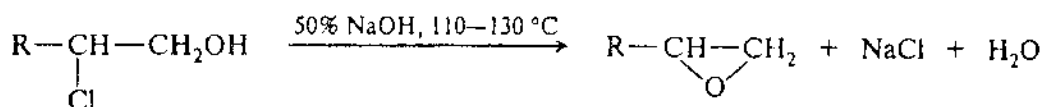
ალკილარილეთერების გოგირდმჟავით ან ლუისის მჟავებით დამუშავებისას ხდება ალკილური რადიკალის მიგრაცია ორთო- ან პარა-მდგომარეობაში და ალკილფენოლები წარმოიქმნება:



განსაკუთრებით ადვილად ხდება მესამეული, ბენზილური და, განსაკუთრებით, ალილური რადიკალების მიგრაცია, ყველაზე მსხვილად კი პირველადი რადიკალები გადაადგილდება.

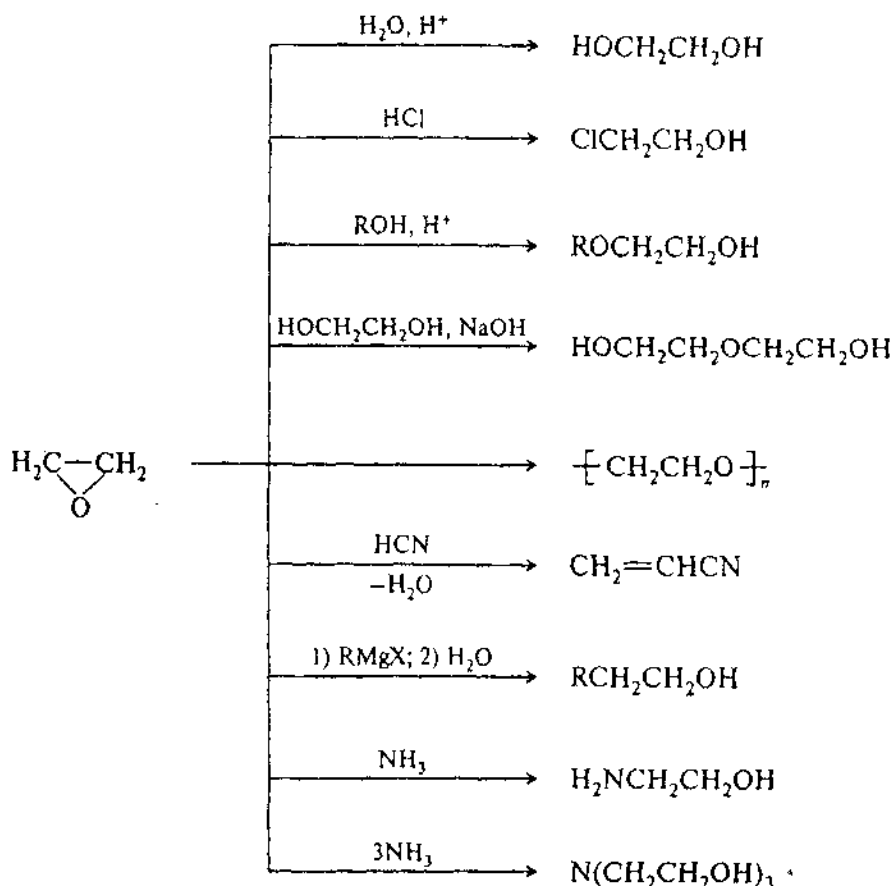
7.1. ოქსირანები (1,2-ეპოქსიდები)

ეპოქსიდების მიღება შესაძლებელია პეროქსიკარბონმჟავებით ალკენების დაჟანგვით (იხ. 4.3.1) ან ჰალოგენჰიდრინების დეჰიდროჰალოგენირებით ფუძეების თანაობისას (მიგამოლეკულური ვილიამსონის რეაქცია):



ეპოქსიდების მოლეკულაში პოლარული C-O ბმებია და ჟანგბადატომს აქვს გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილები. მათი რეაქციები ელექტროფილურ და ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან ძალზე ადვილად მიმდინარეობს, განსაკუთრებით მჟავა ან ტუტე კატალიზის პირობებში.

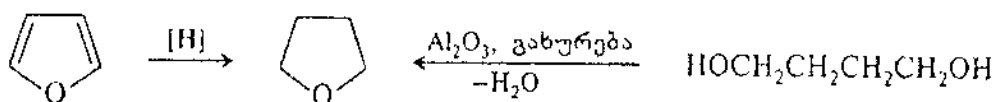
ეპოქსიდებიდან შესაძლებელია სხვადასხვა პროდუქტების მიღება. ქვემოთ მოყვანილია ეთილენოქსიდის მნიშვნელოვანი რეაქციები:



ცალკეული ნარმოადგენლები. დიეთილეთერი (ეთოქსიეთანი) -- $C_2H_5-O-C_2H_5$, რომელსაც უბრალოდ ეთერს უწოდებენ, ძალზე გავრცელებული ნაერთია. მას ჯერ კიდევ XIV საუკუნეში ღებულობდნენ ეთანოლისა და გოგირდმჟავას გაცხელებით, ამიტომ ადრე გოგირდის ეთერსაც უწოდებდნენ. დიეთილეთერი ცუდად იხსნება (6%-მდე) წყალში, ისევე, როგორც წყალი დიეთილეთერში (1,2%-მდე). უწყლო (აბსოლუტური) ეთერის მისაღებად წყალს ჯერ კალციუმის ქლორიდით, ხოლო შემდეგ ლითონური ნატრიუმით ბოჭავენ. დიეთილეთერი წყალზე მსუბუქი, მოძრავი, აქროლადი, ადვილად ალუებადი სითხეა. მისი ორთქლი ჰაერთან ფეთქებად ნარევს წარმოქმნის. დიეთილეთერის ორთქლი ჰაერზე მძიმეა, რის გამოც იგი შეიძლება დაგროვდეს ლაბორატორიული მაგიდის ან იატაკის ზედაპირზე და გახურებულ ელექტროქურასთან შეხებისას ააღდეს. ამიტომ, ეთერთან მუშაობა დიდ ყურადღებას მოითხოვს.

ბრეწველობაში, მათ შორის ფარმაცევტულში, დიეთილეთერს იყენებენ მცენარეული და ცხოველური წარმოშობის მრავალი ნაერთის გამხსნელად და ექსტრაგენტად; მედიცინაში იყენებენ ინჰალაციური ნარკოზისათვის. წარმოებაში გამოდის "ეთერი ნარკოზისათვის" და "სამედიცინო ეთერი". ეს უკანასკნელი ნაკლებად სუფთაა და იყენებენ ექსტრაქციისათვის.

ტეტრაჰიდროფურანი ეთერის სუნის მქონე, წყალსა და ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი, მოძრავი სითხეა. იყენებენ პოლიმერული მასალებისა და ლითონორგანული ნაერთების გამხსნელად. წარმოებაში მას ღებულობენ ფურანის ჰიდრატაციით ან 1,4-ბუტანდიოლის დეჰიდრატაციით:



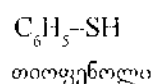
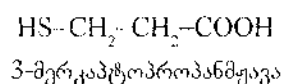
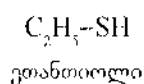
ტეტრაჰიდროფურანი გამოიყენება ნედლეულად 1,3-ბუტადიენის, ქარვამჟავას, ადიპინმჟავასა და სხვა ნაერთების სინთეზში.

1,4-დიოქსანი ან, უბრალოდ, დიოქსანი წყალსა და ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი ჰიგროსკოპიული სითხეა. იგი მინერალური და მცენარეული ზეთების, საღებრებისა და ზოგიერთი პოლიმერული მასალის საუკეთესო გამხსნელია. ჰაერთან კონტაქტისას, ტეტრაჰიდროფურანის ანალოგიურად, იგი წარმოქმნის ფეთქებად ნარევში პეროქსიდს, რის გამოც მასთან მუშაობისას აუცილებელია უსაფრთხოების წესების დაცვა.

VIII თავი. თიოლები და სულფიდები

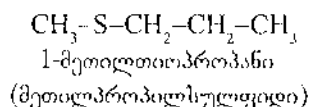
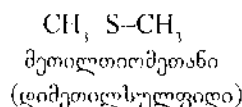
თიოლები და სულფიდები სპირტების, ფენოლებისა და მარტივი ეთერების თიოანალოგებია. თიოლები ნახშირწყალბადების ნაწარმებია, რომლებშიც წყალბადატომი შეცვლილია სულფჰიდრილური (მერკაპტო) -SH ჯგუფით. თიოლების ზოგადი ფორმულაა R-SH, ხოლო სულფიდებისა - R-S-R'. გოგირდორგანულ ნაერთებში გვხვდება, აგრეთვე, დისულფიდები R-S-S-R', ორგანული პეროქსიდების (R-O-O-R') თიოანალოგები.

თიოლების ძველი სახელწოდება მერკაპტანები (ლათ. mercurius captans ვერცხლისწყლის დამჭერი) დღეისათვის ამოღებულია IUPAC-ის ნომენკლატურიდან. თუმცა, მარტივი აღნაგობის თიოლებისათვის, რადიკალურ-ფუნქციური ნომენკლატურის მიხედვით მაინც იხმარება ძველი სახელწოდება. ამასთანავე, უნდა გვახსოვდეს, რომ პრეფიქსი მერკაპტო გამოიყენება SH ჯგუფის, როგორც ჩამნაცვლებლის აღნიშნისათვის. ზოგიერთ შემთხვევებში ფენოლთა თიონაწარმების დასახელებისას იხმარება პრეფიქსი თიო-.

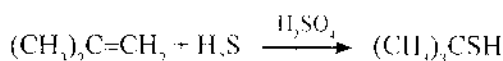


თიოლების მარილებს, ჰიდროქსინაერთების მარილთა ანალოგიურად, ასახელებენ: სუფიქსები -ოლატი და -ოქსიდი იცვლება, შესაბამისად, -თიოლატით და -სულფიდით. მაგალითად, CH_3SNa -ის სახელწოდებაა ნატრიუმის მეთანთიოლატი ან ნატრიუმის მეთილსულფიდი.

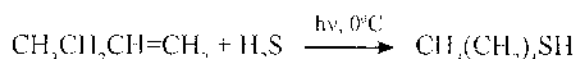
სულფიდების (R-S-R') დასახელება მარტივი ეთერების ანალოგიურად ხორციელდება. პრეფიქსები ალკილოქსი- და არილოქსი- იცვლება პრეფიქსებით ალკილთიო- და არილთიო-. რადიკალურ-ფუნქციური ნომენკლატურით R და R' რადიკალების სახელწოდებას ემატება სიტყვა სულფიდი:



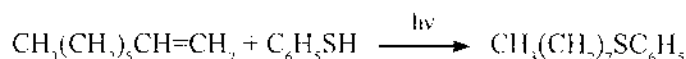
მიღების მეთოდები. თიოლების მიღება შესაძლებელია ალკენების გოგირდწყალბადთან მოქმედებით, მჟავა კატალიზატორების თანაობისას. გოგირდწყალბადის მიერთება ხდება მარკოვნიკოვის წესით და მეთარეული ან მესამეული თიოლები წარმოიქმნება:



რადიკალური მიერთებისას რეაქცია მარკოვნიკოვის წესის საწინააღმდეგოდ მიმდინარეობს და პირველადი თიოლი მიიღება:



აღსანიშნავია, რომ ამ პირობებში წარმოქმნილი თიოლები შეიძლება კვლავ მიუერთდეს ალკენებს და სულფიდები წარმოიქმნას (რეაქცია, პირობების მიხედვით, შეიძლება წარიმართოს მარკოვნიკოვის წესით ან მის საწინააღმდეგოდ):

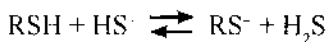


თიოლები მიიღება, აგრეთვე, ტუტე ლითონთა ჰიდროსულფიდების წყალხსნართა ურთიერთქმედებით პირველად ჰალოგენალკანებთან ან ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებლების შემცველ ჰალოგენარენებთან:

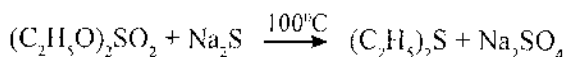
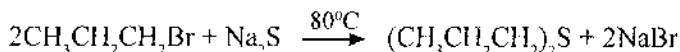


მეთარეული ჰალოგენალკანებიდან თიოლების წარმოქმნა მცირე გამოსავლით მიმდინარეობს, ხოლო მესამეული ჰალოგენალკანები ამ პირობებში დეჰიდროჰალოგენირებას განიცდის. თიოლსა და თიოლატ-იონს

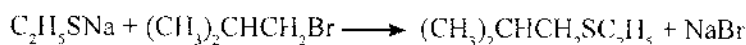
შორის არსებული წონასწორობის გამო ეს იონი, როგორც ძლიერი ნუკლეოფილი, ადვილად რეაგირებს ალკილჰალოგენიდებთან და ზემომოაღნიშნულ რეაქციაში, თანაური პროდუქტის სახით, სიმეტრიული სულფიდები წარმოიქმნება:



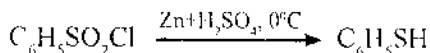
სიმეტრიული სულფიდები მიიღება, აგრეთვე, ტუტე ლითონთა სულფიდების ურთიერთქმედებით ჭარბ ალკილჰალოგენიდებთან ან დიალკილსულფატებთან:



როგორც სიმეტრიული, ისე არასიმეტრიული სულფიდები წარმოიქმნება თიოლატების ურთიერთქმედებით ალკილჰალოგენიდებთან:



თიოფენოლების მიღებისათვის იყენებენ არომატულ სულფონმჟავათა ქლორანჰიდრიდების აღდგენის მეთოდს:



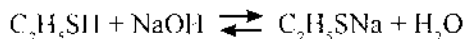
ფიზიკური თვისებები. თიოლებისა და სულფიდების უმრავლესობა უფერო სითხეები ან, იშვიათად, მყარი ნივთიერებებია. მხოლოდ მეთანთიოლია უფერო აირი. თიოლებს, განსაკუთრებით კი დაბალმოლეკულურს ($\text{C}_1 - \text{C}_4$), ძალზე არასასიამოვნო სუნი აქვს და მათ იყენებენ ოდორანტებად საყოფაცხოვრებო ბუნებრივი აირის გაფონვის აღმოსაჩენად. არასასიამოვნო სუნი აქვს, აგრეთვე, სულფიდებს.

როგორც თიოლები, ისე სულფიდები, წყალში -- ცუდად, ხოლო ორგანულ გამხსნელებში კარგად იხსნება. თიოლების დუდილის ტემპერატურები 50°C -ით ნაკლებია შესაბამისი სპირტების დუდილის ტემპერატურაზე, რაც გამოწვეულია შედარებით სუსტი მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების წარმოქმნით. ამასთანავე, სულფიდების დუდილის ტემპერატურები ჭარბობს მარტივი ეთერებისას.

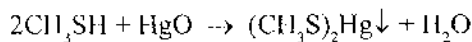
ქიმიური თვისებები. თიოლები და სულფიდები, მათი ჟანგბადური ანალოგების მსგავსად, სხვადასხვა ხარისხით აქელავნებს ნუკლეოფილურ და ფუძე თვისებებს (თიოლებს აქვს, აგრეთვე, მჟავური თვისებებიც), მაგრამ, ჟანგბადისა და გოგირდის ატომთა აღნაგობებს შორის სხვაობის გამო, ისინი ქიმიური თვისებებით რამდენადმე განსხვავდებიან სპირტებისა და მარტივი ეთერებისგან. C-S და H-S ბმების ენერგიები (შესაბამისად, 260 და 345 კჯ/მოლ) C-O და H-O ბმების ენერგიებზე მცირეა (შესაბამისად, 344 და 460 კჯ/მოლი), მაშინ როდესაც S-S ბმა დისულფიდებში ორგანულ პეროქსიდებში არსებულ O-O ბმაზე მტკიცეა (შესაბამისად, 290 და 148 კჯ/მოლი). ეს გამოწვეულია ჟანგბადატომთან შედარებით გოგირდის ატომის უფრო მეტი პოლარიზებადობითა და ნაკლები ელექტროუარყოფითობით.

ფუძე-მჟავური თვისებები. თიოლები სუსტი S-H მჟავებია ბრენსტედის მიხედვით და რბილი ფუძეები -- პირსონის მიხედვით. მიუხედავად იმისა, რომ S-H ბმა ნაკლებპოლარულია, ვიდრე შესაბამისი O-H ბმა, თიოლური და თიოფენოლური მჟავურობა 4-5 რიგით უფრო მაღალია, ვიდრე შესაბამისი სპირტებისა და ფენოლების მჟავურობა, რაც გამოწვეულია გოგირდის ატომის მაღალი პოლარიზებადობის გამო RS შეუღლებული ფუძის უფრო მეტი სტაბილურობით.

ტუტეების თიოლებთან ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული თიოლატები წყალხსნარებში მნიშვნელოვანი ხარისხით ჰიდროლიზდება:



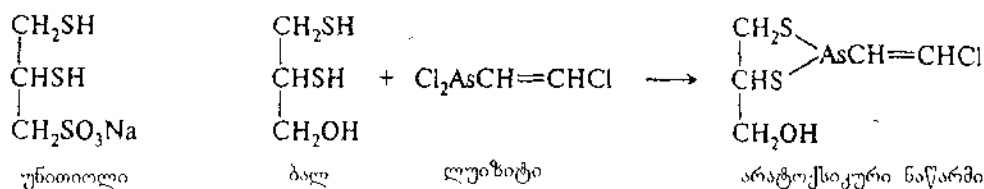
მძიმე ლითონების (მათი იონები რბილი მჟავებია პირსონის მიხედვით) ოქსიდებთან, ჰიდროქსიდებთან და მარილებთან რეაგირებისას თიოლები თითქმის უხსნად მარილებს წარმოქმნის:



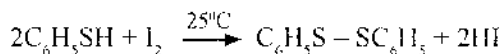
თიოლებს, სპირტებისაგან განსხვავებით, პროტონის მიერთება არ შეუძლია.

სულფიდები სუსტი ფუძეებია ბრენსტედის მიხედვით და რბილი მჟავები -- პირსონის მიხედვით. აქედან გამომდინარე, მათი სწრაფვა პროტონისადმი (ხისტი მჟავა) სუსტია. ამასთანავე, სულფიდები მძიმე

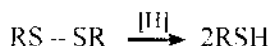
ლითონთა მარილებთან წარმოქმნის მტკიცე კრისტალურ კომპლექსებს, რაზეც დამყარებულია უნითიოლის (ნატრიუმის 2,3-დიმერკაპტო-1-სულფონატი) გამოყენება ფარმაციაში დარიშხანის, ვერცხლისწყლისა და სხვა ლითონთა ნაერთებით მიწამვლისას (ისინი რეაგირებენ ფერმენტთა თიოლურ ჯგუფებთან და ახდენენ მათ ინაქტივაციას). ამავე ნაერთთან აღნაგობით ახლოსაა ბალ (ბრიტანული ანტილიუზიტი - 2,3-დიმერკაპტო-1-პროპანოლი), რომელიც ახდენს საომაში მომწამლავე ნივთიერების - ლუიზიტის შებოჭვას:



ჟანგვა-აღდგენა. თიოლებს, სპირტებისაგან განსხვავებით, აქვს მიდრეკილება ჟანგვისადმი. შედარებით რბილი მჟანგავების (პერის ჟანგბადი, წყალბადის პეროქსიდი, იოდი, ბრომი და სხვ.) მოქმედებით თიოლები დისულფიდებად გარდაიქმნება:

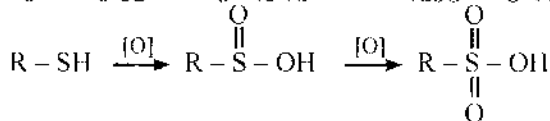


ადვილად ჟანგვის უნარის გამო თიოლებთან მუშაობა აუცილებელია ინერტულ არეში. დისულფიდები, სხვადასხვა აღმდგენების საშუალებით, საწყის თიოლებს წარმოქმნის:

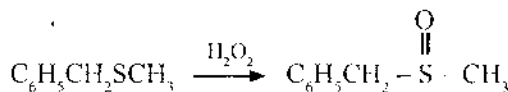


თიოლ-დისულფიდური ურთიერთქმედება მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ბიოქიმიურ პროცესებში, ცილების სივრცითი სტრუქტურის ფორმირებისას.

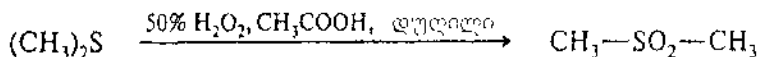
ძლიერი მჟანგავებით (აზოტმჟავა, კალიუმის პერმანგანატი, პეროქსიმჟავები) თიოლების ჟანგვისას სულფონმჟავები წარმოიქმნება (რეაქციის შუალედური პროდუქტი სულფინმჟავებია):



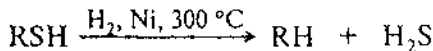
სულფიდების ჟანგვისას, პირობების მიხედვით, მიიღება სულფოქსიდები ($\text{R}-\text{SO}-\text{R}'$) ან სულფონები ($\text{R}-\text{SO}_2-\text{R}'$). სულფოქსიდები წარმოიქმნება სულფიდებზე ეკვიმოლური რაოდენობით 30%-იანი წყალბადის პეროქსიდის მოქმედებისას ძმარმჟავაში ან აცეტონში. ამ მიზნით შესაძლებელია პეროქსიმჟავების ($\text{RC}(\text{O})\text{OOH}$) გამოყენებაც:



ჭარბი წყალბადის პეროქსიდის, აზოტმჟავას ან კალიუმის პერმანგანატის მოქმედებისას სულფონები წარმოიქმნება:



თიოლების კატალიზური ჰიდრირებისას შესაბამისი ნახშირწყალბადი და გოგირდწყალბადი მიიღება:

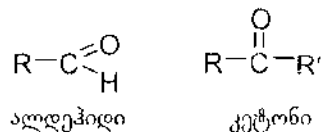


ცალკეული წარმომადგენლები. დიმეთილსულფოქსიდი (დმსო) - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ უფერო, უსუნო პიკროსკოპული სითხეა. კარგად იხსნება წყალსა და ორგანულ გამხსნელებში. მას იყენებენ მაღალი დიელექტრული შეღწევადობის მქონე პროტონულ გამხსნელად. დმსო ადვილად დიფუზირებს კანის საფარის გავლით, რის გამოც იყენებენ პრეპარატებსა და კოსმეტიკურ საშუალებებში.

2-პროპენ-1-თიოლი (ხშირად მას ალილმერკაპტანს უწოდებენ) - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH}$ ნივრის არასასიამოვნო სუნის მქონე სითხეა. ნივრის ეთერზეთში ამ ნაერთის გარდა შედის დიალილსულფიდი - $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{S}$, დიალილდისულფიდი - $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{S})_2$ და სხვა სულფიდები. ნივრისა და მის საფუძველზე დამზადებული პრეპარატების მედიცინაში გამოყენების შესახებ კარგად არის ცნობილი. აღსანიშნავია, რომ ნივრის ლათინური სახელწოდებიდან (*Allium sativum* L.) წარმოიშვა რადიკალ ალილის სახელწოდება.

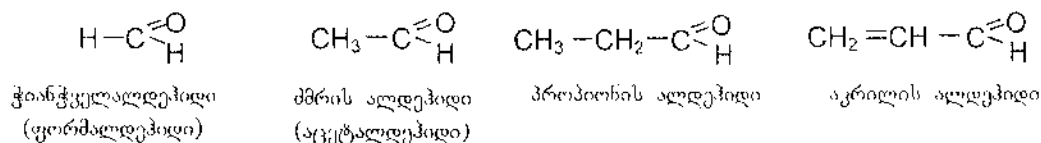
IX თავი. კარბონილური ნაერთები

კარბონილის ფუნქციური ჯგუფის (>C=O) შემცველ ორგანულ ნაერთებს კარბონილური ნაერთები ეწოდება. თუ მონოკარბონილურ ნაერთებში ეს ჯგუფი დაკავშირებულია ნახშირწყალბადის რადიკალთან და წყალბადის ატომთან, მიიღება ალდეჰიდი, ხოლო თუ იგი ორ ნახშირწყალბადურ რადიკალს უკავშირდება – კეტონი:

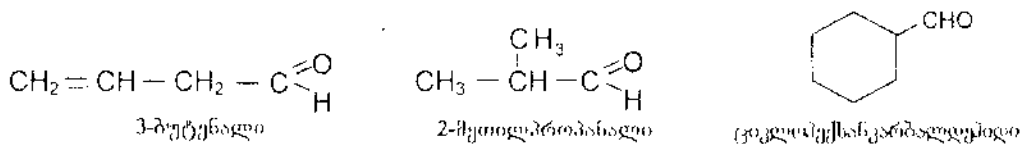


ნახშირწყალბადური რადიკალის ბუნების მიხედვით არჩევენ ალიფატურ (ნაჯერ და უჯერ) და არომატულ ალდეჰიდებსა და კეტონებს. კეტონს, რომლის მოლეკულაში კარბონილის ჯგუფი უკავშირდება ორ ერთნაირ რადიკალს, სიმეტრიულს უწოდებენ.

ნომენკლატურა და იზომერია. თუ ალდეჰიდის შესაბამის მჟავას აქვს ტრივიალური სახელწოდება, მაშინ მისგან შეიძლება მიღებულ იქნას ალდეჰიდის ტრივიალური სახელწოდებაც:

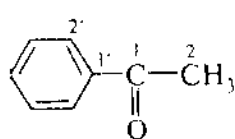
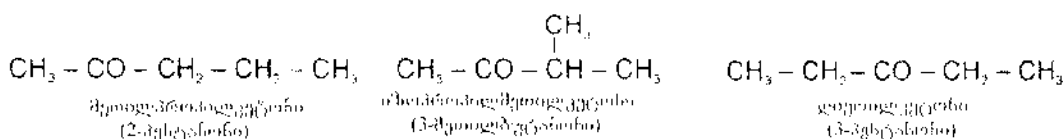


საერთაშორისო ნომენკლატურით ალდეჰიდების სახელწოდება მიიღება შესაბამის ნაჯერ და უჯერ ნახშირწყალბადთა სახელწოდებებზე “-ალი” სუფიქსის დამატებით. ამასთან, რადგან ალდეჰიდის ჯგუფი ნახშირბადული ჯაჭვის მხოლოდ თავში შეიძლება მდებარეობდეს, მისი ლოკანტი “1” არ მიუთითება. ციკლური ნახშირწყალბადური რადიკალის შემთხვევაში ციკლური სისტემის სახელწოდებას ემატება სუფიქსი “-კარბალდეჰიდი”:

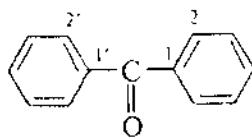


ნაჯერ ალდეჰიდებში გვხვდება მხოლოდ ნახშირბადატომების ჯაჭვის იზომერია.

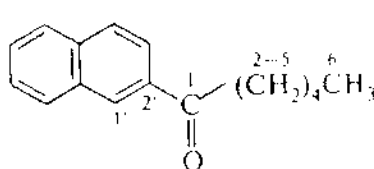
კეტონების დასახელებისას შესაბამისი რადიკალების სახელწოდებას ემატება სიტყვა კეტონი. საერთაშორისო ნომენკლატურით კეტონების სახელწოდებების მისაღებად ნახშირბადატომთა იმავე რიცხვის მქონე ნახშირწყალბადების სახელწოდებებს ემატება სუფიქსი “-ონი”. Ar-CO-R ტიპის კეტონებში, რომლებშიც კარბონილური ჯგუფი ბენზოლის ან ნაფთალინის ბირთვს უკავშირდება, აცილის რადიკალის (R-CO-) სახელწოდებაში “-ილ” დაბოლოება იცვლება, შესაბამისად, “-ოფენონით” ან “-ონაფთონით”. ნახშირბადული ჯაჭვის იზომერიის გარდა კეტონებში გვხვდება კარბონილის ჯგუფის მდებარეობის იზომერიაც, რის გამოც ამ უკანასკნელის მდებარეობის მითითება სახელწოდებაში აუცილებელია:



აცეტოფენონი



ბენზოფენონი



2'-პექსანონაფთონი

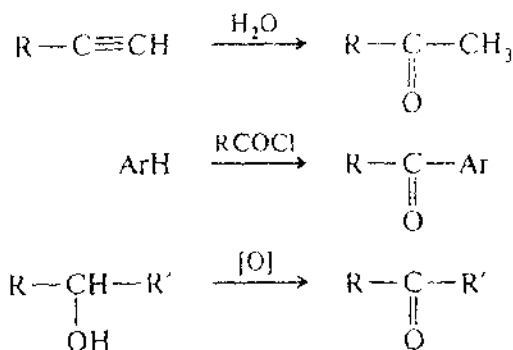
ზოგიერთ კეტონს აქვს ტრივიალური სახელწოდება. მაგალითად, დიმეთილკეტონს აცეტონს უწოდებენ.

კარბონილურ ნაერთთა ზოგიერთი წარმომადგენლის ფორმულა და სახელწოდება მოცემულია ცხრილში 9.1..

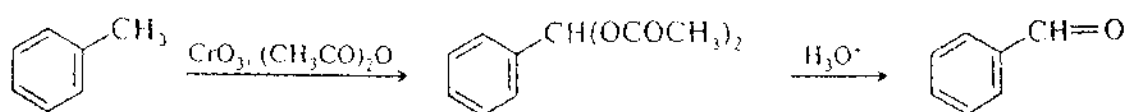
ცხრილი 9.1. ზოგიერთი ალდეჰიდისა და კეტონის ლღობისა და დუღილის ტემპერატურები

ფორმულა	სახელწოდება	t _ლ °C	t _დ °C
HCHO	ფორმალდეჰიდი (მეთანალი)	-92	-21
CH ₃ CHO	აცეტალდეჰიდი (ეთანალი)	-123,5	+21
CH ₃ CH ₂ CHO	პროპიონის ალდეჰიდი (პროპანალი)	-81	48,8
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	ერბოს ალდეჰიდი (ბუტანალი)	-99	75,7
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	ვალერიანის ალდეჰიდი (პენტანალი)	-91,5	103,4
CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	კაპრონის ალდეჰიდი (ჰექსანალი)	-56	131
CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	ენანტის ალდეჰიდი (ჰეპტანალი)	-45	155
CH ₃ (CH ₂) ₆ CHO	კაპრილის ალდეჰიდი (ოქტანალი)	-	163,4
CH ₂ =CH-CHO	აკრილის ალდეჰიდი (პროპენალი)	-87	53
CH ₃ -CH=CH-CHO	კროტონის ალდეჰიდი ((Z)-2-ბუტენალი)	-77	104
C ₆ H ₅ CHO	ბენზალდეჰიდი	-26	179
CH ₃ -CO-CH ₃	დიმეთილკეტონი, აცეტონი (პროპანონი)	-9,5	56,5
CH ₃ -CO-C ₂ H ₅	მეთილეთილკეტონი (ბუტანონი)	-86,4	79,6
CH ₃ -CO-C ₃ H ₇ (წ)	მეთილ-ნ-პროპილკეტონი (2-პენტანონი)	-77,8	101,7
CH ₃ -CO-C ₃ H ₇ (ი)	მეთილიზოპროპილკეტონი (3-მეთილ-2-ბუტანონი)	-92	93
C ₆ H ₅ -CO-C ₂ H ₅	დიეთილკეტონი (3-პენტანონი)	-42	102,7
C ₆ H ₅ -CO-CH ₃	აცეტოფენონი	20	202
C ₆ H ₅ -CO-C ₆ H ₅	ბენზოფენონი	48	305

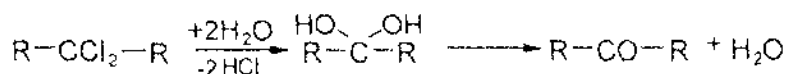
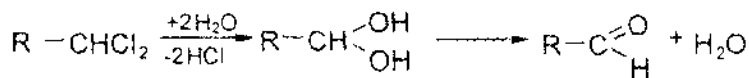
მიღების მეთოდები. კარბონილური ნაერთების მიღების ზოგიერთი მეთოდი (ალკინების ჰიდრატაცია, არენების აცილირება, სპირტების ჟანგვა) განხილული იყო წინა თავებში:



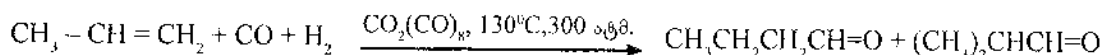
არომატული ალდეჰიდები მიიღება ქრომ(VI)-ის ოქსიდით მეთილარენების ჟანგვისას ძმრის ანჰიდრიდის არეში. ამ დროს წარმოქმნილი ალდეჰიდი გარდაიქმნება აცილალად (ალდეჰიდის ჰიდრატული ფორმის რთული ეთერი), რომელიც არ იჟანგება შესაბამის კარბონმჟავად და ალდეჰიდად ჰიდროლიზდება:



ალდეჰიდები და კეტონების მიღება შესაძლებელია გემ-დიჰალოგენნაწარმების ჰიდროლიზით. ამასთან, თუ ძალოვანი პირველად ნახშირბადატომთან არის დაკავშირებული, მიიღება ალდეჰიდი, ხოლო თუ მეორეულ ნახშირბადატომთან -- კეტონი:



აღდექილების მიღების მნიშვნელოვანი ხერხია ალკენების ჰიდროფორმილირება (ოქსოსინთეზი). მეთოდი მდგომარეობს VIII ჯგუფის ზოგერთი ლითონის კარბონილების თანაობისას ალკენებთან ნახშირბად(II)-ის ოქსიდისა და წყალბადის მიერთებაში. ამასთან, რეაქციის შედეგად, უპირატესად, არაგანშტოებული ალდეჰიდი მიიღება:



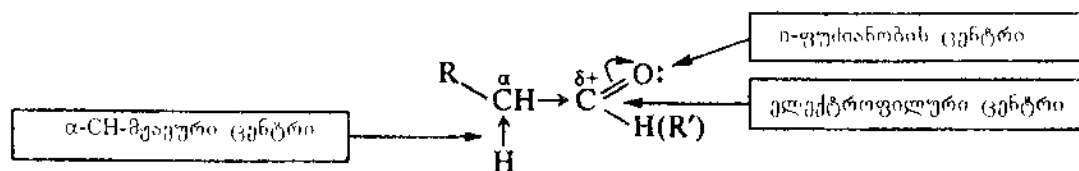
ფიზიკური თვისებები. ალიფატური ალდეჰიდებისა და კეტონების პოპოლოგიური რიგის პირველი წევრები (აირადი, მკვეთრი სუნის მქონე ფორმალდეჰიდის გარდა) სითხეებია, ხოლო უმაღლესი ალდეჰიდები – მყარი ნივთიერებები, რომელთაც სასიამოვნო, ყვავილების სუნი აქვთ და იყენებენ პარფიუმერიაში.

კარბონილური ნაერთების პირველი წევრები (ფორმალდეჰიდი, აცეტალდეჰიდი, აცეტონი) წყალში კარგად იხსნება მასთან წყალბადური ბმების ან ჰიდრატული ფორმების წარმოქმნის გამო. მოლეკულური მასის ზრდასთან ერთად მათი ხსნადობა თანდათან მცირდება. წყალში ცუდად იხსნება, აგრეთვე, არომატული კარბონილური ნაერთები. საერთოდ, ალდეჰიდებსა და კეტონებს შედარებით დაბალი დუღილის ტემპერატურა აქვს, ვიდრე ნახშირბადატომთა იმავე რიცხვის მქონე სპირტებსა და კარბონმჟავებს, რაც იმითაა გამოწვეული, რომ აღნიშნულ ნაერთებში წყალბადური ბმებით მოლეკულათა ასოციაცია არ ხდება.

ქიმიური თვისებები. ალდეჰიდებისა და კეტონების ქიმიური თვისებები აიხსნება მათი მოლეკულების ელექტრონული აღნაგობით. კარბონილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომი ვალენტური sp^2 -ჰიბრიდული ორბიტალებით წარმოქმნის სამ σ -ბმას (ეთილენის მსგავსად) ერთ სიბრტყეში, 120° -იანი კუთხით. ამავე დროს, ნახშირბადისა და ჟანგბადის ატომებს შორის σ -ბმების სიბრტყის მართობულ სიბრტყეში ერთმანეთის პარალელურად განლაგებული არაჰიბრიდული p -ორბიტალების გვერდული გადაფარვით მყარდება მეორე – π -ბმა, რომელიც არსებითად განსხვავდება ეთილენის მოლეკულაში ნახშირბადატომებს შორის არსებული π -ბმისაგან. ამ შემთხვევაში ბმის ელექტრონული ღრუბელი კარბონილის ჯგუფის ნახშირბადატომიდან გადაწეულია უფრო ელექტროუარყოფითი ჟანგბადის ატომისაკენ, რის გამოც ეს უკანასკნელი ნაწილობრივ უარყოფით მუხტს ღებულობს. ამავე დროს ნახშირბადატომში, ელექტრონული ღრუბლის ჟანგბადისკენ გადაწევის გამო, ნაწილობრივ დადებითად იმუხტება.



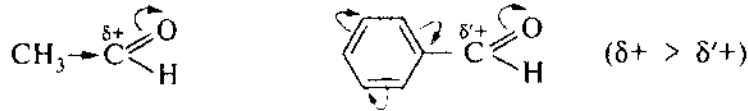
$C=O$ ბმის ენერგია (708 კჯ/მოლი) ნაკლებია, ვიდრე $C=C$ ბმის ენერგია (620 კჯ/მოლი), ხოლო მისი სიგრძე (0,121 ნმ) ნაკლებია $C=C$ ბმის სიგრძეზე (0,134 ნმ). კარბონილის ჯგუფის პოლარიზაცია იწვევს მოლეკულაში როგორც ნუკლეოფილური (ნაწილობრივი დადებითი მუხტის მქონე ნახშირბადატომი), ისე ელექტროფილური (ნაწილობრივი უარყოფითი მუხტის მქონე ჟანგბადატომი) შეტევის ცენტრების არსებობას. გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილის მქონე ჟანგბადატომი ფუძიანობის ცენტრია, ხოლო კარბონილის ჯგუფის $-I$ -ეფექტი α -CH მჟავური ცენტრის წარმოქმნას იწვევს. ამასთანავე, უჯერ ან არომატულ ნახშირწყალბადურ რადიკალებზე შეიძლება განხორციელდეს ელექტროფილური ან ნუკლეოფილური შეტევა. ყოველივე ზემოაღნიშნული კარბონილური ნაერთების მაღალ რეაქციისუნარიანობას განაპირობებს.



ალდეჰიდებისა და კეტონების რეაქციისუნარიანობა (კარბონილური აქტივობა) დამოკიდებულია ჩამნაცვლებელთა ელექტრონულ ეფექტებსა და სივრცით ფაქტორებზე. ნუკლეოფილური შეტევის სიადვილე დამოკიდებულია კარბონილურ ნახშირბადის ატომზე ნაწილობრივი დადებითი მუხტის (δ^+) სიდიდეზე. კარბონილის ჯგუფთან დაკავშირებული ელექტრონდონორული ჩამნაცვლებლები ამცირებს ამ მუხტს

და, შესაბამისად, რეაქციისუნარიანობას. ასეთი ჩამნაცვლებლების რაოდენობის ზრდით რეაქციის სიჩქარე კიდევ უფრო მცირდება. აქედან გამომდინარე, ალდეჰიდები უფრო რეაქციისუნარიანი ნაერთებია, ვიდრე - კეტონები.

ალკილის რადიკალისაგან განსხვავებით, არილის რადიკალის π -სისტემა შეუღლებაში შედის კარბონილის ჯგუფის π -სისტემასთან და კიდევ უფრო ამცირებს კარბონილური ნახშირბადატომის ელექტროფილურობას. ამის გამო ალიფატური ალდეჰიდები და კეტონები მათ არომატულ ანალოგებზე უფრო რეაქციისუნარიანია.

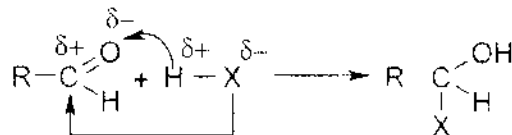


ნახშირწყალბადურ რადიკალში ელექტრონაქცეპტორული ჩამნაცვლებლების შეყვანისას იზრდება ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი კარბონილურ ნახშირბადატომზე და, შესაბამისად, მატულობს კარბონილური ნაერთების აქტივობა ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციებში.

მოცულობითი ჩამნაცვლებლები ამნელებს ნუკლეოფილის მიახლოებას კარბონილურ ნახშირბადატომთან და, აქედან გამომდინარე, ამცირებს რეაქციის სიჩქარეს. ზოგიერთი კეტონი, მაგალითად, დიზობუტილკეტონი საერთოდ არ მონაწილეობს მიერთების მრავალ რეაქციაში.

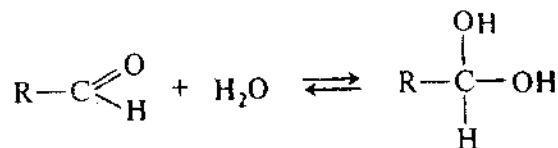
ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციები.

$\text{C}=\text{O}$ ბმა, ძლიერი პოლარიზაციის გამო, ადვილად წყდება $\text{H}^{\delta+} - \text{X}^{\delta-}$ ტიპის პოლარული მოლეკულების ზემოქმედების შედეგად. ზოგადად, ეს პროცესი შეიძლება შემდეგი სქემით გამოისახოს:

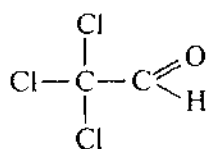


მიერთების რეაქცია, როგორც წესი, კარბონილური ნახშირბადის ატომზე ნუკლეოფილური ნაწილაკის შეტევით იწყება. ასეთი ნაწილაკის როლს ასრულებს მოქმედი რეაგენტის ანიონი (იონური ნაერთის შემთხვევაში) ან ამ რეაგენტის შედგენილობაში შემავალი ატომთა ჯგუფი თავისუფალი ელექტრონული წყვილის მქონე რომელიმე (მაგალითად, ჟანგბადის, აზოტის, გოგირდის და ა.შ.) ატომით. ნუკლეოფილური ნაწილაკი უტევს კარბონილის ჯგუფის ნაწილობრივი დადებითი მუხტის მქონე ნახშირბადატომს და უერთდება მას, ხოლო კარბონილის ჯგუფში π -ბმის ელექტრონული ღრუბლის ჟანგბადის ატომისაკენ გადანაცვლების შედეგად ეს უკანასკნელი ადვილად იერთებს პროტონს.

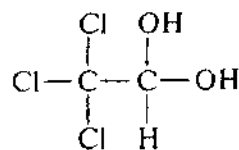
ჰიდრატაცია. ალდეჰიდები და, მნიშვნელოვნად ნაკლები ხარისხით, კეტონები იერთებს წყალს გემ-დიოლების წარმოქმნით:



მიღებულ სპირტებში ერთ ნახშირბადის ატომთან ორი ჰიდროქსილის ჯგუფია დაკავშირებული. როგორც ცნობილია, ასეთი დიოლები არამდგრადია. ამიტომ რეაქცია შექცევადია და ყველა შემთხვევაში, ფორმალდეჰიდის გარდა, რეაქციის წონასწორობა მარცხნივაა გადახრილი. ფორმალდეჰიდში კარბონილის ჯგუფის ნახშირბადატომზე ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი საკმაოდ დიდია, რაც შესაძლებელს ხდის ამ ატომთან ერთდროულად ორი ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობას. ფორმალდეჰიდი ოთახის ტემპერატურაზე 100%-ით არის ჰიდრატირებული, აცეტალდეჰიდი და პროპიონის ალდეჰიდი, შესაბამისად 51 და 46%-ით, ხოლო აცეტონი, ამ პირობებში, ჰიდრატს საერთოდ არ წარმოქმნის. მეორე მხრივ, ტრიქლორაცეტალდეჰიდი (ქლორალი) ისე მტკიცედ იერთებს წყალს, რომ წარმოქმნილი კრისტალური ქლორალჰიდრატი მას მხოლოდ კონცენტრირებულ გოგირდმჟავასთან გაცხელებისას კარგავს.



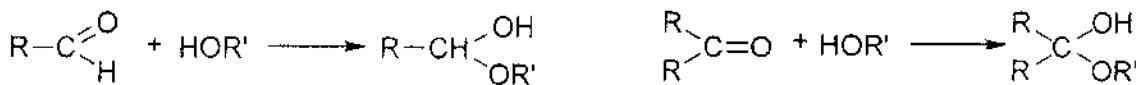
ქლორალი



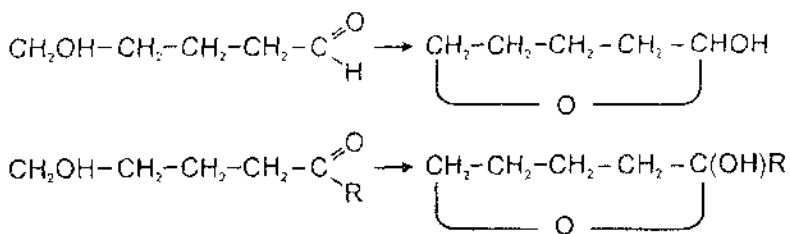
ქლორალჰიდრატი

ქლორალჰიდრატი გამოიყენება მედიცინაში, აქვს ძილისმომგვრელი, კრუნჩხვის საწინააღმდეგო და ანესთეზიური თვისებები; შედის კბილის წვეთების – “დენტას” შემადგენლობაში.

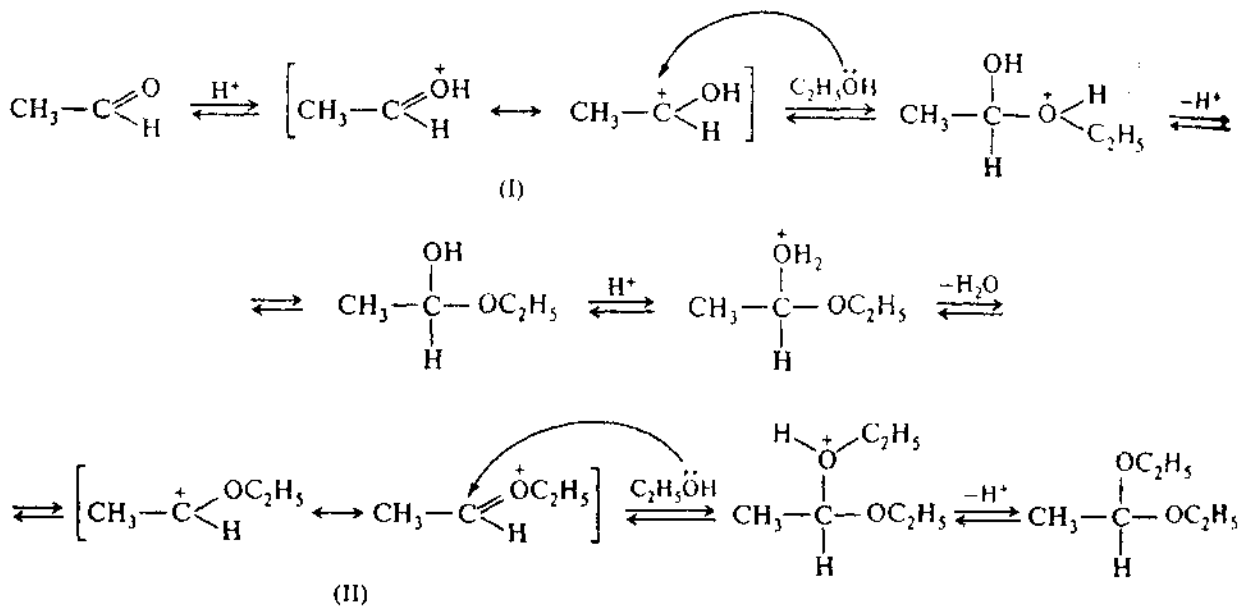
სპირტებთან რეაქცია. ალდეჰიდები (ან კეტონები) ურთიერთქმედებს სპირტებთან ნახევარაცეტალების (ან ნახევარკეტალების) წარმოქმნით:



თუ ნაერთის მოლეკულაში ერთდროულად აღდებოდის (ან კეტონის) ჯგუფიცაა და ჰიდროქსილის ჯგუფიც, მაშინ შესაძლებელია მათი შიგამოლეკულური ურთიერთქმედება და ციკლური ნახევარაცეტალის (ან ნახევარკეტალის) წარმოქმნა. განსაკუთრებით სტაბილურია ხუთ- და ექვსწევრიანი ციკლური ნახევარაცეტალები (ან ნახევარკეტალები):

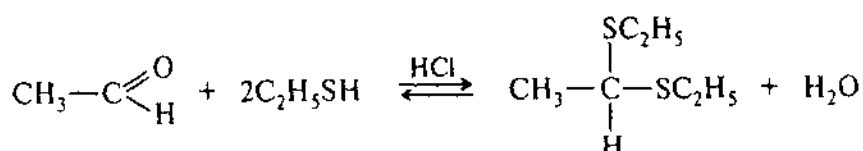


ნახევარაცეტალების (ნახევარკეტალების) აცეტალებად (კეტალებად) გარდაქმნა, ისევე როგორც ნახევარაცეტალების (ნახევარკეტალების) სინთეზი მჟავების თანაობისას მიმდინარეობს. რეაქცია იწყება კარბონილური ნაერთების პროტონირებით. პროტონირებული ალდეჰიდი (I) ადვილბს სპირტის ნუკლეოფილურ შეტევას. ამის შემდეგ ხდება რეაქციის შედეგად მიღებული ოქსონიუმ-იონიდან პროტონის მოწყვეტა და ნახევარაცეტალის წარმოქმნა. მიღებული ნახევარაცეტალის აცეტალად გარდაქმნა მონომოლეკულური ნუკლეოფილური ჩანაცვლების (S_N1) მექანიზმით მიმდინარეობს (ნახევარაცეტალის მოლეკულაში თანამიმდევრობით ხდება ჰიდროქსილის ჯგუფის პროტონირება, წყლის მოლეკულის მოხლეჩა, წარმოქმნილ კარბოკატიონზე (II) სპირტის მოლეკულის შეტევა და პროტონის მოხლეჩა):



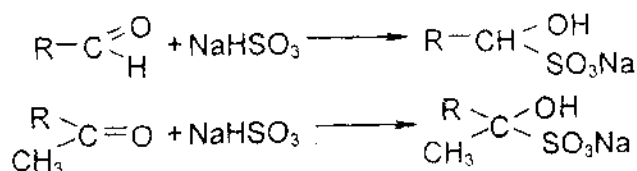
რადგან აცეტალების წარმოქმნის რეაქცია შექცევადია, მჟავა არეში ეს ნაერთები ჰიდროლიზდება. ტუტე ჰიდროლიზისადმი აცეტალების მდგრადობის გამო სპირტებთან ურთიერთქმედება შეიძლება გამოყენებულ იქნას კარბონილის ჯგუფის დასაცავად.

თიოლებთან რეაქცია. აღდგომები და კეტონები მუავა არეში ურთიერთქმედებს თიოლებთან დითიოაცეტალების (დითიოკეტალების) წარმოქმნით:



მიღებული დითიოაცეტალები მდგრადებია ტუტეების მიმართ და ძნელად ჰიდროლიზდება მჟავა არეში, რის გამოც ეს რეაქცია გამოიყენება კარბონილის ჯგუფის დასაცავად.

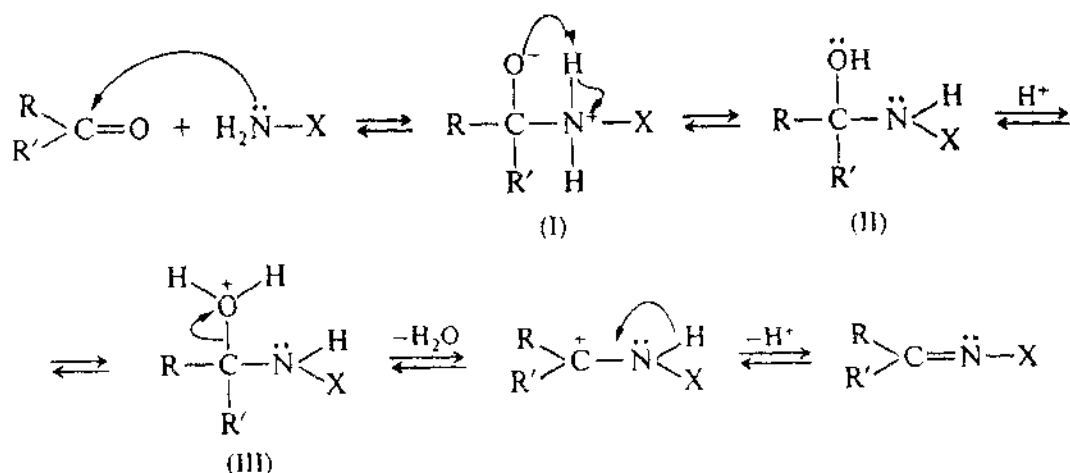
ნატრიუმის ჰიდროსულფიტის მიერთება. ალდეჰიდები და $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ტიპის კეტონები რეაგირებს ნატრიუმის ჰიდროსულფიტთან კრისტალური ნივთიერებების, ე.წ. ჰიდროსულფიტური ნაწარმების (α -ჰიდროქსისულფონატების) წარმოქმნით:



აღნიშნული რეაქცია დამახასიათებელია კარბონილური ნაერთებისათვის და გამოიყენება მათი გამოყოფისა და გასუფთავებისათვის, რადგან ჰიდროსულფიტური ნაწარმები სოლის ხსნარის მოქმედებით ადვილად იშლება თავისუფალი ალდეჰიდისა და კეტონის გამოყოფით.

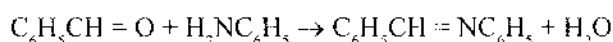
რეაქცია აზოტშემცველ ნუკლეოფილებთან.

კარბონილური ნაერთები რეაგირებს ამინოჯგუფის შემცველ სხვადასხვა ნაერთთან წყლის გამოყოფით. რეაქცია მიმდინარეობს როგორც მჟავა, ისე ტუტე კატალიზის პირობებში, რის გამოც მიღებული პროდუქტების ჰიდროლიზი შეიძლება ორივე არეში განხორციელდეს. ნუკლეოფილის მიერთება კარბონილურ ნაერთთან მიმდინარეობს ბიპოლარული იონისა (I) და არამდგრადი გემ-ამინოსპირტის (II) წარმოქმნით, რომლის პროტონირების შედეგად მიღებული ოქსონიუმ-იონი (III) დეჰიდრატაციის შედეგად საბოლოო პროდუქტად გარდაიქმნება:

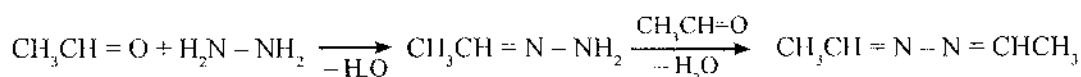


ასეთ რეაქციებს მიერთება-მოხლეჩის რეაქციებს უწოდებენ.

რეაქცია ამინებთან. პირველად ამინებთან ალდეჰიდებისა და კეტონების ურთიერთქმედებით N-ჩანაცვლებული იმინები ანუ შიფის ფუძეები წარმოიქმნება:

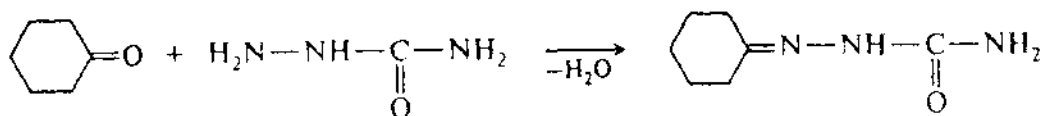
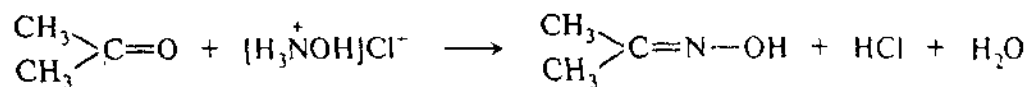


რეაქცია ჰიდრაზინებთან. კარბონილურ ნაერთებთან ჰიდრაზინის ან ჩანაცვლებული ჰიდრაზინების ურთიერთქმედებისას ჰიდრაზონები წარმოიქმნება. ამ უკანასკნელის თავისუფალი ამინოჯგუფი კვლავ შედის რეაქციაში კარბონილურ ნაერთთან და აზინები მიიღება, რის გამოც, ხშირ შემთხვევაში, ჰიდრაზონების გამოყოფა ძნელდება:



არილჰიდრაზონები ზუსტად განსაზღვრული ლღობის ტემპერატურის მქონე კრისტალური ნივთიერებებია. ამიტომ მათ იყენებენ კარბონილური ნაერთების იდენტიფიცირებისათვის.

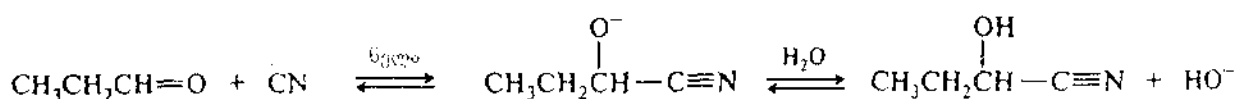
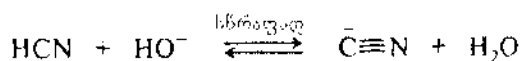
რეაქცია ჰიდროქსილამინთან და სემიკარბაზიდთან. ალდეჰიდები და კეტონები ურთიერთქმედებს ჰიდროქსილამინთან და სემიკარბაზიდთან, შესაბამისად, ოქსიმებისა და სემიკარბაზონების წარმოქმნით:



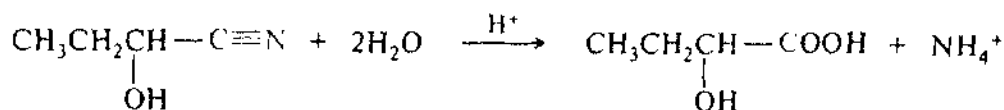
სემიკარბაზონები, არილჰიდრაზონების ანალოგიურად, ზუსტად განსაზღვრული ლღობის ტემპერატურის მქონე კრისტალური ნივთიერებებია, რის გამოც მათ ასევე იყენებენ კარბონილური ნაერთების იდენტიფიცირებისათვის. ამ მიზნით ოქსიმების გამოყენება არ შეიძლება (მათ აქვთ ლღობის დაბალი ტემპერატურები).

რეაქცია ნახშირბადშემცველ ნუკლეოფილებთან. კარბონილური ნაერთების ნახშირბადშემცველ ნუკლეოფილებთან ურთიერთქმედებისას ხდება ნახშირბადული ჯაჭვის სიგრძის ზრდა, რის გამოც ეს რეაქციები ფართოდ გამოიყენება ორგანულ სინთეზში.

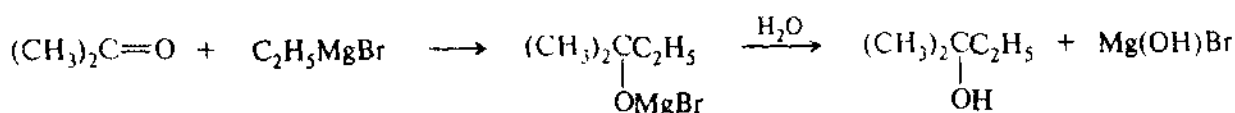
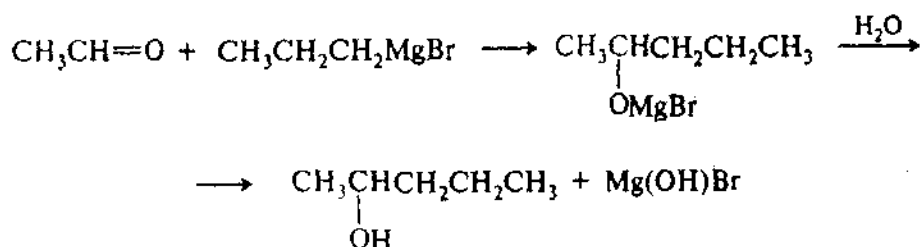
ციანწყალბადმჟავას მიერთება. ციანწყალბადმჟავასთან ურთიერთქმედებისას ხდება ჰიდროქსინიტრილების წარმოქმნა და ნახშირბადული ჯაჭვი ერთი ნახშირბადატომით გრძელდება. რეაქცია მიმდინარეობს ტუტე კატალიზის პირობებში, რადგან სუსტ ციანწყალბადმჟავაში აქტიური ნუკლეოფილის (ციანიდ-იონის) კონცენტრაცია საკმარისად დაბალია:



ჰიდროქსინიტრილები ჰყავა არეში ჰიდროლიზდება α-ჰიდროქსიმჟავების წარმოქმნით:

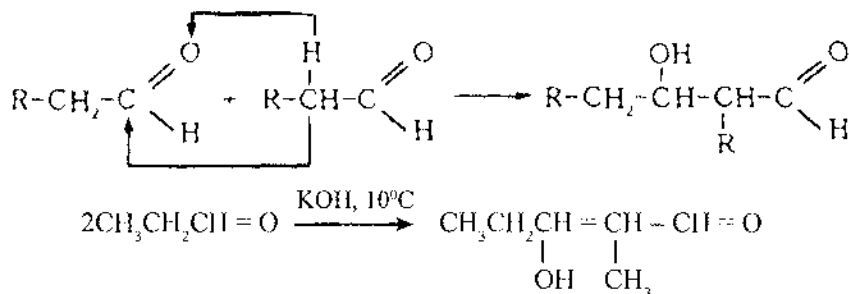


მაგნიუმორგანული ნაერთების მიერთება. კარბონილურ ნაერთებთან მაგნიუმორგანული ნაერთების (RMgCl - გრინიარის რეაქტივი) ურთიერთქმედება სპირტების მიღების უნივერსალური მეთოდია. ფორმალდეჰიდიდან ღებულობენ პირველად, დანარჩენი ალდეჰიდებიდან - მეორეულ, ხოლო კეტონებიდან - მესამეულ სპირტებს:

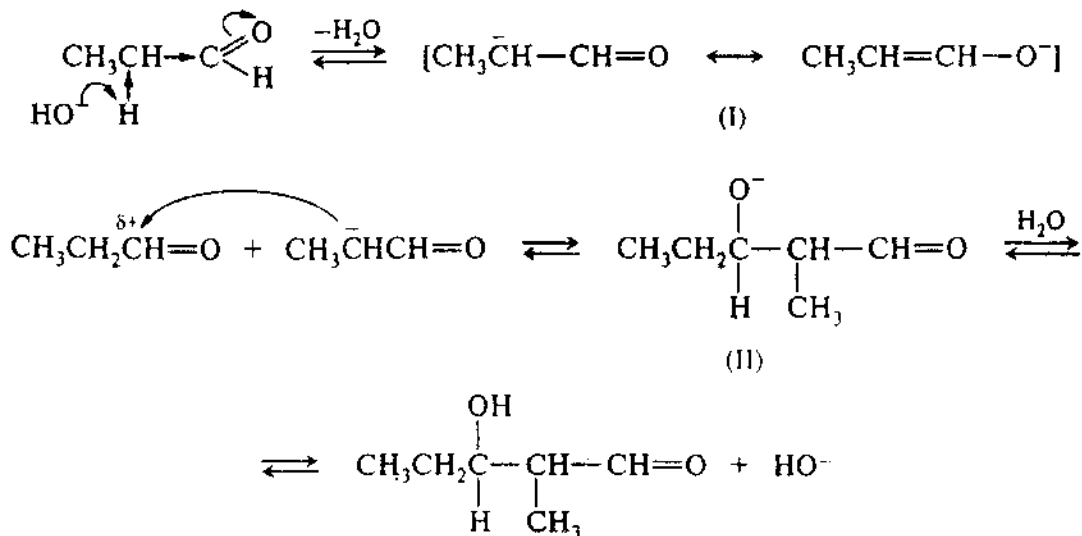


კონდენსაციის რეაქციები. კარბონილური ჯგუფის $-I-$ და $-M-$ ფუნქციების გამო მის მეზობელ (α) ნახშირბადატომზე იქმნება ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი, რაც, თავის მხრივ, მასთან დაკავშირებული წყალბადის ატომის ძვრადობას განაპირობებს. ეს წყალბადატომი ტუტე არეში ალდეჰიდის (ან კეტონის) მოლეკულას წყდება პროტონის სახით, ხოლო დარჩენილი კარბანიონი, როგორც ნუკლეოფილი უკავშირდება ალდეჰიდის მეორე მოლეკულის კარბონილის ჯგუფის ნახშირბადატომს. ამრიგად, ხდება ახალი $C-C$ ბმის წარმოქმნა, ნახშირბადატომთა ჯაჭვის ზრდა და შედარებით რთული მოლეკულა მიიღება, ასეთ რეაქციებს კონდენსაციის რეაქციებს უწოდებენ. განვიხილოთ ისინი პროპანალის მაგალითზე.

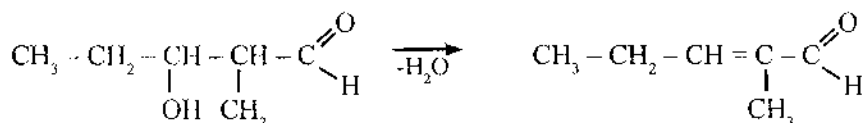
რეაქციის პირველ ეტაპზე წარმოიქმნება ალდოლი (ალდეჰიდალკოჰოლი), საიდანაც წარმოიშვა სახელწოდება ალდოლური მიერთება:



ალდოლური მიერთება ხორციელდება ტუტე არეში. მისი მოქმედებით $\alpha-CH$ -მჟავური ცენტრიდან ხდება პროტონის მოხლეჩა და კარბანიონის (I) წარმოქმნა. ეს უკანასკნელი ძლიერი ნუკლეოფილია და უერთდება ალდეჰიდის ახალ მოლეკულას. რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ანიონის (II) სტაბილიზირება კი ხორციელდება რომელიმე სუსტი მჟავადან, მაგალითად, წყლიდან, პროტონის მოხლეჩის ხარჯზე:



მიღებული ალდოლი ადვილად კარგავს წყალს და მიიღება უჯერი ალდეჰიდი:

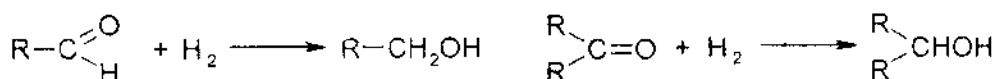


კონდენსაციის ამ ტიპს კროტონულს უწოდებენ. ეს სახელწოდება წარმოიშვა კროტონის ალდეჰიდისაგან, რომელიც მიიღება ეთანალის კონდენსაციით წარმოქმნილი ალდოლის დეჰიდრატაციის შედეგად.

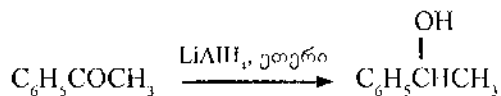
კეტონების შემთხვევაში კონდენსაციის რეაქციები გაცილებით რთულად მიმდინარეობს. აღნიშნული რეაქციები ხორციელდება ცოცხალ ორგანიზმებში ნივთიერებათა ცვლის პროცესში.

რადგან არომატულ ალდეჰიდებში არ არსებობს α -წყალბადატომი, მხოლოდ მათი გამოყენებით ალდოლური მიერთება არ მიმდინარეობს

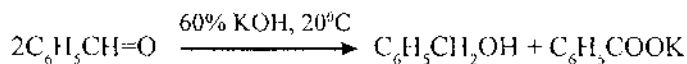
ჰიდრირება. ალდეჰიდები და კეტონები მაღალ ტემპერატურაზე კატალიზატორის (Ni, Pt) თანაობისას იერთებს წყალბადს და წარმოქმნის ალკანოლებს. ამასთან, ალდეჰიდის ალდგენით მიღებული სპირტი პირველადია, ხოლო კეტონის ალდგენით მიღებული სპირტი – მეორეული:



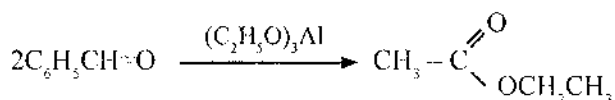
დღეისათვის აღმდგენებად ლითონთა კომპლექსური ჰიდრიდები გამოიყენება:



დისპროპორცია. ალდეჰიდები, რომელთა მოლეკულების შედგენილობაში α -ნახშირბადატომთან არ გვხვდება მოძრავი წყალბადატომი, ტუტეთა ხსნარების თანაობისას განიცდის დისპროპორციას – ალდეჰიდის მთლიანი რაოდენობის ნახევარი აღდგება სპირტად, ხოლო ნახევარი იჟანგება კარბონსუფაჰმდე (კანიცაროს რეაქცია):

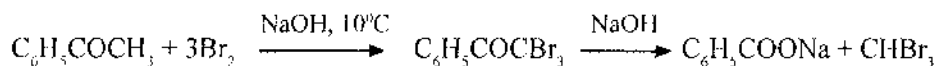


ტიშჩენკოს რეაქცია. ალუმინის ალკოჰოლატების თანაობისას ალდეჰიდები რთულ ეთერებად გარდაიქმნება:



ამ რეაქციაში რთული ეთერის წარმოქმნას წინ უსწრებს ალდეჰიდის დისპროპორცია. ტიშჩენკოს რეაქცია დამახასიათებელია როგორც CH-მჟავური ცენტრის არმქონე ალდეჰიდებისათვის, ისე α -წყალბადატომის შემცველი ალდეჰიდებისათვის:

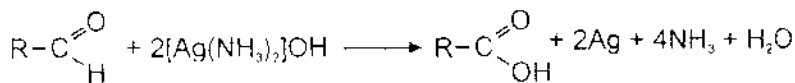
ჰალოფორმული რეაქცია. მეთილკეტონები და აცეტალდეჰიდი რეაგირებს ჰალოგენებთან მეთილის ჯგუფში წყალბადატომების ჩანაცვლებითა და ტრიჰალოგენწარმოების წარმოქმნით, რომლებიც ტუტის თანაობისას იშლება კარბონმჟავათა მარილებად და ჰალოფორმებად (ქლოროფორმად, იოდოფორმად, ბრომოფორმად):



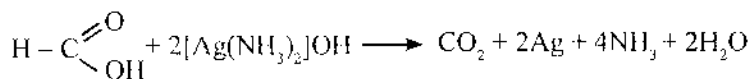
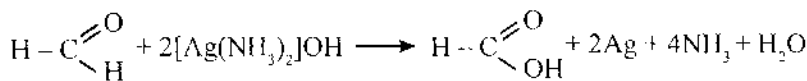
იოდოფორმული რეაქციის პროდუქტი – CHI_3 დამახასიათებელი სუნის მქონე ღია ყვითელი ფერის ნივთიერებაა და ამ რეაქციას იყენებენ აცეტალდეჰიდისა და მეთილკეტონების აღმოსაჩენად. იოდოფორმული რეაქციით შეიძლება, აგრეთვე, ეთანოლისა და $\text{CH}_3\text{--CH(OH)--}$ ფრაგმენტის შემცველი მჟოროეული სპირტების აღმოჩენაც, რომლებიც ცდის პირობებში შესაბამის კარბონილურ ნაერთებად აღდგება.

ჟანგვა. ალდეჰიდები გაცილებით ადვილად იჟანგება, ვიდრე კეტონები. სხვადასხვა მჟანგავების გამოყენებისას ალდეჰიდების ჟანგვის პროდუქტები ყოველთვის კარბონმჟავებია.

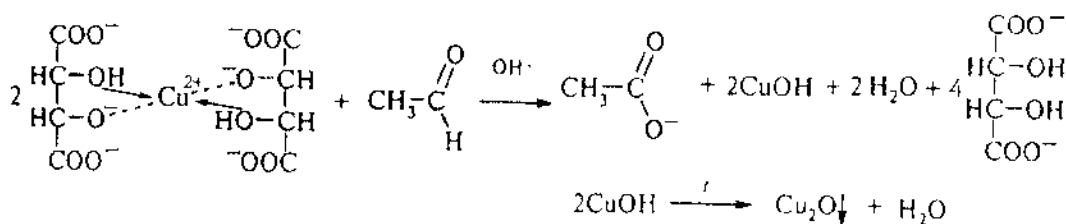
ვერცხლის ოქსიდის ამიაკურ ხსნარის (ტოლენსის რეაქტივი) გამოყენებისას ალდეჰიდი იჟანგება ნახშირბადატომების იმავე რიცხვის შემცველ კარბონმჟავებად, ხოლო ალდეჰიდი ვერცხლი გამოილექება სინჯარის კედლებზე სარკის სახით (ვერცხლის სარკის რეაქცია):



ფორმალდეჰიდზე ჟანგვის რეაქციების ჩატარებისას ჯერ წარმოიქმნება ჭიანჭველმჟავა, ხოლო შემდეგ ეს უკანასკნელი იჟანგება და წარმოიქმნება ნახშირმჟავა, რომელიც წყლად და ნახშირბად(IV)-ის ოქსიდად იშლება:

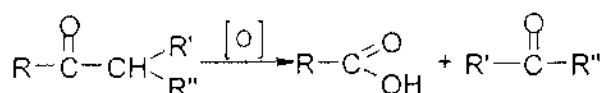


ანალოგიურად მიმდინარეობს ალდეჰიდების ჟანგვა სპილენძ(II)-ის ჰიდროქსიდის კომპლექსით კალიუმ-ნატრიუმის ტარტრატთან – ლეინოშეჟას შერეულ მარილთან (ფელინგის რეაქტივი). ამ რეაქციის შედეგად ჯერ წარმოიქმნება სპილენძ(I)-ის ჰიდროქსიდის ყვითელი ნალექი, რომელიც მალე წითელი ფერის სპილენძ(I)-ის ოქსიდად გარდაიქმნება:



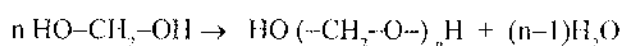
აღსანიშნავია, რომ არცერთი ზემოთ მოყვანილი რეაქტივი არ ურთიერთქმედებს ორმაგ ბმასთან. ეს ორი რეაქცია გამოიყენება ალდეჰიდების აღმოსაჩენად (გასათვალისწინებელია, რომ ფელინგის რეაქტივი არ ურთიერთქმედებს არომატულ ალდეჰიდებთან), თუმცა, არცერთი მათგანი არ არის სპეციფიკური, რადგან ვერცხლის ოქსიდითა და სპილენძ(II)-ის ჰიდროქსიდით იფანგება, აგრეთვე, ძრავალატომიანი ფენოლები, ამინოფენოლები, არომატული ამინები და ჰიდროქსიკეტონები.

კეტონები ძნელოდ მკაცრ პირობებში განიცდის ჟანგვას ძლიერი ჟანგავებით. ამასთან, ხდება C-C ბმის გაწყვეტა და, ჟანგავის ბუნების მიხედვით, საწყის კეტონთან შედარებით ნახშირბადატომების უფრო მცირე რიცხვის შემცველი განსხვავებული პროდუქტების მიღება:



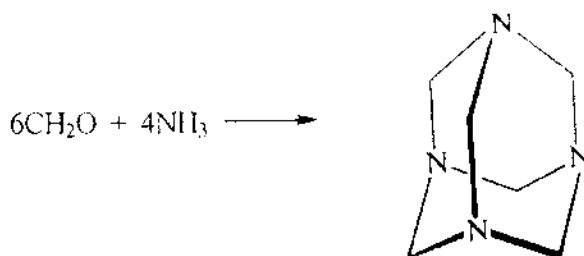
ცალკეული წარმომადგენლები. ალდეჰიდების ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრი-ჰიანტველალდეჰიდი ანუ ფორმალდეჰიდი (ლათ. formica - ჭიანჭველა) ჩვეულებრივ პირობებში მკვეთრი, არასასიამოვნო სუნის მქონე აირია. ორგანიზმში მოხვედრისას იწვევს ინტოქსიკაციას, თვალის ღორწოვანი გარსისა და სასუნთქი გზების ანთებას. მისი 40%-იანი ხსნარი ფორმალდინის სახელწოდებითაა ცნობილი და ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში. ფორმალდეჰიდი ლეკვს ცილებს, მათ შორის ბაქტერიების შემადგენლობაში შემავალ ცილებს, და სპობს მათ. ფორმალდინის გახურებისას წარმოქმნილი ორთქლით ახდენენ ქირურგიული ინსტრუმენტებისა და შენობების დეზინფიცირებას. მისი ხსნარი გამოიყენება ანატომიური პრეპარატების შესანახად და ბალზამირებისათვის.

ფორმალდინის დიდი ხნით შენახვისას (განსაკუთრებით, დაბალ ტემპერატურაზე) წარმოიქმნება თეთრი ფერის ნალექი - პარაფორმალდეჰიდი ანუ პარაფორმი. ამ უკანასკნელის სინთეზი შეგვიძლია განვიხილოთ როგორც ფორმალდეჰიდის ჰიდრატირებული მოლეკულების პოლიკონდენსაციის (მაღალმოლეკულური ნაერთის წარმოქმნის რეაქცია, რომელიც მიმდინარეობს თანმზღები დაბალმოლეკულური პროდუქტის გამოყოფით) პროცესი:



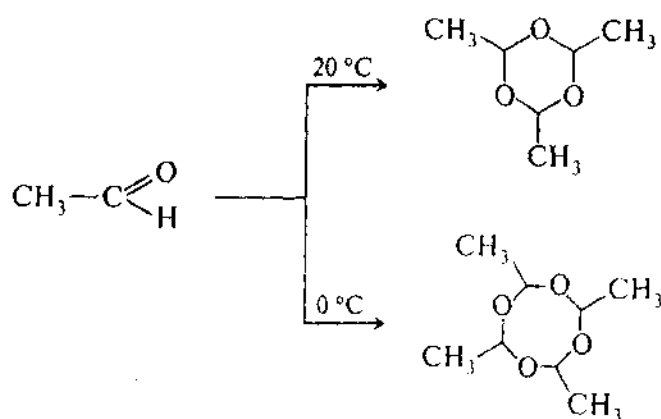
რაც უფრო დაბალია ტემპერატურა, მით უფრო დიდია პოლიმერიზაციის ხარისხის მნიშვნელობა. n იცვლება 8-100-ის ფარგლებში. გახურებისას პარაფორმი დეპოლიმერიზდება ფორმალდეჰიდის წარმოქმნით, ამიტომ იგი ფორმალდეჰიდის შენახვის საუკეთესო საშუალებაა.

ფორმალდეჰიდზე ამიაკის მოქმედებით ღებულობენ სამკურნალო პრეპარატ უროტროპინს - ჰექსამეთილენტეტრაამინს $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$, რომელსაც იყენებენ ანტიესპატიკურ საშუალებად საშარდე გზებში მიმდინარე ინფექციური პროცესების დროს:



მჟავა არეში უროტროპინი იშლება ფორმალდეჰიდის წარმოქმნით, სწორედ ეს გარდაქმნა უდევს საფუძვლად აღნიშნული პრეპარატის მოქმედების მექანიზმს.

ძმრის აღდექიდი აქროლადი სითხეა. დუღს 21°C ტემპერატურაზე. მას არასასიამოვნო, მხრლოღვი სუნი გააჩნია, მაგრამ მცირე კონცენტრაციებით აქვს ვაშლის სასიამოვნო სუნი. მჟავების თანაობისას ადვილად წარმოქმნის ციკლურ ტრიმერს (პარალდეჰიდი) ან ტეტრამერს (მეტალდეჰიდი):



აცეტალდეჰიდი გამოიყენება ძმარმჟავას, ეთანოლის, პლასტმასებისა და სამკურნალო პრეპარატების სინთეზისათვის.

აცეტონი სპეციფიკური სუნის მქონე უფრო სითხეა. წყალსა და ორგანულ გამხსნელებში კარგად იხსნება და თვითონაც საუკეთესო გამხსნელს წარმოადგენს, რის გამოც გამოიყენება ხელოვნური ბოჭკოს, უკვამლო დენტის, კინოფოტოფირების, სამკურნალო პრეპარატების წარმოებაში. აცეტონი საწყისი ნედლეულია მრავალი ორგანული ნერთის სინთეზისათვის. იგი წარმოიქმნება დიაბეტით დაავადებული ადამიანის ორგანიზმში ან შიმშილობის დროს ნახშირწყლების ანომალური მეტაბოლიზმის შედეგად (კეტონური სხეულები).

X თავი. კარბონჰაჰეზი

კარბონმჰეჰეზი ორგანული ნაერთებია, რომელთა მოლეკულები შედგება ნახშირწყალბადის რადიკალთან დაკავშირებული ერთი ან რამდენიმე კარბოქსილის ჯგუფისაგან ($-\text{COOH}$). გამოწკილისა ჭიანჭველმჰეჰეზი, რომლის მოლეკულაში ამ ჯგუფთან წყალბადატომია დაკავშირებული. კარბოქსილის ჯგუფის რაოდენობა განსაზღვრავს კარბონმჰეჰეზის ფუძიანობას. რადიკალების ბუნების მიხედვით კი არჩევენ ალიფატურ (ნაჯერ, უჯერ), არომატულ და ჰეტეროციკლურ კარბონმჰეჰეზებს. ქვემოთ (ცხრ. 10.1.) მოცემულია ზოგიერთი კარბონმჰეჰეზის ღებობისა და დუღილის ტემპერატურები.

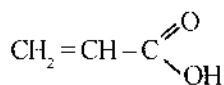
ცხრ. 10.1. ზოგიერთი კარბონმჰეჰეზის ღებობისა და დუღილის ტემპერატურები

ფორმულა	სახელწოდება	t _{ღებ.} °C	t _{დუღ.} °C***
HCOOH	ჭიანჭველმჰეჰეზი (მეთანმჰეჰეზი)	8,4	100,7
CH ₃ COOH	ძმარმჰეჰეზი (ეთანმჰეჰეზი)	16,6	118,1
CH ₃ CH ₂ COOH	პროპიონმჰეჰეზი (პროპანმჰეჰეზი)	-22	141,1
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	ერბომჰეჰეზი (ბუტანმჰეჰეზი)	-7,9	163,5
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	ვალერიანმჰეჰეზი (პენტანმჰეჰეზი)	-35	187
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	კაპრონმჰეჰეზი (ჰექსანმჰეჰეზი)	-1,5	205
CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	ენანტმჰეჰეზი (ჰეპტანმჰეჰეზი)	-10	223,5
CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	კაპრილმჰეჰეზი (ოქტანმჰეჰეზი)	16	237,5
CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	ჰელარგონმჰეჰეზი (ნონანმჰეჰეზი)	12	254
CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	კაპრინმჰეჰეზი (დეკანმჰეჰეზი)	31	270
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	ჰალმიტინმჰეჰეზი (ჰექსადეკანმჰეჰეზი)	64	იშლება
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ COOH	მარგარინმჰეჰეზი (ჰექტადეკანმჰეჰეზი)	60,6	იშლება
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	სტეარინმჰეჰეზი (ოქტადეკანმჰეჰეზი)	69,4	იშლება
C ₆ H ₅ COOH	ბენზომჰეჰეზი	122	249
HOOC-COOH	ეთანდიმჰეჰეზი (მეთანმჰეჰეზი)	189	
HOOC-CH ₂ -COOH	პროპანდიმჰეჰეზი (მალონმჰეჰეზი)	136*	
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	ბუტანდიმჰეჰეზი (ქარვამჰეჰეზი)	186	300
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	პენტანდიმჰეჰეზი (გლუტარმჰეჰეზი)	98	303,
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	ჰექსანდიმჰეჰეზი (ადიპინმჰეჰეზი)	153	200(20)
HOOC-CH=CH-COOH (Z)	ბუტენდიმჰეჰეზი (მალეინმჰეჰეზი)	140	265(100)
HOOC-CH=CH-COOH (E)	ბუტენდიმჰეჰეზი (ფუმარმჰეჰეზი)	296*	
C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (ო)	ბენზიდ-1,2-დიკარბონმჰეჰეზი (ფთადიმჰეჰეზი)	200*	165(1,7)
C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (მ)	ბენზიდ-1,3-დიკარბონმჰეჰეზი (იზოფთადიმჰეჰეზი)	348	
C ₆ H ₄ (COOH) ₂ (პ)	ბენზიდ-1,4-დიკარბონმჰეჰეზი (ტერეფთალმჰეჰეზი)	427**	

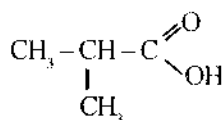
* - გაღებობის იშლება; ** - შეღებობილ კაბილარში; *** - ფრწილებში წნეგა (მმ. ვერცხ. სვ.)

ნომენკლატურა და იზომერია. ჩანაცვლებითი ნომენკლატურით კარბონმჰეჰეზათა სახელწოდებების დაბოლოებაა “-მჰეჰეზი”. იმ შემთხვევაში, როდესაც კარბოქსილის ჯგუფი არ შედის მთავარ ჯაჭვში, დაბოლოებაა კარბონმჰეჰეზი. მონო და დიკარბონმჰეჰეზების ჰომოლოგიური რიგების პირველი ხუთი წევრისათვის უფრო ხშირად იხმარება ტრადიციული სახელწოდებები, ხოლო ჩანაცვლებული არომატული კარბონმჰეჰეზების დასახელებისას საფუძვლად იღებენ უმარტივეს არომატულ კარბონმჰეჰეზს – ბენზომჰეჰეზს.

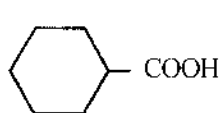
კარბონმჰეჰეზებისათვის დამახასიათებელია ჯაჭვისა და ჯერადი ბმის მდებარეობის (უჯერი კარბონმჰეჰეზებისათვის) იზომერია.



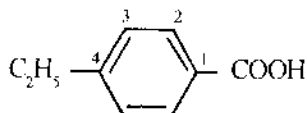
პროპენმჰეჰეზი
(აკრილმჰეჰეზი)



2-მეთილპროპანმჰეჰეზი



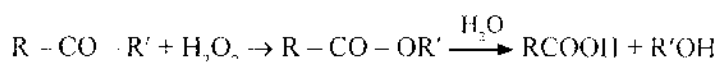
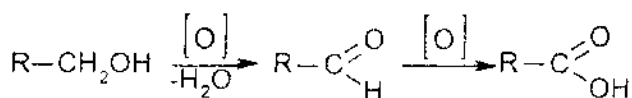
ციკლოჰექსანკარბონმჟავა



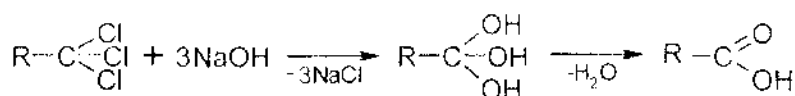
4-ეთილბენზონმჟავა

მიღების მეთოდები. ნაჯერი ერთფუძიანი კარბონმჟავების მიღების ზოგიერთი ზერხი წინა თავებში იყო განხილული, ამიტომ ქვემოთ მხოლოდ მათი სქემებია მოყვანილი და ძირითადი ყურადღება გამახვილებულია მიღების ახალ ზერხებზე.

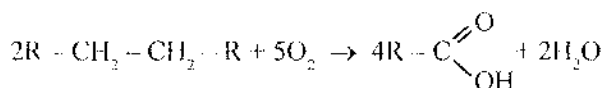
პირველადი სპირტების, ალდეჰიდებისა და კეტონების ჟანგვა (აღსანიშნავია, რომ კეტონების პეროქსიდული ჟანგვისას ჯერ მიიღება რთული ეთერები, რომელთა გარდაქმნა კარბონმჟავებად ჰიდროლიზით ხორციელდება):



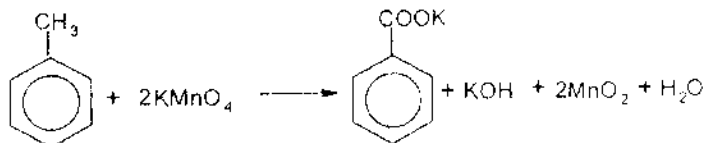
ალკანთა ტრიჰალოგენანარმების ჰიდროლიზი. მონოკარბონმჟავები მიიღება გემ-ტრიჰალოგენ-ნაწარმების ტუტის ხსნართან გაცხელებისას:



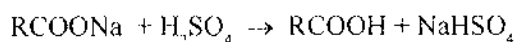
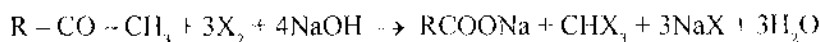
პარაფინების ჟანგვა. მანგანუმის ნაერთების თანაობისას უმაღლესი ალკანების ნაღვლობში ჰაერის გატარებით ხდება ნახშირბადატომთა ჯაჭვის გაწყვეტა და ჟანგვა კარბონმჟავათა წარმოქმნით:



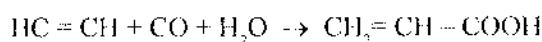
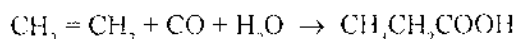
ბენზოლის ჰომოლოგების ჟანგვა. ბენზოლის ჰომოლოგების ჟანგვის პროცესი ბირთვთან დაკავშირებულ რადიკალთან ხორციელდება. რეაქციის პროდუქტები არომატული კარბონმჟავებია:



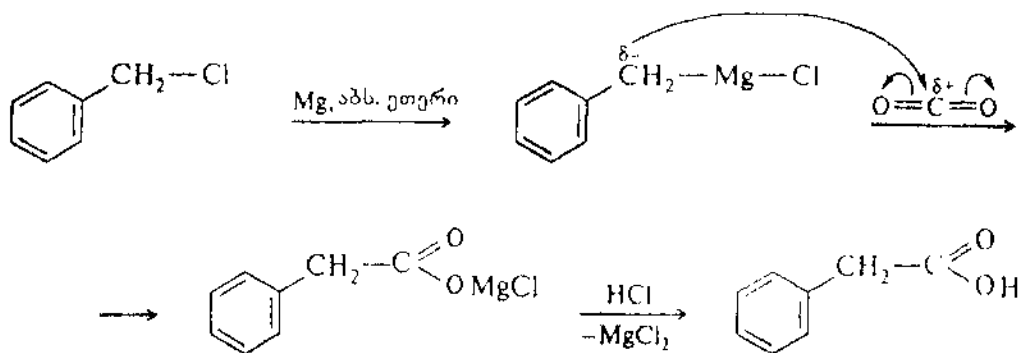
ჰალოფორმული რეაქცია. კარბონმჟავები წარმოიქმნება მეთილკეტონებიდან ჰალოფორმული რეაქციით მიღებულ კარბონმჟავათა მარილების შემჟავებით:



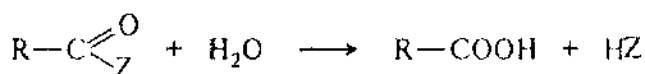
ალკენებისა და ალკინების ჰიდროკარბონილირება. მონოკარბონმჟავების მიღება შესაძლებელია ნახშირბადის მონოქსიდისა და წყლის მიერთებით ალკენებთან და ალკინებთან მაღალი ტემპერატურისა და წნევის (250-300°C, 150 ატმ) პირობებში, ნიკელის ტეტრაკარბონილის თანაობისას:



ლითონორგანული ნაერთების გამოყენება. გრინიარის რეაქტივი შედის ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციაში ნახშირბადის დიოქსიდთან. მშრალ ყინულს (მყარი CO_2) ასხამენ გრინიარის რეაქტივს, ხოლო კარბონმჟავას გამოყოფენ სარეაქციო ნარევეზე მინერალური მჟავას დამატებით:

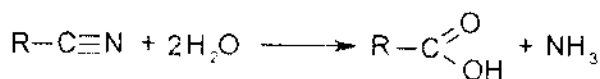
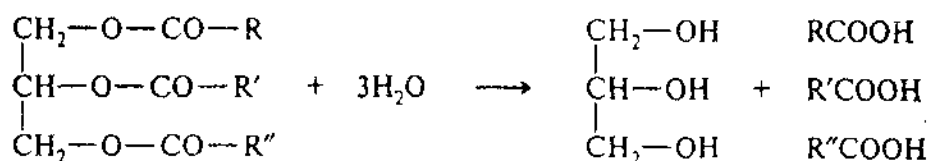


კარბონმჟავათა ფუნქციური ნაწარმების ჰიდროლიზი. მჟავა ან ტუტე არეში კარბონმჟავათა ფუნქციური ნაწარმები ჰიდროლიზდება შესაბამის კარბონმჟავებად:

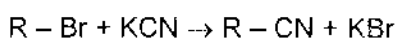


$Z = OR', NH_2, Hal$ და სხვ.

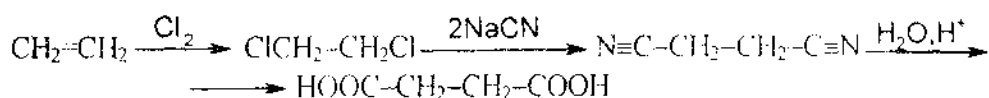
რადგან კარბონმჟავათა ფუნქციური ნაწარმების მიღება, ძირითადად, ხდება შესაბამისი კარბონმჟავებიდან, ამ მეთოდში იყენებენ ბუნებრივ ნაერთებს (მაგალითად, ცხიმებს) ან ორგანულ ნაერთთა სხვა კლასიდან წარმოქმნილ კარბონმჟავათა ფუნქციურ ნაწარმებს (მაგალითად, ჰალოგენნაწარმებიდან მიღებულ ნიტრილებს):



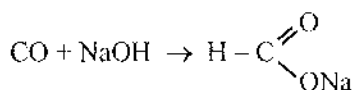
ნიტრილების სინთეზი შესაძლებელია ჰალოგენალკანებზე კალიუმის ან ნატრიუმის ციანიდის მოქმედებით:



აღსანიშნავია, რომ სამრეწველო ხერხით ქარვამჟავას სინთეზს ახორციელებენ ეთილენის ქლორირებით მიღებული 1,2-დიქლორეთანთან წარმოქმნილი ბუტანდინიტრილის ჰიდროლიზით:



გარდა ამ ზოგადი ხერხებისა, ჰომოლოგიური რიგის ცალკეული წარმომადგენლები შეიძლება სხვა მეთოდებითაც დავასინთეზოთ. ჭიანჭველმჟავას ტექნიკაში ღებულობენ მაღალი წნევის ქვეშ (0,6 - 0,8 მპა) გაზურბულ ნატრიუმის ჰიდროქსიდზე ნახშირბად(II)-ის ოქსიდის გატარებით:



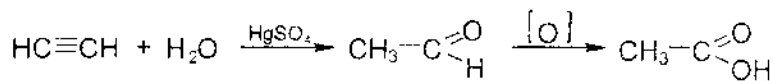
მიღებულ მარილზე - ნატრიუმის ფორმატზე მოქმედებენ განზავებული გოგირდმჟავით და გამოყოფილ მჟავას გამოხდიან:



ძმარმჟავას მიღების უძველესი მეთოდია დაძმარების ბუნებრივი პროცესი. ფერმენტების მოქმედებით ღვინის სპირტი ჰაერზე იჟანგება:

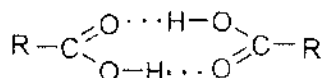


ძმარმჟავას ღებულობენ, აგრეთვე, აცეტილენიდან წარმოქმნილი აცეტალდეჰიდის დაჟანგვით (აცეტილენს, თავის მხრივ, ღებულობენ ბუნებრივი აირიდან):

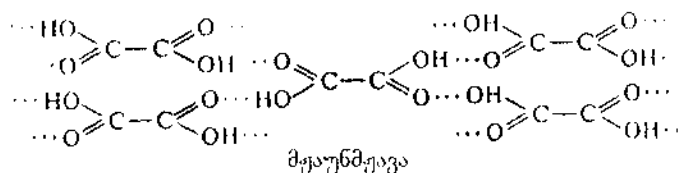
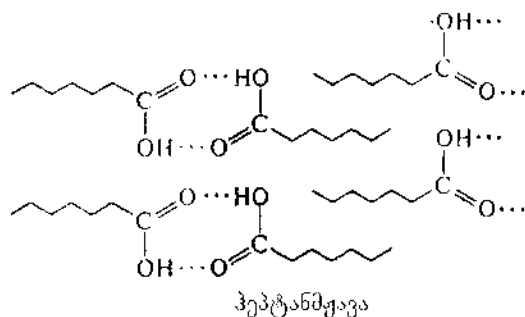


ფიზიკური თვისებები. 1-9 ნახშირბადატომის შემცველი მონოკარბონმჟავები სითხეებია. არომატული, უმაღლესი ალიფატური მონოკარბონმჟავები და ყველა დიკარბონმჟავა მყარია. ჭიანჭველმჟავას, ძმარმჟავასა და პროპიონმჟავას მკვეთრი, გამაღიზიანებელი სუნი აქვს. ლორწოვან გარსზე მოხვედრისას ისინი იწვევენ დამწვრობას. ჰომოლოგიური რიგის შემდეგ წევრებს თავისებური არასასიამოვნო სუნი აქვს, ხოლო უმაღლესი მონო- და დიკარბონმჟავები, დაბალი აქროლალობის გამო, უსუნოა.

მონოკარბონმჟავათა დუდილის ტემპერატურები შესაბამისი სპირტებისა და ალდეჰიდების დუდილის ტემპერატურებზე უფრო მაღალია. ამის მიზეზი წყალბადური ბმებია, რომლებიც მოლეკულათა ასოციაციას განაპირობებს. აირად მდგომარეობაში და არაპოლარულ გამხსნელებში მონოკარბონმჟავები დიმერული მოლეკულების სახითაა, ორი წყალბადური ბმა დიმერის მდგრადობას ზრდის:



კარბონმჟავები მყარ მდგომარეობაში ასევე წარმოქმნის მოლეკულათშორის წყალბადურ ბმებს.

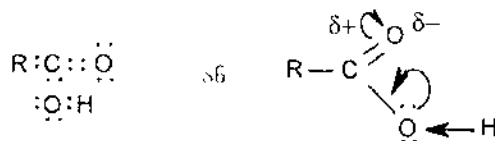


საერთოდ, კარბონმჟავებში წარმოქმნილი წყალბადური ბმები ორგანულ ნაერთთა სხვა კლასებში წარმოქმნილ ანალოგიურ ბმებთან შედარებით უფრო მტკიცეა (ბმის ენერგიაა 29 კჯ/მოლი).

ჭიანჭველმჟავა, ძმარმჟავა და პროპიონმჟავა უფერო, ადვილადმოძრავი სითხეებია. ისინი წყალში იხსნებიან ნებისმიერი თანაფარდობით. ერბომჟავადან დაწყებული, ჰომოლოგიური რიგის შემდეგი წევრები ზეთისმაგვარი სითხეებია, რომელთა წყალში ხსნადობა შეზღუდულია. მაღალი წევრები წყალში უხსნადებია. სპირტების ანალოგიურად, კარბონმჟავების ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრების წყალში ხსნადობა გამოწვეულია წყლის მოლეკულებთან წყალბადური ბმების წარმოქმნით. ამასთან, მჟავას მოლეკულური მასის ზრდასთან ერთად მატულობს პიდროფობური ნახშირწყალბადური რადიკალის სიდიდე და, შესაბამისად, მცირდება ხსნადობა.

დიკარბონმჟავებში იგივე კანონზომიერება შეიმჩნევა – ჰომოლოგიური რიგის დაბალი წევრების ხსნადობა უფრო კარგია, ვიდრე მაღალი წევრებისა. არომატული კარბონმჟავები ცუდად იხსნება წყალში და კარგად – ორგანულ გამსხნელებში.

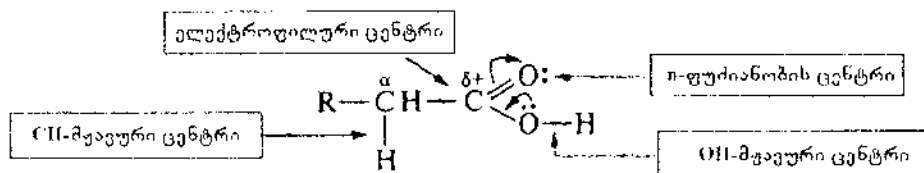
ქიმიური თვისებები. კარბონმჟავათა ქიმიური თვისებები განპირობებულია მათ მოლეკულებში კარბოქსილის ჯგუფების არსებობით. ერთფუძიან კარბონმჟავათა მოლეკულების ელექტრონული აღნაგობა შეიძლება ასე გამოისახოს:



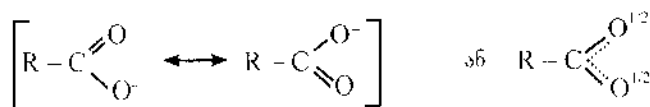
მართალია, კარბოქსილის ჯგუფი ფორმალურად შეიძლება განვიხილოთ როგორც კარბონილისა და ჰიდროქსილის ჯგუფის სინთეზი, მაგრამ რეალურად იგი ამ ჯგუფებისაგან აღნაგობითა და თვისებებით სრულიად განსხვავებულია. აღმოჩნდა, რომ კარბონმჟავებში $\text{C}=\text{O}$ ბმა უფრო გრძელია (0,1236მ), ვიდრე ალდეჰიდებსა და კეტონებში (0,1205მ), ხოლო $\text{C}-\text{O}$ ბმა კი – უფრო მოკლე (0,1366მ), ვიდრე სპირტებში (0,1426მ). ეს იმითაა გამოწვეული, რომ ადგილი აქვს ჰიდროქსილის ჯგუფის ჟანგბადატომის ირელექტრონიანი p-ელექტრონული ღრუბლის შეუღლებას კარბონილის ჯგუფის π -ბმის ელექტრონულ ღრუბელთან (p, π -შეუღლება), რის შედეგადაც წარმოიქმნება ერთიანი, დელოკალიზებული ელექტრონული სისტემა, რომელიც იწვევს $\text{C}=\text{O}$ და $\text{C}-\text{O}$ ბმების რამდენადმე გათანაბრებას. ელექტრონული სიმკვრივის ამგვარი გადანაწილება, თავის მხრივ, განაპირობებს ჰიდროქსილის ჯგუფში $\text{O}-\text{H}$ ბმის პოლარიზაციის ხარისხის ზრდას და პროტონის მოწყვეტის გაადვილებას. ამის გამო, კარბონმჟავათა ძირითადი რეაქციები სწორედ პროტონის მოწყვეტის ხარჯზე მიმდინარეობს.

ამასთანავე, ჰიდროქსილის ჯგუფის გავლენით კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადატომზე ნაწილობრივი დადებითი მუხტი მცირდება, რაც აძნელებს ნუკლეოფილური მიერთების რეაქციების წარმართვას. მაგალითად, კარბონმჟავების ალდგენა წყალბადით გაცილებით მკაცრ პირობებში მიმდინარეობს, ვიდრე ალდეჰიდებში.

ამრიგად, კარბონმჟავებში შეიძლება გამოვყოთ ოთხი სარეაქციო ცენტრი: OH -მჟავური ცენტრი, ელექტროფილური ცენტრი (კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადატომი), ფუძიანობის ცენტრი (გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილის შემცველი ოქსო-ჯგუფი) და CH -მჟავური ცენტრი (წარმოქმნილი ნახშირბადატომთან, კარბოქსილის ჯგუფის I-ეფექტის გამო):



მჟავური თვისებები. ერთფუძიანი კარბონმჟავები (ჭიანჭველმჟავას გარდა) ტიპური სუსტი ელექტროლიტებია. წყალხსნარებში ისინი უმნიშვნელოდ დისოცირდებიან იონებად, მაგრამ ალკანოლებთან და ფენოლებთან შედარებით უფრო მაღალი მჟავურობით ხასიათდებიან (მჟავა არის აღმოჩენა შესაძლებელია ინდიკატორით). ეს განპირობებულია კარბონმჟავას დისოციაციის შედეგად სტაბილური კარბოქსილატ-იონის წარმოქმნით: ამ დროს ხდება π -ბმის ელექტრონული სიმკვრივის დელოკალიზაცია და უარყოფითი მუხტის თანაბარი განაწილება ჟანგბადის ატომებს შორის:

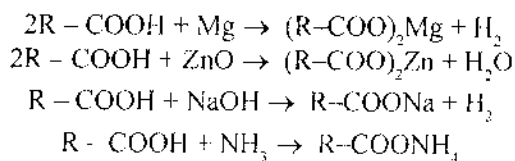


როგორც რენტგენოსტრუქტურულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, კარბოქსილის ჯგუფისაგან განსხვავებით, კარბოქსილატ-იონში ორივე ჟანგბადატომი ერთნაირ მანძილზე იმყოფება ნახშირბადატომისაგან, ხდება ბმებისა და მუხტების გათანაბრება.

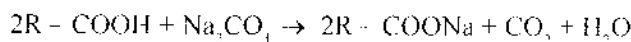
ჭიანჭველმჟავა საშუალო სიძლიერის მჟავაა. მის მოლეკულაში წყალბადატომის შეცვლა ალკილის რადიკალით ამ უკანასკნელის -I-ეფექტის გამო ამცირებს ნაწილობრივი დადებითი მუხტის სიდიდეს კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადატომზე და, აქედან გამომდინარე, ამცირებს $\text{O}-\text{H}$ ბმის პოლარიზაციის ხარისხს, ე.ი. აძნელებს პროტონის მოწყვეტას. ამის გამო ყველა ნაჯერი ერთფუძიანი კარბონმჟავა, ჭიანჭველმჟავას გარდა, სუსტი მჟავაა. მათი დისოციაციის ხარისხი მინერალურ მჟავათა დისოციაციის

ზარისზე გაცილებით მცირეა. ზოგადად, რადიკალში ელექტრონდონორული ჯგუფის ჩანაცვლებისას მჟავათა სიძლიერე კლებულობს, ხოლო ელექტრონაქცეპტორული ჯგუფის ჩანაცვლებისას -- მატულობს.

მინერალური მჟავების ანალოგიურად, აქტიურ ლითონებთან, ფუძე ოქსიდებთან, ფუძეებთან და ამიაკთან, ურთიერთქმედებისას კარბონმჟავები წარმოქმნის მარილებს:



ორგანული მჟავები რეაგირებს, აგრეთვე, მათზე უფრო სუსტ და აქროლად მჟავათა მარილებთან, მაგალითად, კარბონატებთან:



რადგან კარბონმჟავები სუსტ მჟავებს მიეკუთვნება, მათი მარილები წყალხსნარებში ჰიდროლიზს განიცდის:



უჯერი და არომატული კარბონმჟავების სიძლიერე ნაჯერ ალოფატურ კარბონმჟავებზე რამდენადმე მეტია. ამასთან, არომატული კარბონმჟავები, ჩამნაცვლებლებით ორთო-მდგომარეობაში, უფრო ძლიერია, ვიდრე ჩამნაცვლებლებით მეტა- ან პარა-მდგომარეობაში, მიუხედავად ჩამნაცვლებლის ტიპისა.

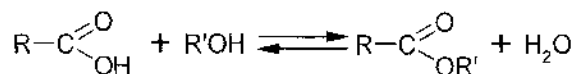
დიკარბონმჟავები უფრო ძლიერი მჟავებია, ვიდრე ერთფუძიანი კარბონმჟავები, რაც გამოწვეულია კარბოქსილის ჯგუფების ურთიერთგავლენით. ამასთან, ყველაზე უფრო ძლიერია დიკარბონმჟავა მჟაუნმჟავა, გლუტარმჟავა და აღიპინმჟავა სიძლიერე კი უმნიშვნელოდ განსხვავდება მმარმჟავასაგან, რადგან კარბოქსილის ჯგუფების ერთმანეთისაგან დაშორებასთან ერთად მცირდება მათი ურთიერთგავლენა და, შესაბამისად, მჟავას სიძლიერეც. უნდა აღინიშნოს ის ფაქტიც, რომ უჯერი დეკარბონმჟავები უფრო ძლიერებია, ვიდრე შესაბამისი ნაჯერი დიკარბონმჟავები, რაც იმიტომ გამოწვეულია, რომ კარბოქსილის ჯგუფების ურთიერთგავლენის გადაცემა π -ბმების გასწვრივ უფრო ძლიერად ხდება.

ორფუძიანი კარბონმჟავები ლითონებთან. ლითონთა ოქსიდებთან და ფუძეებთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნის სრულ ან არასრულ მარილებს (მჟაუნმჟავა -- ოქსალატებს, მალონმჟავა -- მალონატებს, ქარგამჟავა -- სუქცინატებს, გლუტარმჟავა -- გლუტარატებს, აღიპინმჟავა -- აღიპინატებს, მალეინმჟავა -- მალეინატებს, ფუმარმჟავა -- ფუმარატებს და ა.შ.).

ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები.

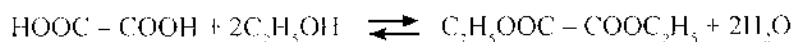
კარბონმჟავებისათვის დამახასიათებელია ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები sp^2 -ჰიბრიდიზებულ მდგომარეობაში არსებულ კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადატომთან. ამასთანავე, როგორც ზემოთ აღინიშნა, ჰიდროქსილის ჯგუფის $+M$ -ეფექტის გამო კარბოქსილური ნახშირბადატომის ელექტროფილურობა გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე კარბონილური ნახშირბადატომის ელექტროფილურობა ალდეჰიდებსა და კეტონებში. ამიტომ ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები კარბონმჟავებში მიმდინარეობს მჟავური კატალიზის პირობებში. ამასთანავე, ეს რეაქციები შეიძლება განხილულ იქნას როგორც ნუკლეოფილური რეაგენტის მოლეკულაში აცილის ($R - \text{CO}-$) ჯგუფის შეყვანის რეაქციები. მნიშვნელოვანი აცილის ჯგუფებია: ფორმილი -- $\text{HCO}-$, აცეტილი -- $\text{CH}_3\text{CO}-$, ბენზოილი -- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$.

როდესაც ეთერების სინთეზი. მინერალური მჟავების (კატალიზატორი) თანაობისას, მაღალ ტემპერატურაზე კარბონმჟავები რეაგირებს სპირტებთან როდესაც ეთერების წარმოქმნით:



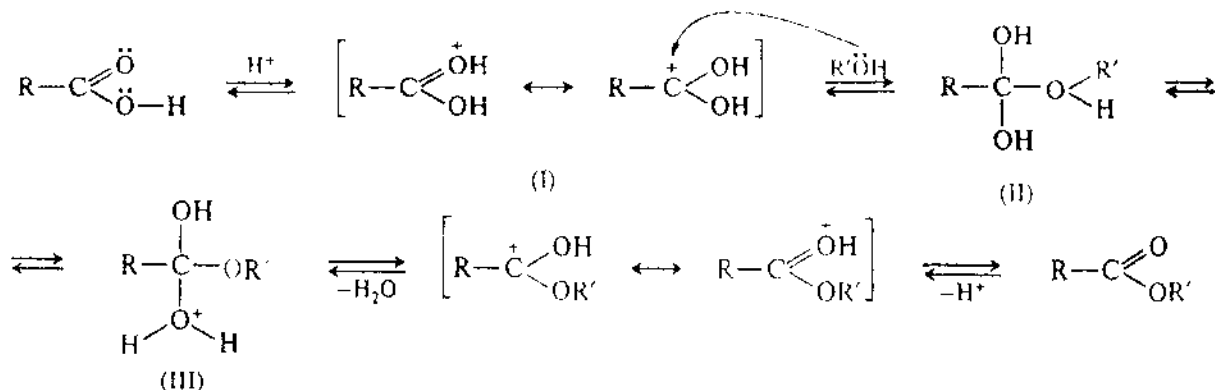
აღნიშნულ რეაქციას ეთერიფიკაციის რეაქციას უწოდებენ (ზოგჯერ იხმარება, აგრეთვე, ტერმინი ესტერიფიკაცია; ინგლ. ester -- როდესაც ეთერი).

ძლიერი მჟავები (ჰიანტკელმჟავა, მჟაუნმჟავა, ტრიფთორმმარმჟავა) თვითონ აკატალიზებენ ამ რეაქციას და ეთერიფიკაციისათვის მინერალური მჟავების გამოყენება არ არის აუცილებელი:



ეთერიფიკაციის რეაქცია მიმდინარეობს ე.წ. მჟავათი კატალიზებადი აცილური ბიმოლეკულური მექანიზმით ($A_{AC}2$). კატალიზის სტადიაზე ხდება მხოლოდ კარბონილური ჟანგბადატომის პროტონირება,

რადგან ჰიდროქსილური ჟანგბადატომის გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილი შეუძლებს პროცესში მონაწილეობს. წარმოქმნილ კარბოკაციონს (I) გაცილებით უფრო ძლიერი ელექტროფილური თვისებები გააჩნია, ვიდრე საწყის კარბონმჟავას, რის გამოც შეუძლია ისეთ სუსტი ელექტროფილის მიერთება, როგორიცაა სპირტი. მიღებულ ოქსონიუმ-იონში (II) ხდება პროტონის მიგრაცია ჰიდროქსილის ჯგუფის ჟანგბადატომისაკენ და წარმოიქმნება ახალი ოქსონიუმ-იონი (III). ამ უკანასკნელს აქვს თერმოდინამიკურად მდგრადი წყლის მოლეკულის გამოყოფისა და კარბოკაციონის წარმოქმნის უნარი, რომლის სტაბილიზირება ხორციელდება პროტონის (კატალიზატორი) მოწვევით და რთული ეთერის წარმოქმნით:

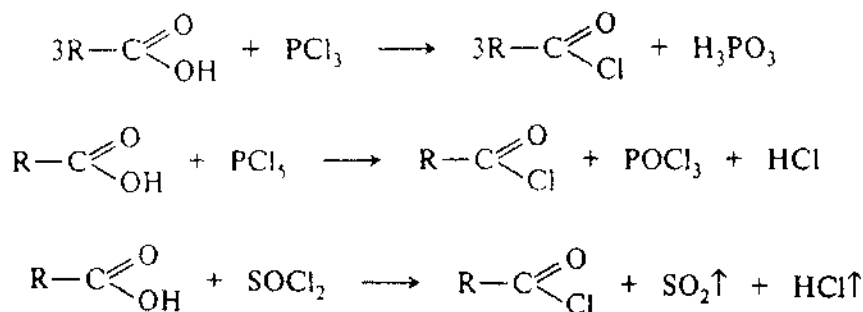


რეაქციის აღნიშნული მექანიზმით მიმდინარეობა იმით დასტურდება, რომ ნიშანდებული ჟანგბადატომის (^{18}O) შემცველი წყლით რთული ეთერის ჰიდროლიზის შედეგად რადიოაქტიური ჟანგბადი მთლიანად კარბონმჟავას მოლეკულაში აღმოჩნდება;

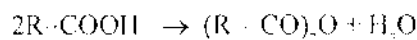


ეთერიფიკაციის რეაქციის ყველა სტადია შექცევადია. წონასწორობის მარჯვნივ გადახრა ხდება სარეაქციო არიდან წყლის ან რთული ეთერის მოცილებით, აგრეთვე, სპირტის ან მჟავას დიდი სიჭარბით.

აცილჰალოგენიდების მიღება. კარბონმჟავათა ურთიერთქმედებისას ფოსფორ(III)-ის ან ფოსფორ(V)-ის ჰალოგენიდებთან წარმოიქმნება აცილჰალოგენიდები (აცილქლორიდების მისაღებად გამოიყენება, აგრეთვე, თიონილქლორიდი):

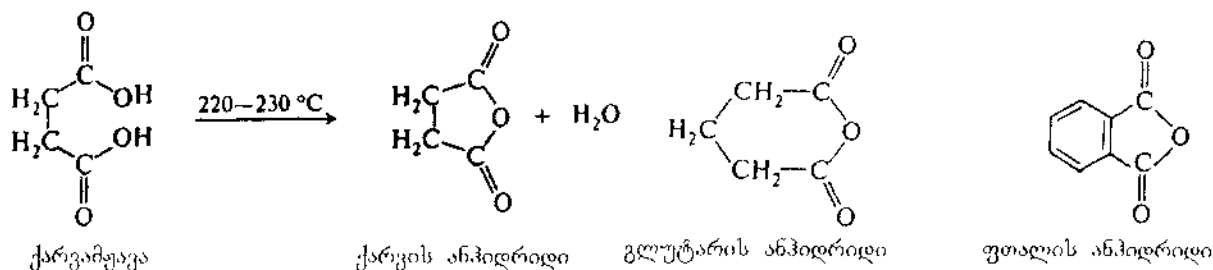


ანჰიდრიდების მიღება. ძლიერი წყალწამრთმევი საშუალებების (P_2O_5) გამოყენებით კარბონმჟავები კარგავს წყალს და შესაბამის ანჰიდრიდებად გარდაიქმნება:

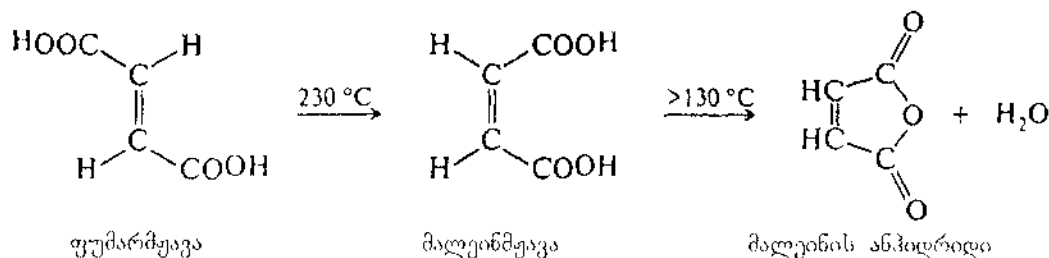


წყალთან გაცხელებისას ანჰიდრიდი კვლავ კარბონმჟავას წარმოქმნის.

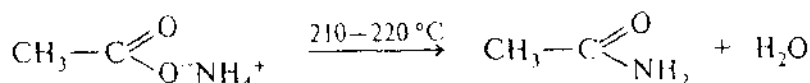
ქარვამჟავა, გლუტარმჟავა და ფთალმჟავა ანჰიდრიდებს წარმოქმნის წყალწამრთმევი ნივთიერებათა გარეშე გახურებითაც:



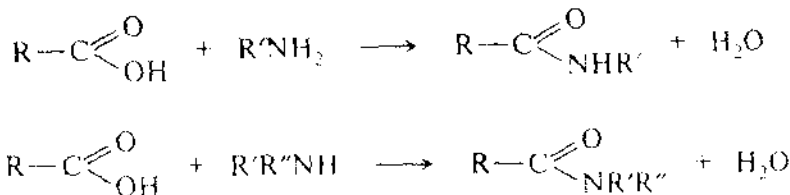
აღსანიშნავია, რომ ბუტენდიმჟავას ცის-იზომერი (მალეინმჟავა) გახურებისას ადვილად წარმოქმნის შესაბამის ანჰიდრიდს, მაშინ როცა ტრანს-იზომერის (ფუმარმჟავას) ანჰიდრიდი არ არსებობს:



ამიდეების წარმოქმნა. კარბონმჟავათა ამონიუმის მარილების გახურებით ამიდები მიიღება:

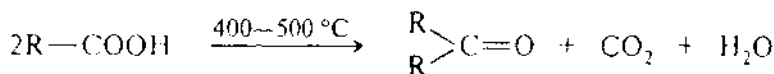


კარბონმჟავათა ურთიერთქმედებით პირველად ან მეორეულ ამინებთან წარმოიქმნება მონო- ან დიჩანაცვლებული ამიდები:

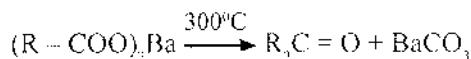


დეკარბოქსილირება. დეკარბოქსილირების პროცესში ხდება ნახშირბადის დიოქსიდის გამოყოფა და, პირობების მიხედვით, სხვადასხვა კლასის ნერთთა მიღება.

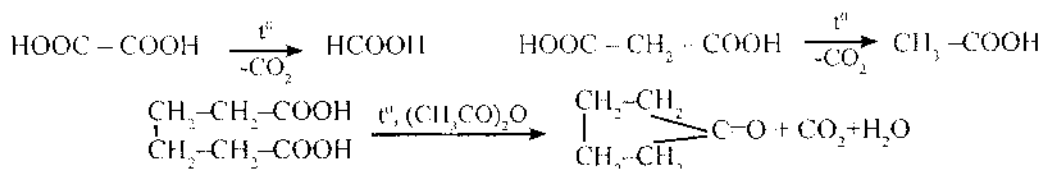
ალიფატური კარბონმჟავების ორთქლის გატარებისას თორიუმ(IV)-ის ან მანგანუმ(IV)-ის ოქსიდზე წარმოიქმნება კეტონები:



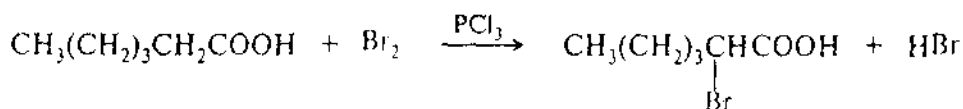
ანალოგიური პროდუქტები მიიღება კარბონმჟავათა კალციუმის, ბარიუმის, თორიუმისა და რკინა (II)-ის მარილების გახურებისას:



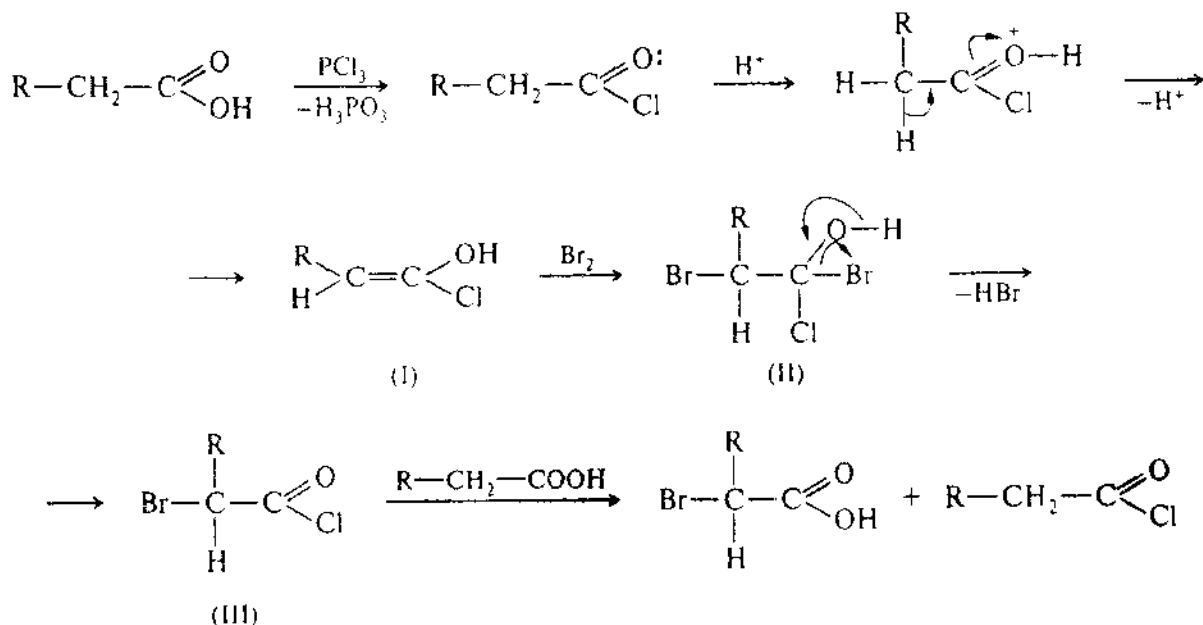
მჟაუნმჟავა და მალონმჟავა გახურებისას დეკარბოქსილირდება შესაბამის მჟავებად, ხოლო ადიპინმჟავა და სხვა, შედარებით მაღალი მოლეკულური მასის მქონე, დეკარბონმჟავები ძმრის ანჰიდრიდის თანაობისას გახურების შედეგად დეკარბოქსილირებასთან ერთად ვანიცდის დეჰიდრატიციას და შესაბამის ციკლურ კეტონებად გარდაიქმნება:



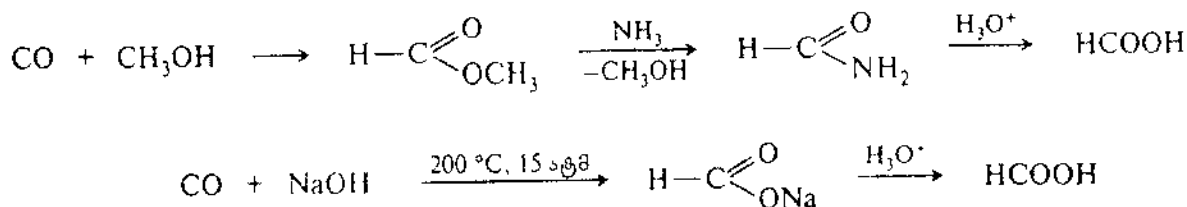
ჰალოგენირება. კარბონმჟავათა მოლეკულებში, კარბოქსილის ჯგუფის ელექტრონაქცეპტორული თვისებების გამო, იზრდება ამ ჯგუფის გვერდით მდგომ ნახშირბადატომთან დაკავშირებული წყალბადის ატომების ძვრადობა, რაც ძლიერ აადვილებს ამ უკანასკნელთან ჩანაცვლებას ჰალოგენის ატომებით. ალიფატური კარბონმჟავები ჰალოგენირდება α -მდგომარეობაში ქლორით ან ბრომით წითელი ფოსფორის ან ფოსფორის ჰალოგენიდების კატალიზური რაოდენობების თანაობისას (ჰელ-ფოლჰარდ-ზელინსკის რეაქცია):



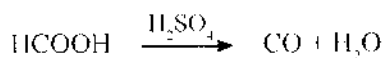
აღსანიშნავია, რომ ბრომირებას განიცდის არა თვით კარბონმჟავა, არამედ რეაქციის დროს წარმოქმნილი აცილქლორიდი. რომელიც, კარბონმჟავასთან შედარებით, უფრო ძლიერი CH-მჟავური თვისებებით ხასიათდება და უფრო ადვილად წარმოქმნის ენოლს (I). ეს უკანასკნელი იერთებს ბრომს და მიღებული ჰალოგენანჰიდრიდი (II) ჰალოგენწყალბადის მოხლეჩით α -ჰალოგენჩანაცვლებულ ჰალოგენანჰიდრიდად (III) გარდაიქმნება. რეაქციის ბოლო ეტაპზე ხდება ჩაუნაცვლებელი კარბონმჟავათი აცილქლორიდის რეგენერირება:



ცალკეული წარმომადგენლები. ჭიანჭველმჟავა (სახელწოდება უკავშირდება ჭიანჭველას გამოსაყოფებში მის აღმოჩენას) უფრო, მკვეთრი სუნის მქონე სითხეა; კანზე მოხვედრისას იწვევს დამწვრობასა და წყლულების გაჩენას. ჭიანჭველის კბენისას და ჭინჭრის სხეულზე მოხვედრისას გამოწვეული ტკივილის მიზეზიც ჭიანჭველმჟავაა. მის მარილებსა და როდუნ ეთერებს ფორმიატებს უწოდებენ. წარმოებაში ჭიანჭველმჟავას ღებულობენ ნახშირბადის მონოქსიდიდან წარმოქმნილი ფორმამიდის ან ნატრიუმის ფორმიატის ჰიდროლიზით:



სხვა მჟავებისგან განსხვავებით ჭიანჭველმჟავასთვის დამახასიათებელია აღმდგენი თვისებები. კონცენტრირებული გოგირდმჟავას მოქმედებით განიცდის დეჰიდრატაციას:



ჭიანჭველმჟავას 1,25%-იანი სპირტხსნარი გამოიყენება მედიცინაში რევმატიზმის მკურნალობისათვის. ჭიანჭველმჟავას იყენებენ აღმდგენლად ქიმიურ მრეწველობაში ორგანული ნაერთების სინთეზის დროს.

კვების მრეწველობაში იგი იხმარება მალეზინფიცირებელ და მაკონსერვებელ საშუალებად. მისი ამიდეები და ეთერები გამოიყენება გამსნელებად.

მმარმჟავა ოთახის ტემპერატურაზე მკვეთრი სუნის მქონე სითხეა. $16,6^{\circ}\text{C}$ -ზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე იგი წარმოქმნის ყინულის მსგავს კრისტალებს, რის გამოც უწყლო მმარმჟავამ ყინულოვანი მმარმჟავას სახელწოდება მიიღო. წყალში იხსნება ნებისმიერი თანაფარდობით. მისი 3 - 9%-იანი წყალხსნარი იხმარება სუფურის ძმრად, 70-80%-იანი მმარმჟავა კი ცნობილია ძმრის ესენციის სახელწოდებით. მედიცინაში გამოიყენება მმარმჟავას ზოგიერთი მარილი, მაგალითად, ტყვიის აცეტატის ხსნარს იყენებენ კანის ანთებითი დაავადებების დროს. ქიმიურ მრეწველობაში მმარმჟავა გამოიყენება საღებრების, სამკურნალო პრეპარატების, ზელოვნური (აცეტატური) ბოჭკოს, არააალებადი კინოფირის, პლასტმასებისა და მრავალი სხვა მასალის მისაღებად. მმარმჟავას მარილებს - აცეტატებს იყენებენ ღებვის დროს. მმარმჟავას ნაწარმები იხმარება სოფლის მეურნეობაში, მავნებლების წინააღმდეგ საბრძოლველად. მაგალითად, სარეველების წინააღმდეგ ფართოდ გამოიყენება დიქლორფენოქსიმმარმჟავას (2,4-D) საფუძველზე მიღებული პერბიტელები.

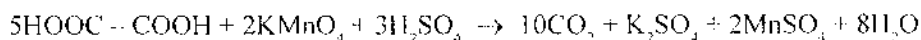
იზოვალერიანმჟავა - $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ მნიშვნელოვანი რაოდენობით შედის ვალერიანის ბოლქვებში. იგი გამოიყენება ისეთი სამკურნალო პრეპარატების მისაღებად, როგორიცაა ვალიდოლი და ბრომიზოვალი. მისგან წარმოებაში ასინთეზებენ ერთ-ერთ პროტეინგენურ ამინომჟავას L-ვალინს. α -ბრომიზოვალერიანმჟავა ეთილეთერი შედის ვალოკარდინისა და კორვალოლის შემადგენლობაში.

მჟაუნმჟავა HOOC-COOH უმარტივესი დიკარბონმჟავაა, რომელიც ფართოდაა გავრცელებული მცენარეულ სამყაროში. მარილების სახით იგი გვხვდება მჟაუნაში. მისი კალციუმის მარილი წყალში არ იხსნება და შედის თირკმლის ქვების შემადგენლობაში. მჟაუნმჟავას მარილები და ეთერები ოქსალატებია.

მჟაუნმჟავასა და მისი მარილების აღმოჩენი თვისებითი რეაქციაა კალციუმის ოქსალატის წარმოქმნა. წარმოებაში მჟაუნმჟავას ღებულობენ ნატრიუმის ფორმატის გახურებით:

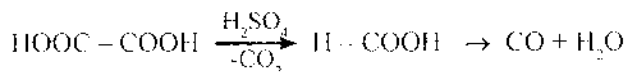


მჟაუნმჟავა ავლენს აღმდგენ თვისებებს. მჟავა არეში კალიუმის პერმანგანატის აღდგენის რეაქციას იყენებენ ანალიზურ ქიმიაში პერმანგანატის ხსნარის ზუსტი კონცენტრაციის დასადგენად:

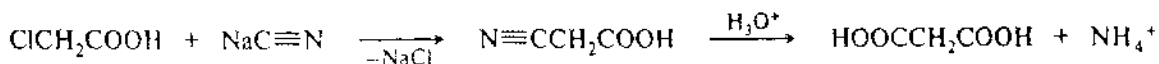


ამავე რეაქციას ემყარება კალიუმის პერმანგანატის მურა-ყავისფერი ლაქების ამოყვანის პროცესი.

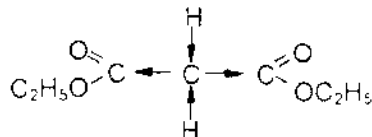
გოგირდმჟავასთან ერთად მჟაუნმჟავას გახურებისას ჯერ მიიღება ჭიანჭველმჟავა, ხოლო შემდეგ ნახშირბადის მონოქსიდი:



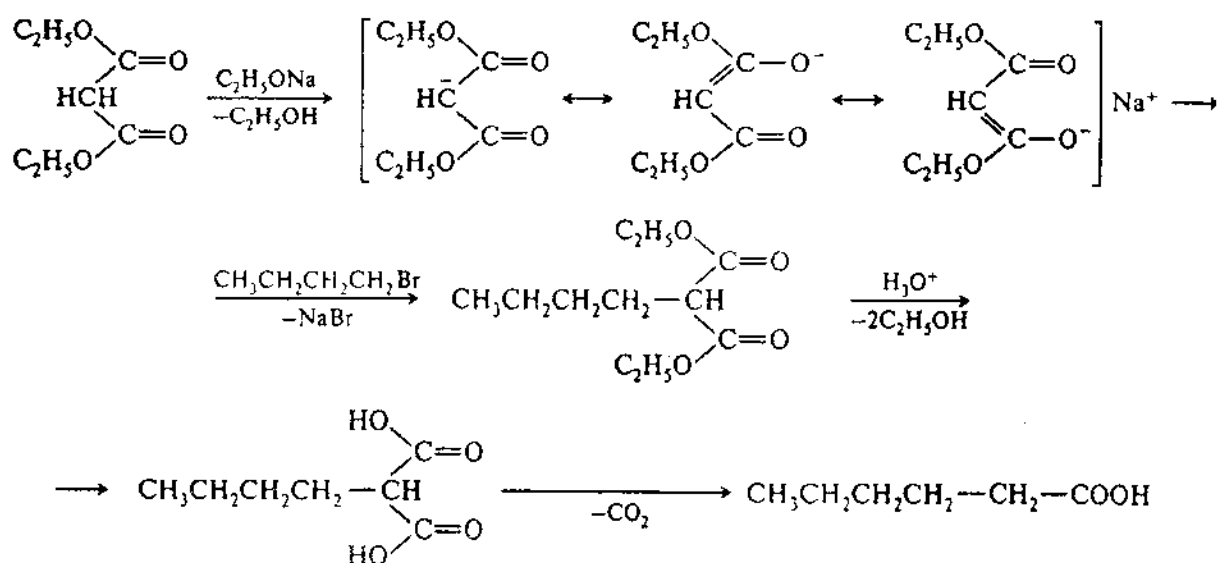
მალონმჟავა - $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ გამოყოფილ იქნა შაქრის ჭარხლის წვენიდან. წარმოებაში ღებულობენ მონოქლორმმარმჟავადან, შემდეგი სქემის მიხედვით:



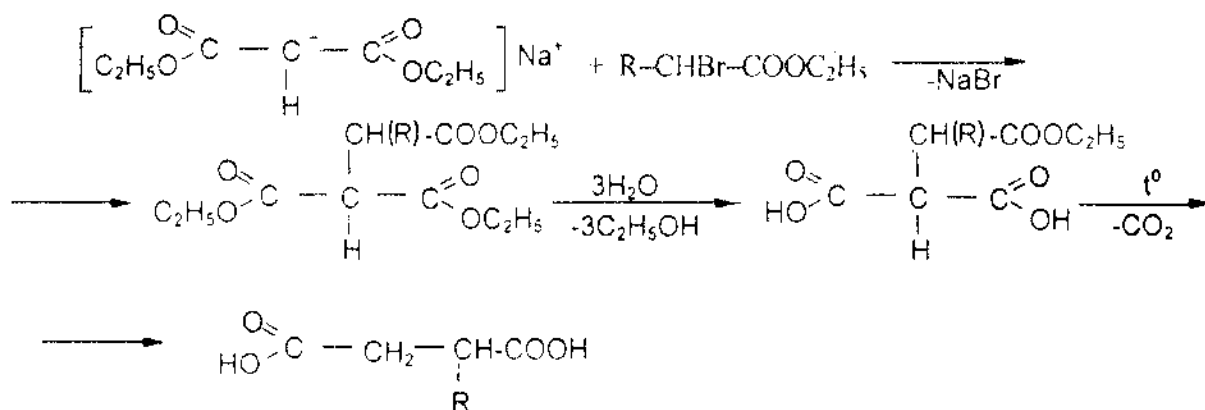
დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს მალონმჟავას დიეთილეთერს. მას, უბრალოდ, მალონის ეთერს უწოდებენ. ამ ეთერს ფართოდ იყენებენ კარბონმჟავათა სინთეზში, რაც განპირობებულია ორ ძლიერ ელექტრონაქცეპტორულ ჯგუფს შორის არსებული მეთილენის ჯგუფის CH-მჟავური თვისებების გაზრდით:



სპირტის არეში მალონის ეთერზე ნატრიუმის ეთოქსიდის მოქმედებისას ეთერიდან ხდება პროტონის მოხლეჩა. წარმოქმნილ ანიონში უარყოფითი მუხტი დედოკალიზებულია ორი მეზობელი რთულეთერული დაჯგუფების მონაწილეობით. მალონის ეთერის ანიონი ნუკლეოფილია და შეხადლებელია მისი აღკვირება პირველადი ან მეორეული ჰალოგენალკანებით. რთულეთერული დაჯგუფების პიდროლიზისა და ჩანაცვლებული მალონმჟავას დეკარბოქსილირების შემდეგ წარმოიქმნება კარბონმჟავა, რომლის მოლეკულა საწყის ჰალოგენზე ორით მეტ ნახშირბადატომს შეიცავს:



თუ აღნიშნულ რეაქციაში პალოგენალკანის ნაცვლად ავიღებთ პალოგენხანაცვლებული მჟავას ეთერს, მივიღებთ დიკარბონმჟავას:



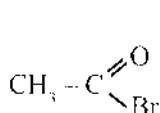
ქარვამევა - $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ პირველად გამოყოფილ იქნა ქარვის მშრალი გამოხდით, საიდანაც წარმოიშვა სახელწოდებაც. მისი მარილები და ეთერები სუქცინატებია. ეს მჟავა წარმოადგენს ცილების, ცხიმებისა და ნახშირწყლების ბიოლოგიური დაშლის შუალედურ პროდუქტს.

XI თავი. კარბონმჟავათა ფუნქციური ნაწარმები

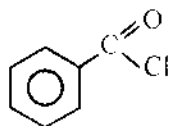
კარბონმჟავათა ფუნქციური ნაწარმების დაყოფას ახდენენ იმ ატომის ან ატომთა ჯგუფის მიხედვით, რომელიც ჩანაცვლებულია კარბოქსილური ჰიდროქსილის ჯგუფის მაგივრად.

11.1. აცილჰალოგენიდები

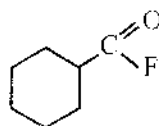
ყველა სხვა ფუნქციური ნაწარმის ანალოგიურად, აცილჰალოგენიდების ნომენკლატურა, დამყარებულია იმ აცილის ჯგუფის სახელწოდებაზე, რომელთანაც დაკავშირებულია ჰალოგენის ატომი.



აცეტილბრომიდი

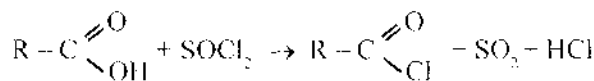
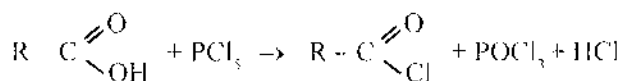
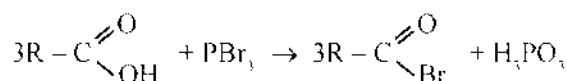


ბენზოილქლორიდი

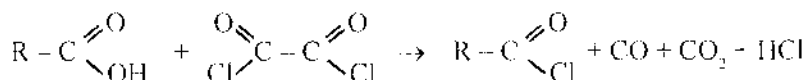


ციკლოჰექსანკარბონილფთორიდი

მიღების მეთოდები. აცილჰალოგენიდების მიღება შეიძლება კარბონმჟავების ურთიერთქმედებით ფოსფორის ჰალოგენიდებთან და თიონილქლორიდთან:



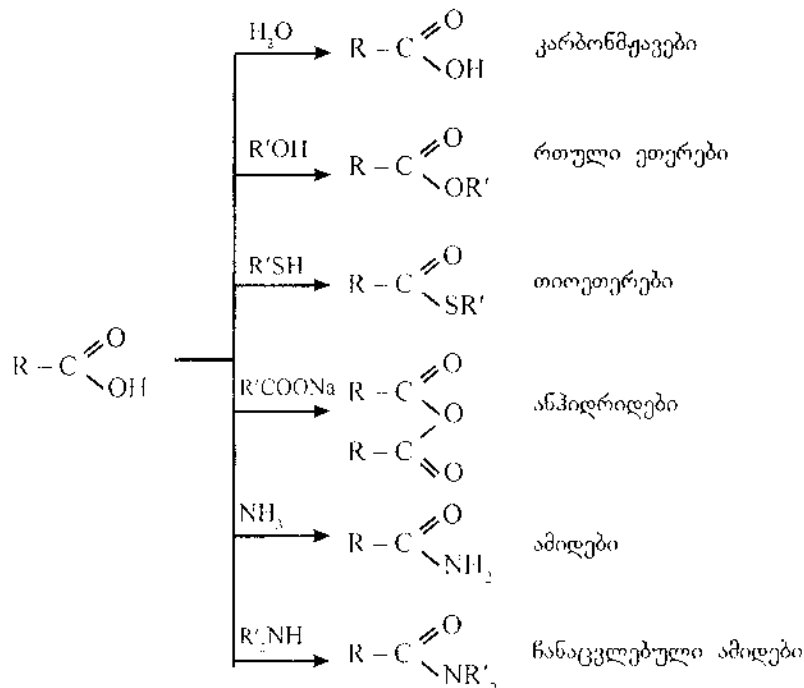
ამ გზით ასინთეზებენ აცილქლორიდებსა და აცილბრომიდებს, აცილფთორიდები და აცილიოდიდები კი მიიღება აცილქლორიდებიდან ქლორის ატომის, შესაბამისად, ფთორისა და იოდის ატომებით ჩანაცვლების რეაქციით. აცილქლორიდების მიღება შეიძლება, აგრეთვე, კარბონმჟავებზე სხვა აცილქლორიდების მოქმედებით. ამ მიზნით ხშირად იყენებენ ოქსალილქლორიდს:



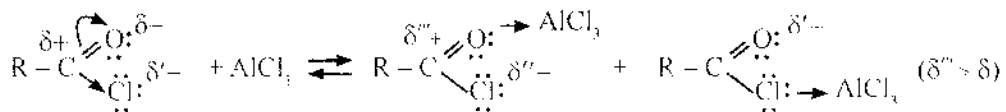
ფიზიკური თვისებები. აცილჰალოგენიდები მძაფრი სუნის მქონე, უფერო თხევადი ან კრისტალური ნივთიერებებია (უმარტივესი აცილფთორიდები აირებია). ისინი ადვილად აქროლადები არიან და ჰაერზე ბოლავენ; წყალში მცირედ იხსნიან, მაგრამ ადვილად რეაგირებენ მასთან.

ქიმიური თვისებები.

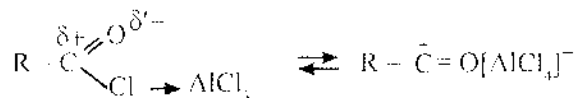
აცილირება. ჰალოგენატომთა ელექტრონაქცეპტორული თვისებების გამო კარბონილურ ნახშირბად-ატომზე ელექტრონული სიმკვრივე ძალზე შემცირებულია. ამიტომ აცილჰალოგენიდები ადვილად რეაგირებს სხვადასხვა ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან და, კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებთან ერთად, ძლიერ მბაცილირებელ აგენტს წარმოადგენს.



სუსტი ნუკლეოფილური რეაგენტების (მაგალითად, არენების) შემთხვევაში საჭიროა აცილჰალოგენიდების გააქტივება, რაც ხორციელდება ლუისის მჟავებით. ამ უკანასკნელთა საშუალებით ხდება ჰალოგენთან დაკავშირებულ ნახშირბადატომზე დადებითი მუხტის გაზრდა. ამასთან, ლუისის მჟავა დონორულ-აქცეპტორული მექანიზმით შეიძლება დაუკავშირდეს როგორც ჟანგბადის, ისე ქლორის ატომს:



თვლიან, რომ ცალკეულ შემთხვევებში წარმოიქმნება, აგრეთვე, აცილიუმ-იონი (RCO^+):

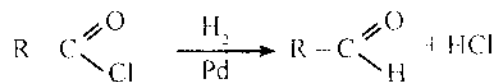


ლუისის მჟავების თანაობისას აცილირება უაროდ გამოიყენება არომატული კეტონების მისაღებად (ფრიდელ-კრაფტსის რეაქცია).

აღდგენა. აცილჰალოგენიდები ლითონთა კომპლექსური ჰიდრიდებით აღდგება სპირტებად:



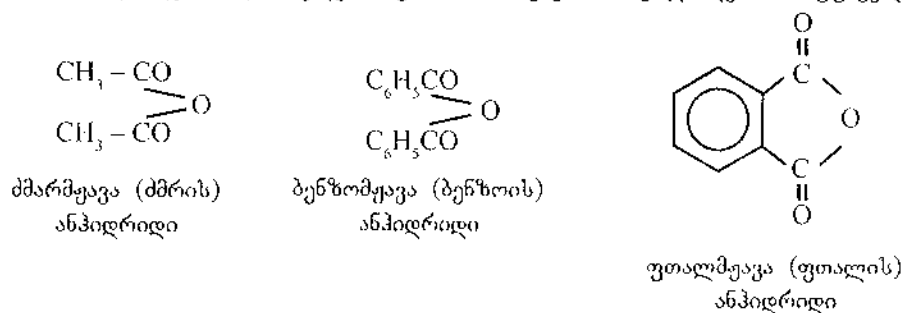
კატალიზატორად პალადიუმის გამოყენებისას მიიღება ალდეჰიდები:



მნიშვნელოვანი წარმომადგენლები. ორგანულ სინთეზებში, ძირითადად, გამოიყენება აცეტილქლორიდი და ბენზოილქლორიდი (შესაბამისად, აცეტილირებისა და ბენზოილირებისათვის).

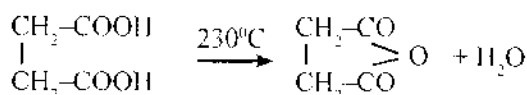
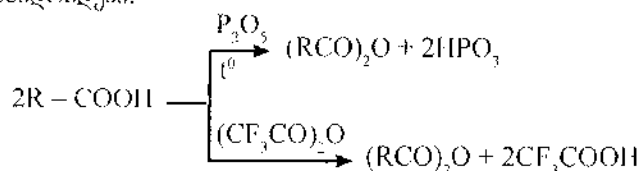
11.2. კარბონმჟავათა ანჰიდრიდები

კარბონმჟავათა ანჰიდრიდების დასახელება შესაბამისი მჟავას სახელწოდების საფუძველზე ხდება.



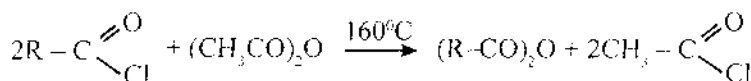
არსებობს სიმეტრიული (შეიცავს ერთი და იმავე მჟავას ნაშთებს), შერეული (შეიცავს ორი სხვადასხვა მჟავას ნაშთს) და ციკლური (ორფუდიანი კარბონმჟავების ნაწარმები) ანჰიდრიდები.

მიღების მეთოდები. კარბონმჟავათა ანჰიდრიდები მიიღება შესაბამისი კარბონმჟავებისაგან მაღალი ტემპერატურაზე გახურებით, ან ძლიერი წყალწამრთმევი ნივთიერებების (ფოსფორის ანჰიდრიდი, ტრიფთორძმარმჟავა ანჰიდრიდი) მოქმედებით. გახურებისას შედარებით ადვილად წარმოიქმნება ციკლური ხუთ- და ექვსწევრიანი ანჰიდრიდები:



სიმეტრიული და შერეული ანჰიდრიდების მიღების უნივერსალური ხერხია აცილქალოგენიდების ურთიერთქმედება კარბონმჟავათა მარილებთან (იხ. 11.1).

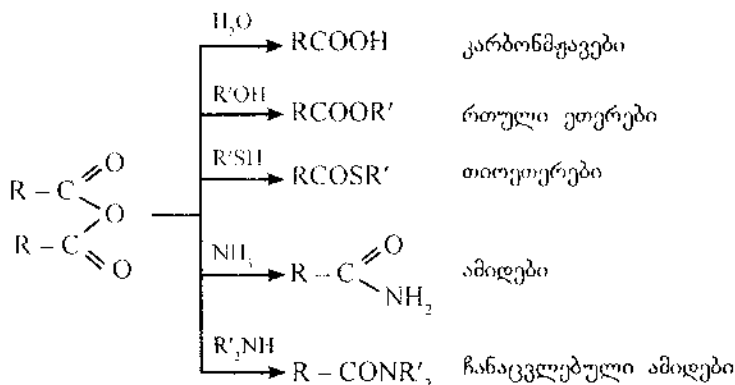
სიმეტრიული ანჰიდრიდები შეგვიძლია მივიღოთ, აგრეთვე, აცილქალოგენიდების ურთიერთქმედებით ძმრის ანჰიდრიდთან:



ფიზიკური თვისებები. კარბონმჟავათა ანჰიდრიდები უფერო სითხეები ან კრისტალური ნივთიერებებია. ჰომოლოგიური რიგის პირველ წევრებს მძაფრი გამაღიზიანებელი სუნი აქვს. ისინი წყალში მცირედ იხსნებიან და თანდათანობით რეაგირებენ მასთან.

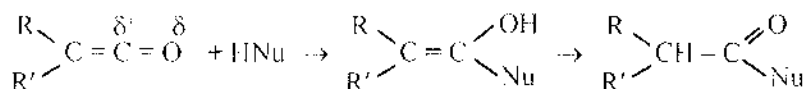
ქიმიური თვისებები. ბმები კარბონმჟავათა ანჰიდრიდების მოლეკულებში ძლიერ პოლარიზებულია, თუმცა, უფრო ნაკლებად, ვიდრე აცილქალოგენიდებში. კარბონმჟავებთან შედარებით ანჰიდრიდებს აქვს უფრო მეტად ელექტროფილური ხასიათი, რადგან ამ შემთხვევაში ერთ ჟანგბადატომზე მოდის ორი აცილის ჯგუფი.

აცილირება. კარბონმჟავათა ანჰიდრიდების გამოყენებით შესაძლებელია კარბონმჟავების სხვადასხვა ფუნქციური ნაწარმების მიღება:



აცილირების რეაქციები მიმდინარეობს მეფური (გოგირდმჟავა, ფოსფორმჟავა, თუთიის ქლორიდი), ფუძე (ნატრიუმის აცეტატი, ტუტე ლითონთა ალკოჰოლატები და ფენოლატები) კატალიზატორების თანაობისას და უკატალიზატოროდ. ანჰიდრიდებს, აცილჰალოგენიდების ანალოგიურად, შეუძლია ისეთი ნაკლებაქტიური ნუკლეოფილების აცილირება, როგორებიცაა მესამეული სპირტები, ალკილფენოლები და სუსტი ფუძე ბუნების მქონე არომატული ამინები.

კარბონმჟავათა შიგამოლეკულური დეჰიდრატაციის პროდუქტებად შეიძლება ჩათვალოს კეტენები (კეტენი $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$, მეთილკეტენი $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$, დიმეთილკეტენი $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$), რომლებიც აქტიური მაცეცხლებელი აგენტებია. კეტონებისაგან განსხვავებით, კარბონილის ჯგუფის ნახშირბადატომი კეტენებში sp -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია, ხოლო ორი π -ბმა ერთმანეთის პერპენდიკულარულ სიბრტყეშია განლაგებული. დადებითი მუხტი კეტენთა კარბონილის ჯგუფის ნახშირბადატომებზე არ კომპენსირდება ჩამნაცვლებელთა ელექტრონული ეფექტებით, რის გამოც ეს ნაერთები ადვილად იერთებს ნუკლეოფილურ რეაგენტებს და აცილნაწარმებს წარმოქმნის. ამ რეაქციათა შუალედური პროდუქტები აცილნაწარმების ენოლური ფორმებია:



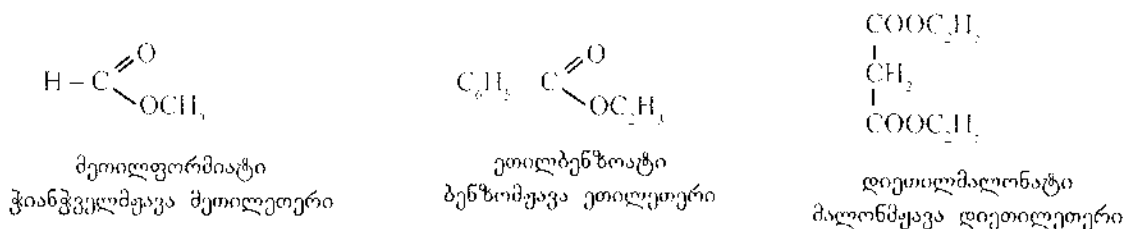
მნიშვნელოვანი წარმომადგენლები. ძმრის ანჰიდრიდი გამოიყენება მაცეცხლებელ საშუალებად (აცეტილცელულოზას და სამკურნალო საშუალებების სინთეზის დროს) და სარეაქციო არედ ზოგიერთი კონდენსაციის რეაქციის ჩასატარებლად.

მალეინის ანჰიდრიდი გამოიყენება პოლიმერული მასალებისა და პერბიცილების მისაღებად, აქტიურ დიენოფილად დიენურ სინთეზში.

ფთალის ანჰიდრიდი გამოიყენება პოლიეთერების, პლასტიფიკატორებისა და საღებრების მისაღებად. იგი წარმოადგენს, აგრეთვე, საწყის ნივთიერებას ზოგიერთი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთის სინთეზში.

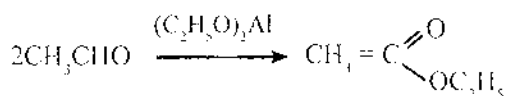
11.2 კარბონმჟავათა რთული ეთერები

კარბონმჟავათა რთული ეთერები კარბონმჟავებისა და ნახშირწყალბადთა ჰიდროქსინაწარმების ურთიერთქმედების პროდუქტებია და, აქედან გამომდინარე, მათი სახელწოდებები წარმოიქმნება კარბონმჟავათა ანიონისა და შესაბამისი ალკილის ან არილის სახელწოდებისაგან. ანიონის სახელწოდება, თავის მხრივ, მიიღება აცილის რადიკალის სახელწოდებაში -ალ სუფიქსის -ატ-ით შეცვლით. ზოგჯერ ამ ნაერთთა დასახელებისას კარბონმჟავასა და კარბოქსილის ჯგუფში ჩანაცვლებული რადიკალის სახელწოდებას უმატებენ სიტყვა ეთერს, თუმცა, შედარებით დიდი მოცულობის გამო ამგვარი სახელწოდებები მოუხერხებელია.



მიღების მეთოდები. რთული ეთერების მიღება შესაძლებელია კარბონმჟავებით, აცილჰალოგენიდებით და კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებით სპირტებისა და ფენოლების აცილირებით (იხ. 10, 11.1, 11.2).

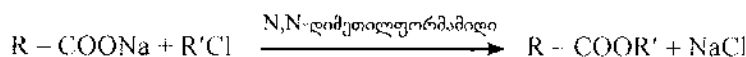
ალუმინის ალკოჰოლატის თანაობისას ალდეჰიდები გარდაიქმნება რთულ ეთერებად (ტრეჰენკოს რეაქცია):



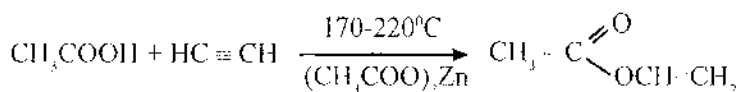
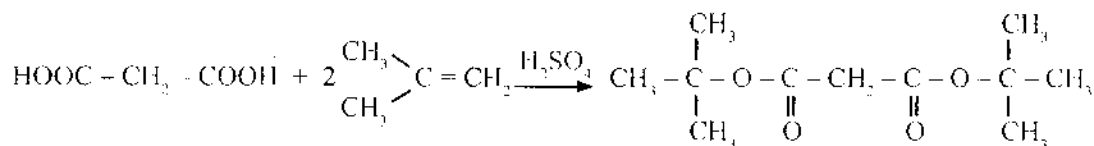
ამ რეაქციაში ზღბა ალდეჰიდების დისპროპორცია: მისი ნაწილი გარდაიქმნება სპირტად, ხოლო ნაწილი – კარბონმჟავად. ამ გზით ღებულობენ წარმოებაში ეთილაცეტატს.

კარბონმჟავათა მარილები ალკილირდება ჰალოგენალკანებით და საკმაოდ მაღალი გამოსავლით წარმოიქმნება რთული ეთერები. რეაქცია მიმდინარეობს ნუკლეოფილური ჩანაცვლების (ჰალოგენალკანის

sp³-ჰიბრიდიზებულ ატომთან) მექანიზმით. ნუკლეოფილური აგენტის როლში კარბონმჟავას ანიონი გვევლინება:



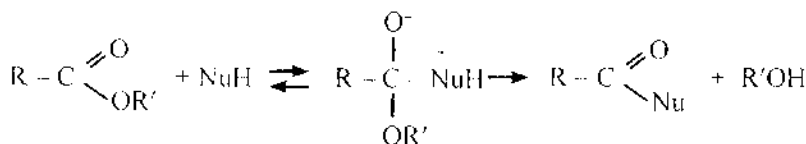
რომელი ეთერების მიღება შესაძლებელია, აგრეთვე, კარბონმჟავებთან ალკენებისა და ალკინების ელექტროფილური მიერთებით:



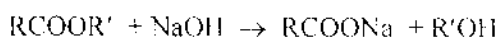
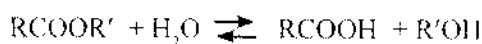
ფიზიკური თვისებები. კარბონმჟავათა რომელი ეთერები სასიამოვნო სუნის მქონე, წყალში -- მცირედ და ორგანულ გამსხნელებში კარგად ხსნადი უფერო სითხეები, ზოგჯერ კი კრისტალური ნივთიერებებია. მათი დუდილის ტემპერატურები შესაბამისი მჟავებისა და სპირტების დუდილის ტემპერატურებზე დაბალია, რაც რომელ ეთერებში მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების არარსებობით შეიძლება აიხსნას.

ქიმიური თვისებები. კარბონმჟავათა რომელი ეთერები რეაგირებს ნუკლეოფილებთან, რის შედეგადაც მიმდინარეობს ალკოქსი-ჯგუფის ჩანაცვლება -- ნუკლეოფილის აცილირება. ზოგჯერ ხდება ნუკლეოფილის ალკილირებაც. α-წყალბადატომის მქონე რომელი ეთერებისათვის დამახასიათებელია რეაქციები ამ ატომის მონაწილეობით (რომელეთერული კონდენსაცია).

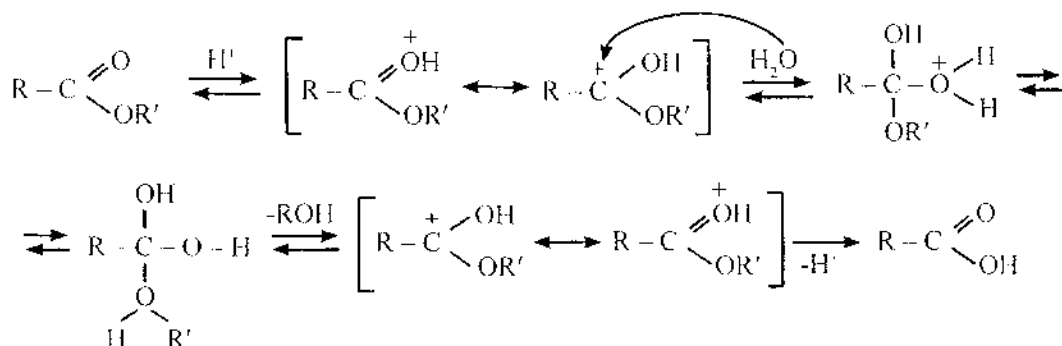
ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები. რომელი ეთერები რეაგირებს ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან და წარმოქმნის შესაბამის კარბონმჟავას ან მის რომელიმე ფუნქციურ ნაწარმს:



განსაკუთრებით აღსანიშნავია რომელი ეთერების რეაქციები წყალთან (ჰიდროლიზი), სპირტებთან (ალკოჰოლიზი ანუ გადეთერიფიცირება) ამიაკთან ან ამინებთან (ამინოლიზი) ჰიდრაზინთან (ჰიდრაზინოლიზი). აღნიშნული რეაქციებიდან მნიშვნელოვანია რომელი ეთერების ჰიდროლიზის რეაქცია. იგი მიმდინარეობს როგორც მჟავა, ისე ტუტე არეში:

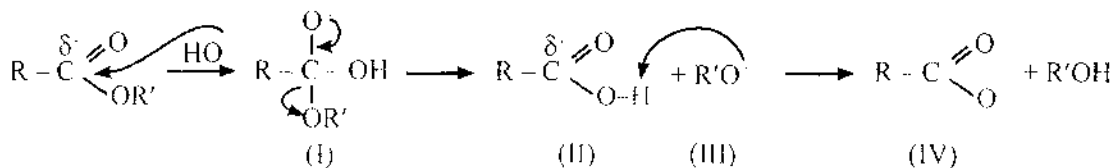


მჟავა არეში რეაქცია აცილირების ბიმოლეკულური მექანიზმით ხორციელდება:



ტუტე არეშიც რეაქცია აცილირების ბიმოლეკულური მექანიზმით, ტეტრაედრული ინტერმედიატის (I) წარმოქმნით მიმდინარეობს. ტუტე ჰიდროლიზის შეუქცევადობა განპირობებულია კარბონმჟავისა (II) და

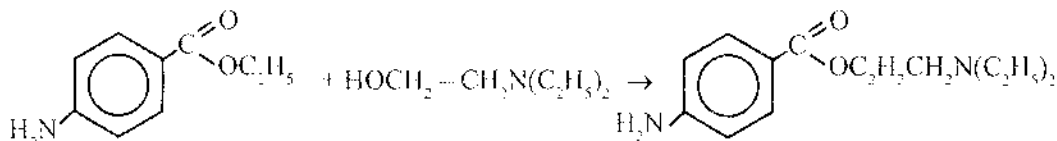
ალკოქსიდ-იონის (III) შეუქცევადი ფუძე-მჟავური ურთიერთქმედებით. წარმოქმნილი კარბონმჟავას ანიონი (IV) თვითონ საკმაოდ ძლიერი ნუკლეოფილია და არ ექვემდებარება ნუკლეოფილურ შეტევას.



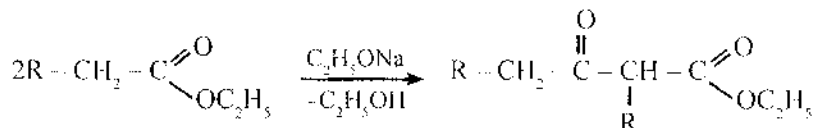
გადაეთერიფიცირების რეაქცია აგრეთვე კომბინირებას როგორც ტუტეისე მჟავა არეშიმავე მექანიზმით. რეაქცია შექცევადია. ამ დროს ხდება ერთი და იმავე მჟავას სხვადასხვა ეთერების ურთიერთგარდაქმნა:



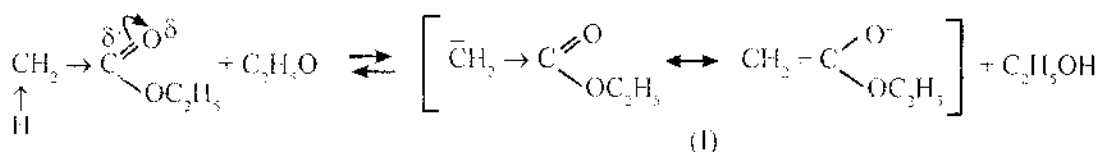
ლე-შატელიეს პრინციპიდან გამომდინარე, წონასწორობა მარჯვნივ გადაიხრება საწყისი სპირტის ($\text{R}''\text{OH}$) ჭარბად აღების ან რეაქციის ერთ-ერთი პროდუქტის მოცილებით. პ-ამინობენზომჟავა ეთილეთერიდან (ანესოუზინი) გადაეთერიფიცირებით დებულობენ ნოვოკაინს:



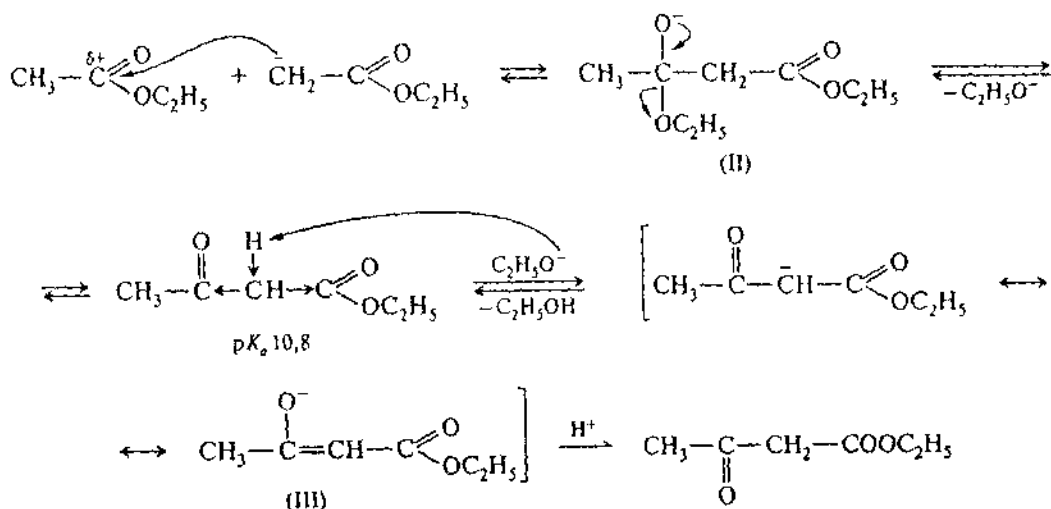
როთულეთერული კონდენსაცია. ფუძე კატალიზატორების თანაობისას α -წყალბადატომის მქონე კარბონმჟავას როთული ეთერის ორი მოლეკულის კონდენსაციით წარმოიქმნება β -ოქსომჟავას ეთერი:



როთულეთერული დაჯგუფების -I-ეფექტის ხარჯზე ეთერის მოლეკულას აქვს CH -მჟავური თვისებები და რეაგირებს ძლიერ ფუძესთან - ეთოქსიდ-იონთან:

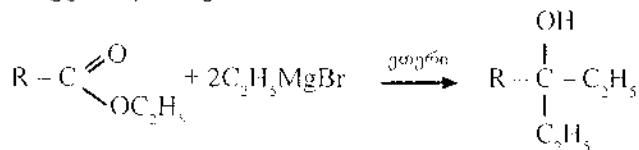


წარმოქმნილი (I) ანიონი უტევს როთული ეთერის მეორე მოლეკულის კარბონილის ჯგუფს და წარმოქმნის ტეტრაედრულ ინტერმედიატს (II), რომელიც შემდეგ სტაბილიზირდება ეთოქსიდ-იონის მოხლეჩით. რადგანაც β -ოქსომჟავას ეთერს აქვს უფრო მეტი მჟავიანობა, ვიდრე ეთანოლს, ეთოქსიდ-იონთან ურთიერთქმედებისას გარდაიქმნება შესაბამის ანიონად (III):

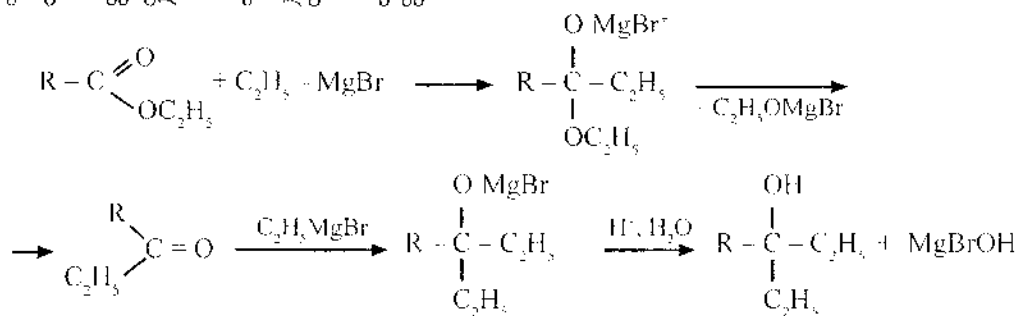


როთელეთერული კონდენსაციის ყველა სტადია შექცევადია, ამასთან პირველი სტადიის წინასწრობა ძლიერ არის გადახრილი მარცხნივ, რადგან სპირტი უფრო ძლიერი მჟავაა, ვიდრე ეთერი. წონასწორობის მარჯვნივ გადახრა მიიღწევა ალკოჰოლატის გამოყენებით (1 მოლ წარმოქმნილ β-კეტოეთერზე იხარჯება 1 მოლი ალკოჰოლატი). β-კეტოეთერის მისაღებად წარმოქმნილ ნარევს აშუშავებენ მინერალური მჟავათი, რის შედეგადაც ხდება (III) ანიონის პროტონირება და ეთერის წარმოქმნა.

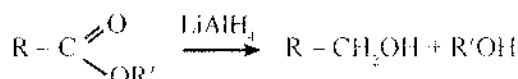
ურთიერთქმედება მაგნიუმორგანულ ნაერთებთან. როული ეთერები იერთებს გრინიარის რეაქტივს მესამეული სპირტების წარმოქმნით:



თავიდან მაგნიუმორგანული ნაერთის ერთი მოლეკულა მიუერთდება როული ეთერის კარბონილის ჯგუფს. მხერების პროდუქტისგან წყდება ალკოქსი ჯგუფი და კეტონი მიიღება. ეს უკანასკნელი იერთებს მაგნიუმორგანული ნაერთის მეორე მოლეკულას, წარმოქმნილი მაგნიუმის ალკოჰოლატის ჰიდროლიზს კი ატარებენ განზავებული მინერალური მჟავებით:



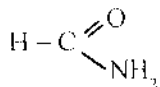
აღდგენა. ლითიუმის ალუმოჰიდრიდის თანაობისას ხდება კარბონმჟავათა როული ეთერების აღდგენა შესაბამის სპირტებად. აღსადგენად შეიძლება გამოვიყენოთ, აგრეთვე, ნატრიუმი იზოპროპილის სპირტის არეში:



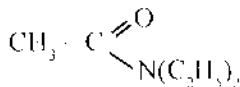
11.4. ამიდები

ამიდები კარბონმჟავათა ფუნქციური ნაწარმებია, რომლებშიც კარბოქსილური ჰიდროქსილის ჯგუფი ჩანაცვლებულია ამინოჯგუფით. N-მონოჩანაცვლებულ ან N,N-დიჩანაცვლებულ ამიდებში ამინოჯგუფის ერთი ან ორივე წყალბადატომი ჩანაცვლებულია ალკალის ან არილის რადიკალით.

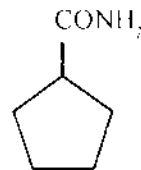
ჩაუნაცვლებელი ამიდების დასახელებისას შესაბამისი აცილის რადიკალების სახელწოდების სუფიქსი -ილი (ან -ოილი) იცვლება -ამიდით. თუ ამიდი წარმოქმნილია -კარბონმჟავა სუფიქსის მქონე მჟავებისაგან, მის სახელწოდებაში სუფიქსია -კარბოქსამიდი. N-მონოჩანაცვლებული ან N,N-დიჩანაცვლებული ამიდების დასახელებისას ჩანაცვლებული რადიკალების სახელწოდების მითითება ხდება ამიდის სახელწოდების წინ, N-სიმბოლოთი.



ჰიანჰველმჟავას ამიდი
(ფორმამიდი)



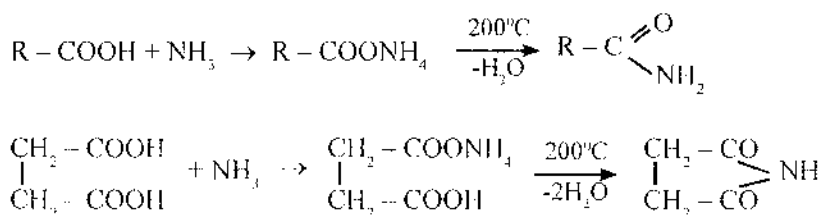
ძმარმჟავას დიეთილამიდი
(N,N-დიეთილაცეტამიდი)



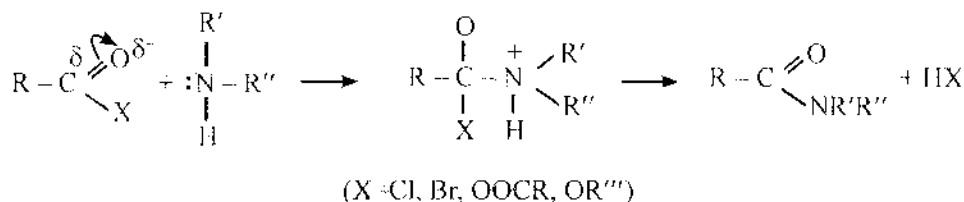
ციკლოპენტანკარბონმჟავას ამიდი
(ციკლოპენტანკარბოქსამიდი)

ხშირად იხმარება, აგრეთვე, ზოგიერთი ტრივალური სახელწოდებაც. მაგალითად, ანილიდები (აცილი-რებული ანილინები), ტოლუიდიდები (აცილირებული ტოლუიდიდები - ტოლუოლის ამინონაწარმები).

მიღების მეთოდები. კარბონმჟავათა ამიდები მიიღება კარბონმჟავების ან მათი ფუნქციური ნაწარმების ურთიერთქმედებით ამიაკთან ან ამინებთან. განსაკუთრებით ძნელად რეაგირებს თვით კარბონმჟავები. თავიდან წარმოიქმნება ამონიუმის მარილები, რომლებიც 200°C-ზე გარდაიქმნება ამიდებად ან იმიდებად:

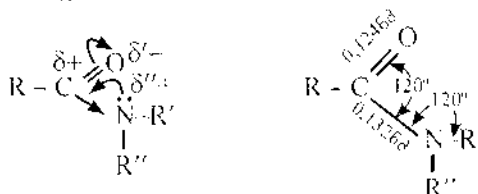


ადვილად რეაგირებს ამიაკთან და ამინებთან აცილჰალოგენიდები, კარბონმჟავათა ანჰიდრიდები და რთული ეთერები:

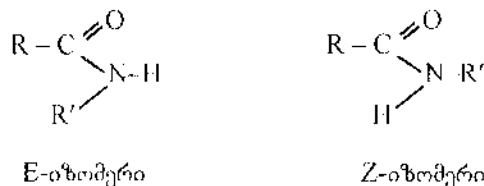


ფიზიკური თვისებები. ამიდები და იმიდები წყალსა და ორგანულ გამხსნელებში ხსნადი, უფრო კრისტალური ნივთიერებები ან, იშვიათ შემთხვევებში, სითხეებია. N-H ბმების შემცველი ამიდების მოლეკულები ასოცირებულია მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმებით და მათ აქვთ შედარებით მაღალი დუღილის ტემპერატურები.

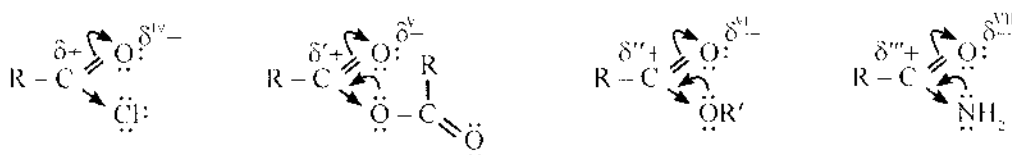
ამიდების აღნაგობა. ამიდების მოლეკულებში აზოტის ატომის გაუნაწილებელი ელექტრონული წყვილი ურთიერთქმედებს C=O ბმის π -ელექტრონულ სისტემასთან – ადგილი აქვს π -შეუღლებას, რის შედეგადაც იცვლება C-N და C-O ბმების ბუნება და ელექტრონული სიმკვრივის განაწილება. C-N ბმის სიგრძე ამინებში არსებულ C-N ბმასთან შედარებით უფრო მოკლეა, ხოლო C=O ბმა კი აღდგენილსა და კვტონებში არსებულ C=O ბმასთან შედარებით რამდენადმე გრძელია. შეუღლების შედეგად ამიდური ჯგუფის კონფიგურაცია ბრტყელი ხდება:



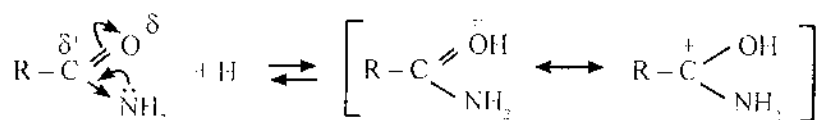
ამიდებში C-N ბმას აქვს რამდენადმე ორმაგი ბმის ხასიათი, რის გამოც მის გარშემო ბრუნვა გამძლეებულია. ამ მიზეზით აზოტის ატომთან სხვადასხვა ჩამნაცვლებლის მქონე ამიდები შეიძლება არსებობდეს π -დიასტერეომერების სახით. ამასთან, N-ჩანაცვლებული ამიდები, ძირითადად, არსებობს Z-იზომერების სახით:



ქიმიური თვისებები. ამიდები თვისებებით განსხვავდება რთული ეთერებისაგან. მათთვის უფრო მეტადაა დამახასიათებელი ურთიერთქმედება ელექტროფილურ რეაგენტებთან და ნაკლებად – ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან, რაც აიხსნება ჯგუფების -I-ეფექტის შემცირებით რიგში: Cl, OOCR, OR', NH₂ ($\delta^+ > \delta' > \delta'' > \delta'''$) და ელექტრონდონორული +M-ეფექტების გაზრდით ($\delta^{IV} < \delta^V < \delta^{VI} < \delta^{VII}$):



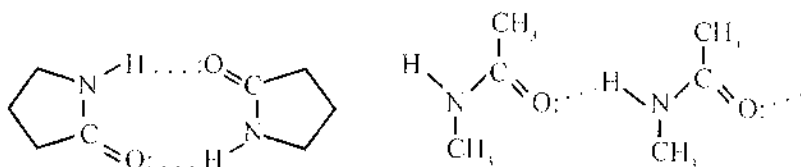
ფუძიანობა. კარბონჰაჯათა ამიდები, აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შეუღლებაში მონაწილეობის გამო, ამინებთან შედარებით, უფრო სუსტი ფუძეებია. ამასთან, პროტონის მიერთება, ჩვეულებრივ, ხდება ჟანგბადის ატომთან:



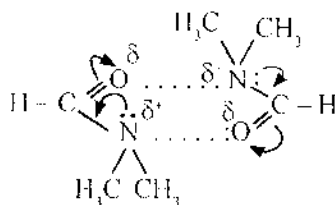
ამიდების პროტონირებულ ფორმაში დადებითი მუხტი ნახშირბადის ატომზე გაცილებით მეტია, ვიდრე ამიდურ ფორმაში, რაც განაპირობებს რეაქციას სუსტ ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან.

NH-მჟავური თვისებები. ჩაუნაცვლებელი და N-მონოჩანაცვლებელი ამიდები ამჟავანებს სუსტ NH-მჟავურ თვისებებს. პროტონის მოხლეჩა ხდება მხოლოდ ძლიერ ფუძეებთან რეაგირებისას. ამინებთან შედარებით მჟავურობის მომატება შეიძლება აიხსნას კარბონილის ჯგუფის ძლიერი გავლენით (შეუღლების ეფექტი, უარყოფითი მუხტის დელოკალიზაცია ანიონში).

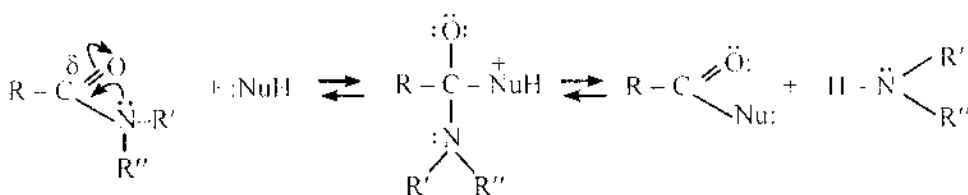
ფუძე მჟავური ურთიერთქმედებითაა განპირობებული ამიდების მიერ მოლეკულათშორისი ასოციაციების წარმოქმნა, რაც, თავის მხრივ, ხსნის ამ ნაერთების მაღალ ლღობისა და დუღილის ტემპერატურებს. წყალბადური ბმებით შეიძლება წარმოიქმნას როგორც ციკლური დიმერები, ისე საზოგადო პოლიმერები. ამასთან, ციკლური დიმერები დამახასიათებელია, ძირითადად, ლაქტამებისათვის, რომელთაც აქვთ შკაცრად დაფიქსირებული E-კონფიგურაცია, ხოლო საზოგადო პოლიმერები - Z-კონფიგურაციის მქონე ამიდებისათვის:



N,N-დიჩანაცვლებულ ამიდებში დიმერები წარმოიქმნება ორ პოლარულ მოლეკულას შორის დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედების ხარჯზე:

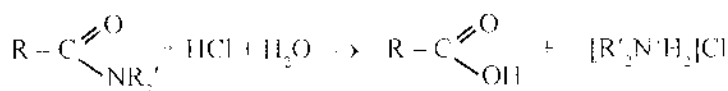


ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები. ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან ურთიერთქმედებისას ხდება NH_2 (NR_2) ჯგუფის ჩანაცვლება:

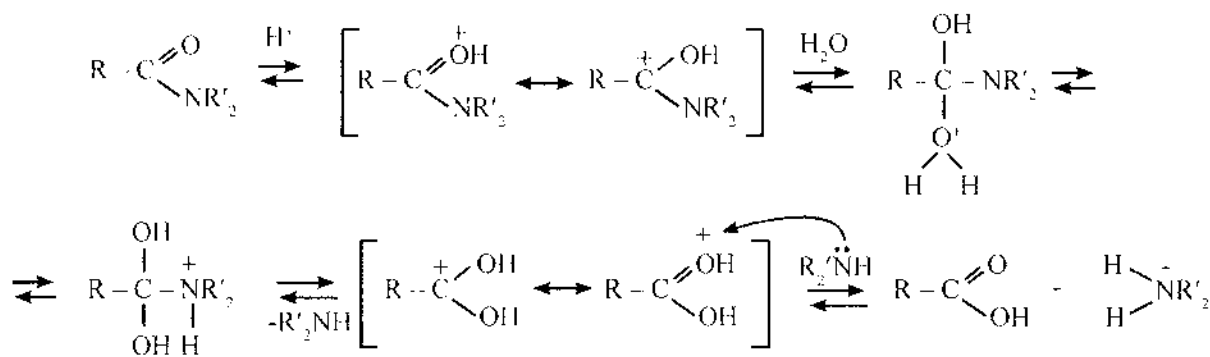


ამასთანავე, აღსანიშნავია, რომ ელექტრონდონორული ჯგუფის არსებობის გამო კარბონილური ნახშირბადატომის ელექტროფილურობა და, აქედან გამომდინარე, ამიდების რეაქციისუნარიანობა აცილირების რეაქციებში საკმაოდ დაბალია. ჰიდროლიზის რეაქციები უფრო შკაცრ პირობებში მიმდინარეობს, ვიდრე როული ეთერების შემთხვევაში.

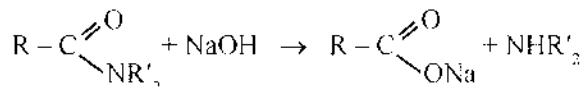
ამიდების მჟავური ჰიდროლიზი შეუქცევადად მიმდინარეობს:



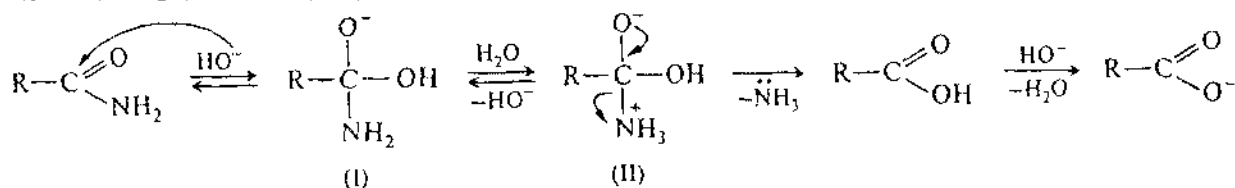
ეს პროცესი, უპირატესად, ბიმოლეკულური მჟავური აცილირების მექანიზმით ხორციელდება, რითაც ემსგავსება როული ეთერების მჟავურ ჰიდროლიზს:



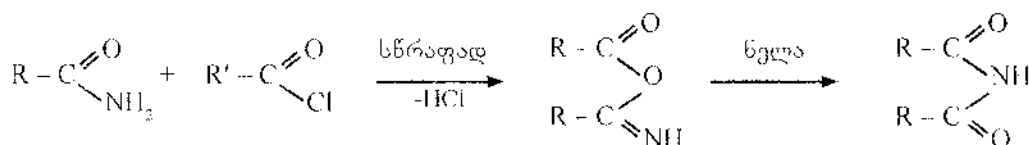
ტუტე ჰიდროლიზი, ასევე, შეუქცევად მიმდინარეობს. რეაქციის პროდუქტები კარბონმჟავათა მარილები და ამიაკი ან ამინებია:



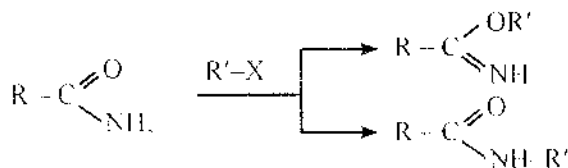
ტუტე ჰიდროლიზი იწყება ჰიდროქსიდ-იონების (ნუკლეოფილი) ამიდური ჯგუფის ელექტროფილურ ნახშირბადის ატომთან მიერთებით. წარმოიქმნილი (I) ანიონი პროტონირდება აზოტის ატომთან. მიღებულ ტეტრაედრულ ინტერმედიატში (II) წარმოიქმნება “კარგად წამსვლელი” ამიაკის ან ამინის მოლეკულა და ხდება აღნიშნული იონის დაშლა:



ამიდებისა და N-მონოჩანაცვლებული ამიდების აცილჰალოგენიდებთან ან კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებთან ურთიერთქმედებისას მაღალ ტემპერატურაზე წარმოიქმნება ამიაკის დიაცილნაწარმები ანუ იმიდები (ვარაუდობენ, რომ დასაწყისში ხდება ჟანგბადის აცილირება):

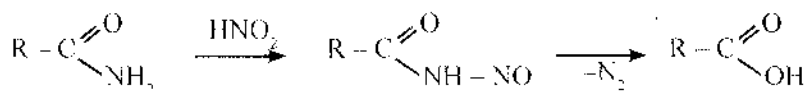


აცილირების ანალოგიურად, კარბონმჟავათა ამიდების ალკილირებაც შეიძლება განხორციელდეს როგორც ჟანგბადის, ისე აზოტის ატომებთან:

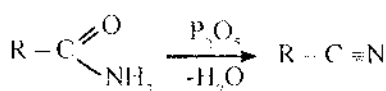


O-ალკილირების პროდუქტები (იმიზოეთერები ანუ იმიდატები) N-ალკილირების პროდუქტებთან შედარებით უფრო ლაბილური ნაერთებია.

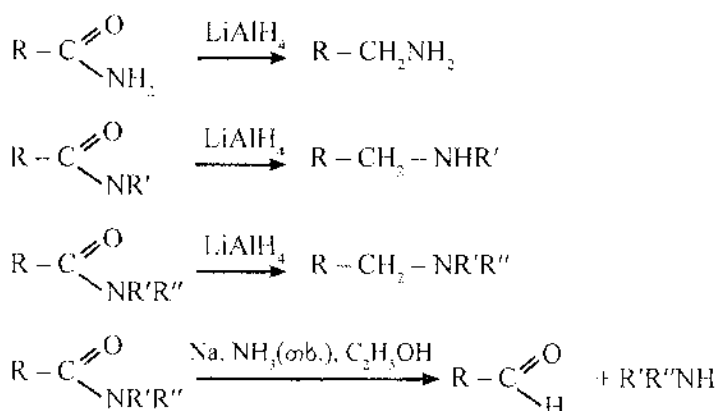
დაშლა აზოტოვანმჟავათი. კარბონმჟავათა ამიდებზე აზოტოვანმჟავას მოქმედებით ხდება შესაბამისი კარბონმჟავების წარმოქმნა (რეაქციის შუალედური პროდუქტები ნიტროზოამიდებია):



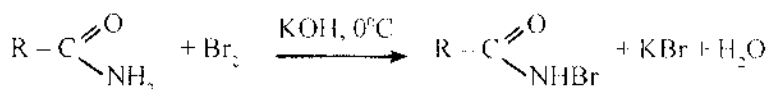
დეჰიდრატაცია. ჩაუნაცვლებელ ამიდებზე ფოსფორის ანჰიდრიდის მოქმედებით შესაბამისი ნიტრილები წარმოიქმნება:



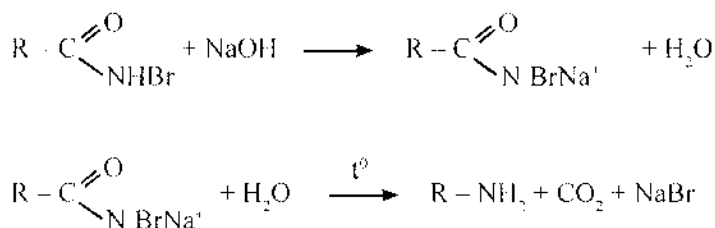
აღდგენა. სხვადასხვა რეაგენტების ურთიერთქმედებით ხდება კარბონმჟავათა ამიდების აღდგენა ამინებად ან აღდგენილებად (ამიდების აღდგენის პროცესი გაცილებით უფრო ძნელად მიმდინარეობს, ვიდრე აღდგენილების, კეტონების, ნიტრონაერთებისა და რთული ეთერების აღდგენა):



ჰალოგენირება. ჩაუნაცვლებელი და N-მონოჩანაცვლებული ამინები ტუტეების თანაობისას ურთიერთქმედებს ჰალოგენებთან ჰალოგენირებული ამიდების წარმოქმნით:



ჭარბი ტუტის თანაობისას N-ჰალოგენამიდები წარმოქმნის მარილებს, რომლებიც გახურებისას გარდაიქმნება ერთით ნაკლები ნახშირბადატომის შემცველ პირველად ამინებად:



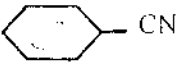
პირველად ეს რეაქცია აღმოჩენილ იქნა ა.ჰოფმანის მიერ და მის სახელს ატარებს (ვახლეჩა ჰოფმანის მიხედვით).

11.5. ნიტრილები

მიუხედავად იმისა, რომ ნიტრილები (ციანიდები) აღნაგობით მნიშვნელოვნად განსხვავდება კარბონმჟავათა სხვა ფუნქციური ნაწარმებისაგან, ჰიდროლიზის შედეგად ისინი წარმოქმნიან კარბონმჟავებს ან მათ ამიდებს და, ამ მოსაზრებით, მათ კარბონმჟავათა ნაწარმებს მიაკუთვნებენ.

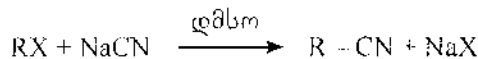
ნიტრილების დასახელებისას ფუძემდებლური ნახშირწყალბადის სახელწოდებას ემატება სუფიქსი -ნიტრილი. იმ ნაერთების შემთხვევაში, რომლებიც შეიძლება განხილულ იქნას კარბონმჟავათა ნაწარმებად, სუფიქსი კარბონმჟავა იცვლება -კარბონიტრილით. ტრივიალური სახელწოდების მქონე კარბონმჟავათა ნიტრილების დასახელებისას შესაბამისი აცილის რადიკალის სახელწოდების სუფიქსი -ილი (ან -ოილი) იცვლება -ონიტრილით.

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}$
ბუტანინიტრილი
(ბუტირინონიტრილი)

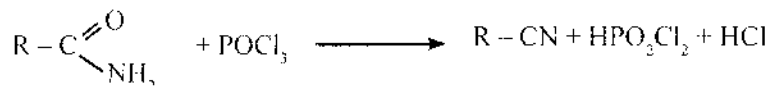

ბენზოკარბონიტრილი
(ბენზონიტრილი)

CH_3-CN
ეთანინიტრილი
(აცეტონიტრილი)

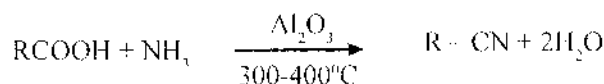
მიღების მეთოდები. ნიტრილები მიიღება ალკილ- ან არილჰალოგენიდებზე ნატრიუმის ან კალიუმის ციანიდის მოქმედებით დიმეთილსულფოქსიდის (დმსო) არეში:



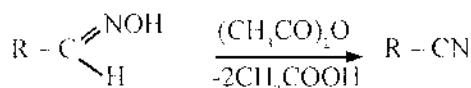
ნიტრილები მიიღება კარბონმჟავათა ამიდებზე ფოსფორის ანჰიდრიდის ან ოქსიქლორიდის მოქმედებით:



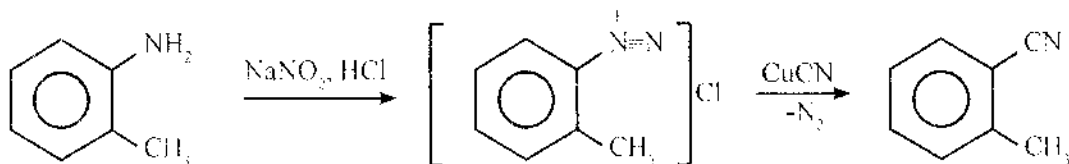
წარმოებაში იყენებენ, აგრეთვე, ამიდების კატალიზურ დეჰიდრატაციას ალუმინის ოქსიდზე. კატალიზატორზე ატარებენ კარბონმჟავასა და ამიაკის ნარევს, რის შედეგადაც რეაქციის საწყის ეტაპზე წარმოქმნილი ამიდი დეჰიდრატაციას განიცდის:



ძმრის ან ფოსფორის ანჰიდრიდის თანაობისას ალდოქსიმები და კეტოქსიმები ნიტრილებად გარდაიქმნება:



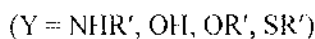
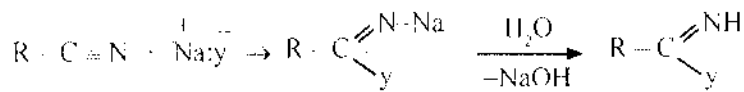
არილნიტრილების მიღება შეიძლება დიაზონიუმის არომატულ მარილთა ხსნარების სპილენძ(I)-ის ციანიდით დამუშავებისას:



ფიზიკური თვისებები. ნიტრილები უფრო თხევადი ან კრისტალური ნივთიერებებია. ჰომოლოგიური რიგის პირველ წევრებს სუსტი თავისებური სუნი აქვს და წყალში იხსნება.

ქიმიური თვისებები.

ნუკლეოფილური რეაგენტების მიერთება. ნიტრილები ძალზე სუსტი მააცილირებელი აგენტებია, რის გამოც ისინი ადვილად რეაგირებენ მხოლოდ ძლიერ ნუკლეოფილურ რეაგენტებთან (ლითონთა ამიდები, ტუტეები, ალკოქსიდები, თიოლატები):



სუსტ ნუკლეოფილურ აგენტებთან (მაგალითად, წყალთან) ნიტრილები რეაგირებს მჟავა ან ტუტე არეში. მჟავური ჰიდროლიზის საწყის ეტაპზე ნიტრილების პროტონირებით მიიღება ნიტრილიუმ-იონი (I), რომელიც შემდეგ იერთებს წყალს. (II) კატიონი პროტონის მოხლეჩის შემდეგ გარდაიქმნება ამიდის არასტაბილურ ტაუტომერულ ფორმად (III), რომელიც გადაჯგუფების შედეგად ამიდს წარმოქმნის. ამიდის შემდგომი ჰიდროლიზი ხორციელდება ადრე მოყვანილი მექანიზმით (იხ. 11.4). ტუტე ჰიდროლიზი იწყება ჰიდროქსიდ-იონების ნუკლეოფილური მიერთებით. წარმოქმნილ (IV) ანიონს ჩამოსცილდება პროტონი წყლის მოლეკულიდან და იგი გარდაიქმნება ჯერ ამიდის ტაუტომერულ ფორმად (III), ხოლო შემდეგ – ამიდად:

XII თავი. ნახშირმჟავა და მისი ფუნქციური ნაწარმები

ნახშირმჟავა ფორმალურად შეიძლება განვიხილოთ მონოკარბონმჟავად, რომელიც ნახშირწყალბადური რადიკალის ნაცვლად ჰიდროქსიდის ჯგუფს შეიცავს: $\text{HO}-\text{COOH}$. იგი წარმოქმნის ნაწარმების ორ რიგს: სრულს (ნორმალურს) და არასრულს (მჟავას). მჟავა ნაწარმები არამდგრადებია და იშლება ნახშირბადის დიოქსიდის გამოყოფით. ნახშირმჟავას ნაწარმების თვისებები, ძირითადად, კარბონმჟავათა ნაწარმების თვისებების მსგავსია. ეს ნაწარმები ძალზე მრავალფეროვანია, ამიტომ ქვემოთ განხილულია მხოლოდ ზოგიერთი მათგანი.

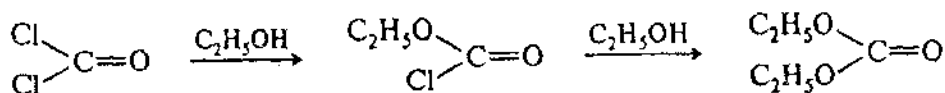
12.1 ქლორანჰიდრიდები

ნახშირმჟავას სრული ანჰიდრიდი — ფოსგენი (COCl_2) — წარმოიქმნება, მინარევის სახით, ქლოროფორმის ფოტოქიმიური ჟანგვისას, წარმოებაში კი დებულობენ ნახშირბადის მონოქსიდის ქლორირებით გააქტივებული ნახშირით სავსე რეაქტორში:

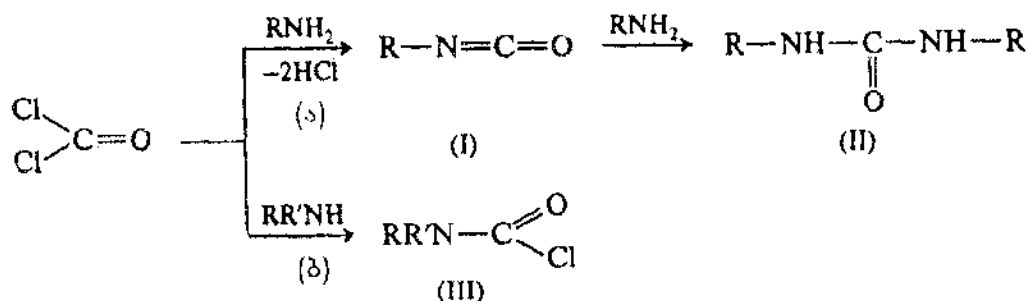


ფოსგენი აშშორებული თივის სუნის მქონე ძლიერ მომწამლავე სითხეა ($t_{\text{ფუზ.}} = 8,2^\circ\text{C}$), იწვევს ფილტვების შეშუპებას.

ფოსგენს აქვს ძლიერი მაცილირებელი უნარი. მესამეული ამინების ან პირიდინის თანაობისას იგი ურთიერთქმედებს სპირტებთან და წარმოქმნის სრულ (კარბონატები) და არასრულ (ქლოროფორმატები) რთულ ეთერებს:



ფოსგენით პირველადი ამინების აცილირებისას (ა) წარმოიქმნება იზოცანატები (I), რომლის ურთიერთქმედებით ამინის მეორე მოლეკულასთან კარბამიდის დინამაცვლებული ნაწარმები (II) მიიღება. ანალოგიურ რეაქციაში (ბ) მეორეული ამინები წარმოქმნის N,N დინამაცვლებულ კარბამილქლორიდებს (III):



კარბონმჟავებთან ურთიერთქმედებისას შესაბამისი აცილჰალოგენიდები წარმოიქმნება:

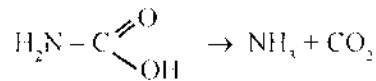


ფოსგენი, კარბონმჟავათა აცილჰალოგენიდების ანალოგიურად, მონაწილეობს აცილირების რეაქციაში ფრიდელ-კრაუტსის მიხედვით:

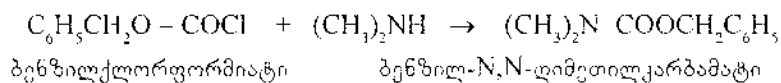
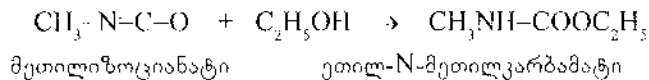


12.2 აზიდები

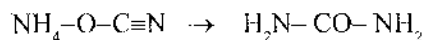
ნახშირმჟავა წარმოქმნის არასრულ (კარბამინმჟავა და მისი ნაწარმები) და სრულ (კარბამიდი და მისი ნაწარმები) აზიდებს. კარბამინმჟავა არამდგრადია და იშლება ამიაკისა და ნახშირბადის დიოქსიდის წარმოქმნით:



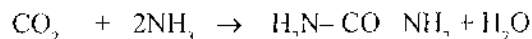
მისი ეთერები – კარბამატები ანუ ურეთანები, კარბამინმჟავასგან განსხვავებით, მდგრადი ნაერთებია. ისინი წარმოიქმნებიან სპირტებისა და იზოციანატების ურთიერთქმედებისას ან შესაბამისი ქლორფორმიატებით ამიაკისა და ამინების აცილირებისას:



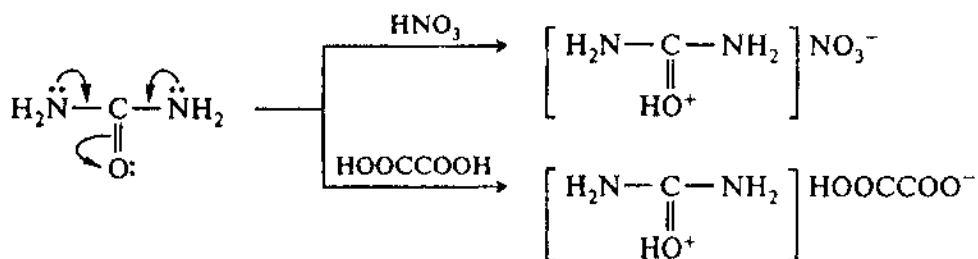
ნახშირმჟავას სრული ამიდი – შარდოვანა ანუ კარბამიდი $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ – ძუძუმწოვრების ორგანიზმში აზოტოვანი ცვლის საბოლოო პროდუქტია. დღე-ღამეში ადამიანის ორგანიზმიდან 25-30 გ შარდოვანა გამოიყოფა. იგი პროცენტულად საკმაოდ დიდი რაოდენობით აზოტს შეიცავს, რის გამოც, ძირითადად, სასუქად იყენებენ. კარბამიდი უფრო კრისტალური ნივთიერებაა. მისი სინთეზი პირველად განხორციელა ფ. ვიოლერმა (1828წ.) ამონიუმის ციანატის გახურებით:



წარმოებაში შარდოვანას ღებულობენ მაღალი ტემპერატურისა და წნევის (180-230°C, 150-200 ატმ.) პირობებში ამიაკისა და ნახშირბადის დიოქსიდის ურთიერთქმედებით:



კარბამიდი ხასიათდება სუსტი ფუძე თვისებებით. ამასთან, აზოტის ატომთა თავისუფალი ელექტრონული წყვილები, p, π-შეუღლების გამო, დელოკალიზებულია და ძლიერ მჟავებთან ურთიერთქმედებისას ხდება ჟანგბადატომის პროტონირება:

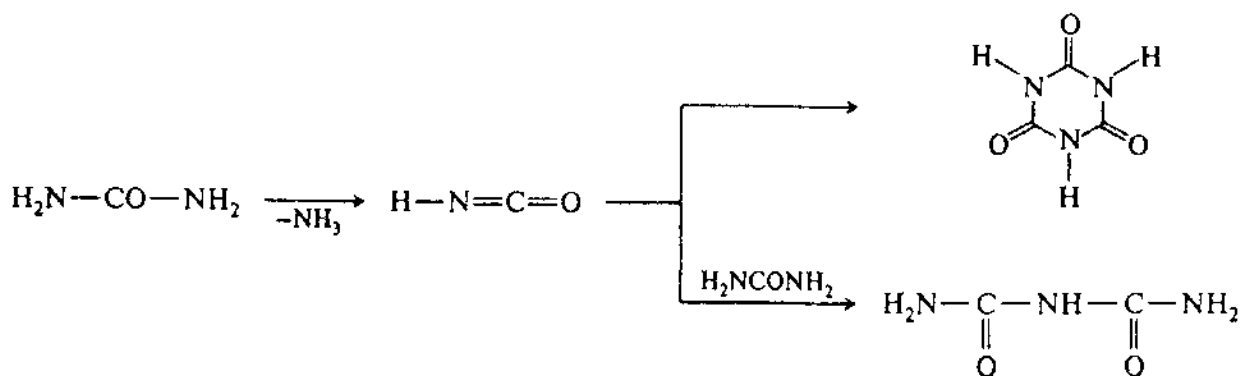


მიღებული ოქსალატები და ნიტრატები წყალში ცუდად იხსნება.

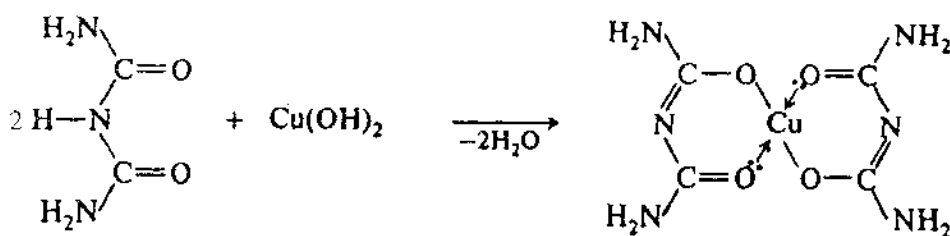
კარბამიდის ხსნარის გაცხელებისას მჟავა ან ტუტე კატალიზის პირობებში ხდება ჰიდროლიზი (ორგანიზმში ამ პროცესს ახორციელებს ფერმენტი ურეაზა):



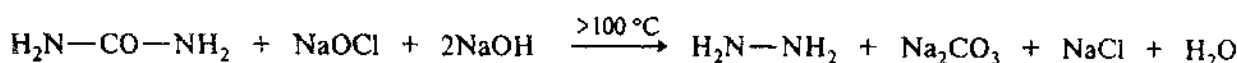
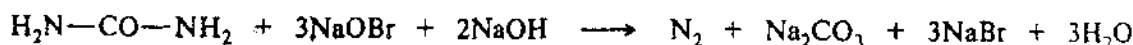
კარბამიდის გახურებისას საწყის ეტაპზე წარმოიქმნება ამიაკი და იზოციანმჟავა. ეს უკანასკნელი შეიძლება ტრიმერიზდეს ციანურონმჟავად ან კონდენსირდეს კარბამიდის მეორე მოლეკულასთან ბიურეტის წარმოქმნით:



ბიურეტი ტუტე არეში სპილენძ(II)-ის ჰიდროქსიდთან წარმოქმნის მოწითალო-იისფერი შეფერილობის ხელატურ კომპლექსს (ეს რეაქცია ცილებზე თვისებითი რეაქციის მოდელია):

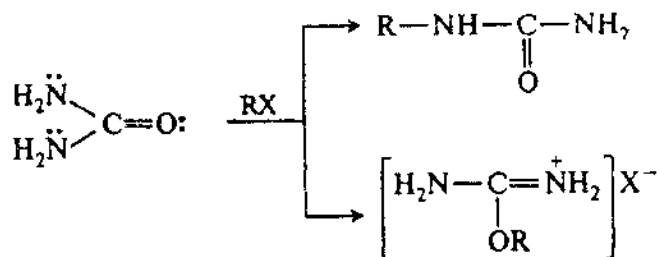


აზოტოვანმჟავას ან ნატრიუმის (კალიუმის) ჰიპობრომიტის მოქმედებით კარბამიდი იშლება, ამასთან, უკანასკნელი რეაქციის პროდუქტი, პირობების მიხედვით, შეიძლება იყოს აზოტი ან ჰიდრაზინი:

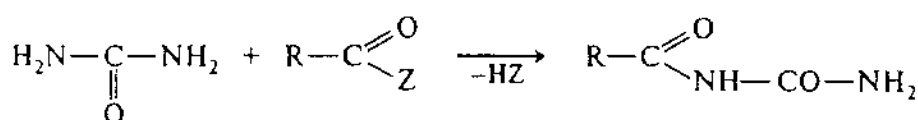


გამოყოფილი აზოტის მოცულობის გაზომვით შეიძლება შარდოვანას რაოდენობრივი განსაზღვრა.

კარბამიდი ნუკლეოზიდურ თვისებებს ამჟღავნებს ალკილირებისა და აცილირების რეაქციებშიც. მაალკილირებელი აგენტის მიხედვით შეიძლება მოხდეს O- ან N-ალკილნაწარმების მიღება:



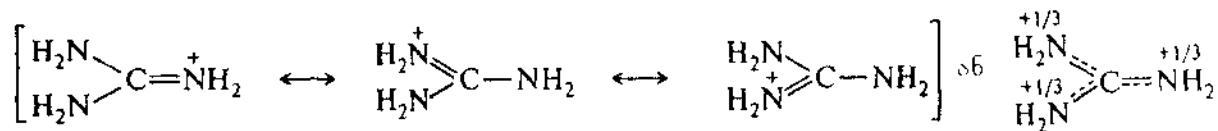
კარბამინმჟავათა ანჰიდრიდების ან აცილჰალოგენიდების კარბამიდთან მოქმედებისას მიიღება ურეიდები (N-აცილნაწარმები):



ურეიდებს იყენებენ საძილე საშუალებად. მაგალითად, ბრომიზოვალერიანმჟავას ურეიდი $((\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)$ ცნობილია ბრომურილის სახელწოდებით.

მედიცინაში განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს ბარბიტურმჟავას - მალონმჟავას ციკლური ურეიდის (იხ. 20.4) ნაწარმებს.

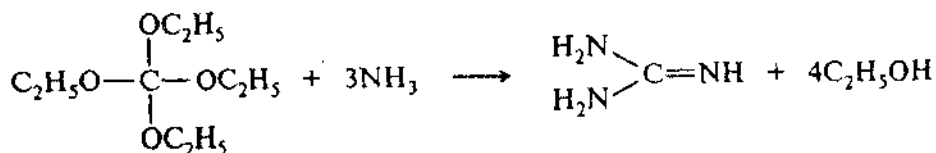
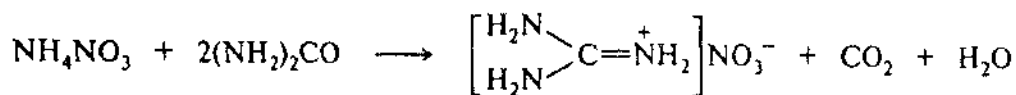
კარბამიდის აზოტოვანი ნაწარმი – იმინოჰარდოვანა $((\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH})$ ცნობილია გუანიდინის სახელწოდებით. იგი, კარბამიდთან შედარებით, უფრო ძლიერი ფუძე თვისებებით ხასიათდება, რაც გამოწვეულია დადებითი მუხტის სრული დელოკალიზაციის ხარჯზე შეუღლებული მუკვას მდგრადობით:



გუანიდინიუმ-კატიონი

ამის გამო გუანიდინი წარმოქმნის სტაბილურ ძარილებს.

გუანიდინს წარმოებაში დებულობენ ამონიუმის ნიტრატთან კარბამიდის შეღებობით ან ორთონახშირმუკვას ეთერების ამიაკთან გახურებით:

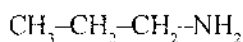


გუანიდინის ნაშთი შედის ამინომუკვა არგინინისა და ზოგიერთი სამკურნალო საშუალების შედგენილობაში.

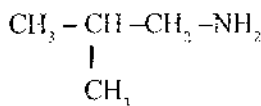
XIII თავი. ამინები

ამინები ამიაკის ნაწარმებია, რომლებშიც წყალბადის ერთი, ორი ან სამივე ატომი ჩანაცვლებულია ნახშირწყალბადური რადიკალებით. ამ უკანასკნელთა რიცხვის მიხედვით არჩევენ პირველად ($R-NH_2$), მეორეულ (R_2NH), და მესამეულ (R_3N) ამინებს. მეოთხეული ამინები, რომლებიც, ძირითადად, გვხვდება მარილების სახით, აზოტის ატომთან დაკავშირებული ოთხი რადიკალის შემცველი ამონიუმის ჰიდროქსიდის ნაწარმებია. ნახშირწყალბადთა რადიკალების ბუნების მიხედვით განასხვავებენ ალიფატურ და არომატულ ამინებს.

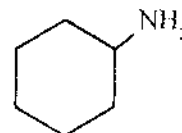
პირველადი ამინების სახელწოდება მიიღება რადიკალის ან ფუნქციონალური სტრუქტურის სახელწოდებაზე (IUPAC-ის ნომენკლატურით) -ამინი სუფიქსის დამატებით.



პროპილამინი
(პროპან-1-ამინი)

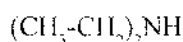


იზობუტილამინი
(2-მეთილპროპან-1-ამინი)

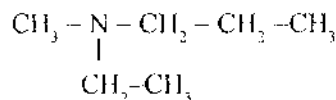


ციკლოპექსილამინი
(ციკლოპექსანამინი)

სიმეტრიული მეორეული და მესამეული ამინების დასახელებისას -ამინი სუფიქსის მქონე ნახშირწყალბადური რადიკალის სახელწოდებას ემატება პრეფიქსი დი- ან ტრი , ასიმეტრიულ ნაერთებს კი ასახელებენ როგორც N-ჩანაცვლებულ პირველად ამინებს. ამასთან, პირველად თუ უფრო რთული რადიკალის შემცველ ამინს.



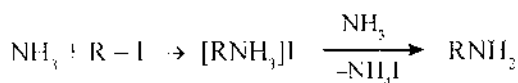
დიეთილამინი
(N-ეთილეთანამინი)



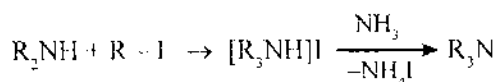
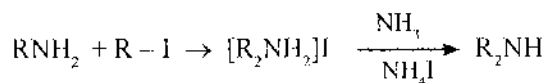
ეთილმეთილპროპილამინი
(N-ეთილ-N-მეთილპროპან-1-ამინი)

ზოგიერთ ამინს შესარჩუნებული აქვს ტრავიკალური სახელწოდება. მაგალითად, ბენზოლის ამინი ნაწარმი ანილინია, ტოლუოლისა – ტოლუილინი, ქსილოლისა – ქსილიდინი, მეთოქსიბენზოლისა – ანიზიდინი, ეთოქსიბენზოლისა – ფენეტიდინი.

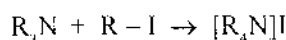
მიღების მეთოდები. უშუალო ალკილირების მეთოდი. ამიაკი, აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის ხარჯზე, რეაგირებს რეაქციისუნარიან ჰალოგენნაწარმებთან ნუკლეოფილური ჩანაცვლების მექანიზმით. საწყის ეტაპზე წარმოქმნილი ამინის მარილი ჭარბი ამიაკის თანაობისას გარდაიქმნება თავისუფალ ამინად:



რეაქცია შეიძლება გაგრძელდეს და წარმოიქმნას ჯერ დიმეთილამინი, ხოლო შემდეგ – ტრიმეთილამინი:



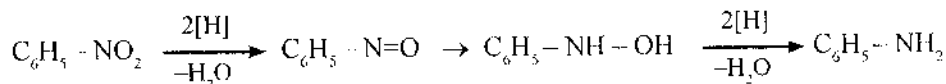
ტრიმეთილამინი შეიძლება რეაქციაში შევიდეს ჰალოგენნაწარმთან და წარმოიქმნას მეოთხეული ამონიუმის მარილი – ტეტრაალკილამონიუმის იოდდი:



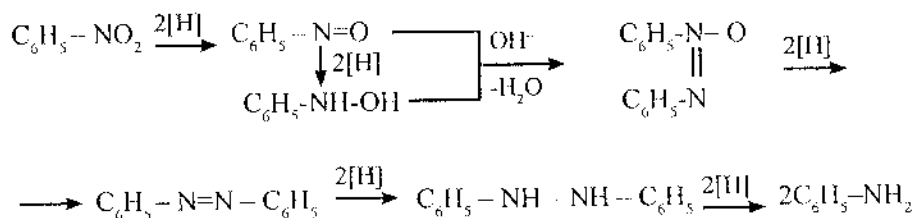
მიუხედავად იმისა, რომ ამიაკის უშუალო ალკილირების შედეგად პირველადი, მეორეული, მესამეული ამინისა და მეოთხეული ამონიუმის მარილის ნარევი მიიღება, რეაქცია შეიძლება იმგვარად ჩავატაროთ, რომ დიდი რაოდენობით წარმოიქმნას პირველადი (ამიაკის დიდი სიჭარბე) ან მესამეული (ჰალოგენნაწარმის

სიჭარბე) ამინი. უკანასკნელ შემთხვევაში წარმოქმნილი მეოთხეული ამონიუმის მარილი ტუტის თანაობისას გამოხდით იშლება მესამეულ ამინად.

ამინების მიღების ფართოდ გავრცელებული მეთოდია ნიტრონაერთების აღდგენა. აღდგენის რეაქციას ატარებენ როგორც მჟავა, ისე ტუტე არეში. პირველ შემთხვევაში იყენებენ რკინას ან კალას, ხოლო მეორეში – თუთიას. სხვადასხვა არეში აღდგენის პროცესები განსხვავებულია მიმდინარეობს. მაგალითად, მჟავა არეში ნიტრობენზოლის აღდგენისას თანმიმდევრობით წარმოიქმნება ნიტროზობენზოლი, ფენილჰიდროქსილამინი და ანილინი:

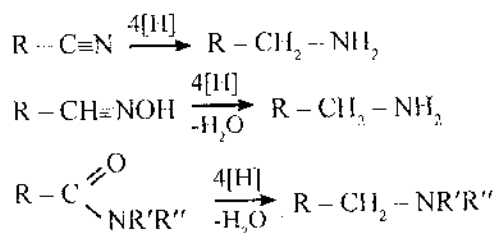


ტუტე არეში აღდგენისას, დასაწყისში მიღებული ნიტროზობენზოლი და ფენილჰიდროქსილამინი კონდენსირდება ერთმანეთთან აზოქსიბენზოლის წარმოქმნით, რომელიც შემდგომში თანმიმდევრობით აღდგება აზობენზოლად, ჰიდრაზობენზოლად და ანილინად:



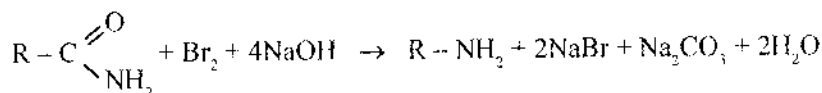
ნიტრობენზოლის აღდგენა ანილინად პირველად ჩაატარა რუსმა ქიმიკოსმა ნ.ზინინმა ამონიუმის სულფიდის გამოყენებით.

ამინების მიღება შეიძლება, აგრეთვე, ნიტრილების, ოქსიმების და ამიდების აღდგენით. ამასთან, ნიტრილებიდან და ოქსიმებიდან შესაძლებელია მხოლოდ პირველადი ამინების მიღება, ხოლო ამიდების გამოყენებისას როგორც პირველადი, ისე მეორეული და მესამეული ამინი წარმოიქმნება:

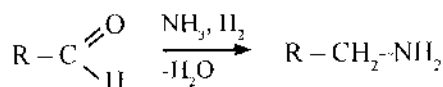


აღდგენა შეიძლება ჩატარდეს კატალიზატორით (Ni, 120-130°C, 140 ატმ), ნატრიუმით, ეთანოლის არეში, და ლითიუმის ალუმოჰიდრიდით.

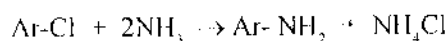
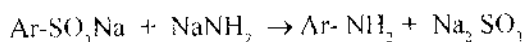
კარბონმჟავათა ჩაუნაცვლებელი ამიდები, ჰალოგენების მოქმედებით ტუტე არეში, წარმოქმნის პირველად ამინებს (დაშლა პოფმანის მიხედვით):



აღდგენითა და კეტონებით ამიაკის ალკილირების შედეგად, აღმდგენების (H₂, Pt ან Ni; 90 ატმ) თანაობისას, მიიღება პირველადი, მეორეული ან მესამეული ამინები:



არომატული ამინების მიღება შეიძლება, აგრეთვე, სულფონმჟავათა მარილების ურთიერთქმედებით ნატრიუმის ამიდთან, ან ჰალოგენარენების ურთიერთქმედებით ამიაკთან (მაღალ ტემპერატურაზე, სპილენძის კატალიზატორის თანაობისას):



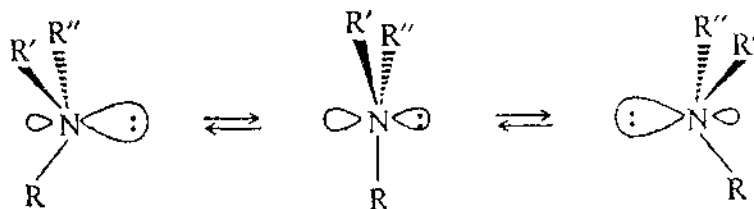
ფიზიკური თვისებები და აღნაგობა. უმდაბლესი ალკილატური ამინები ამიაკის სუნის მქონე აირები ან ადვილადმდურარე სითხეებია, უმაღლესი ამინები კი – მაღალი დუღილის ტემპერატურის მქონე სითხეები

ან მყარი ნივთიერებები. პოლილოგიური რიგის დაბალი წევრები კარგად იხსნება წყალში, მოლეკულური მასისა და განშტოების ზრდასთან ერთად კი ამინების ხსნადობა მცირდება.

დაახლოებით ერთნაირი მოლეკულური მასის მქონე პირველადი, მეორეული და მესამეული ამინების დუდილისა და ლლობის ტემპერატურების შედარებით ირკვევა, რომ მესამეული ამინებისათვის აღნიშნული მახასიათებლები უფრო დაბალია, ვიდრე მეორეული და პირველადი ამინების შემთხვევაში, რაც აიხსნება ამ უკანასკნელებში მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების არსებობით. აღნიშნული წყალბადური ბმები უფრო სუსტია, ვიდრე ალკანოლების შემთხვევაში, რადგან N-H ბმა ნაკლებად პოლარულია O-H ბმაზე. ეს ნათლად ჩანს მეთილამინისა და მეთანოლის დუდილის ტემპერატურების შედარებისას (შესაბამისად, $-6,5^{\circ}\text{C}$ და $64,7^{\circ}\text{C}$).

ამინები, ამიაკის მსგავსად, წარმოქმნის ტრიგონალური პირამიდის ფორმის მოლეკულას. ალკილის (არილის) ჯგუფები (ან წყალბადის ატომები) განლაგებულია ტეტრაედრის სამ წვეროში, ხოლო თავისუფალი ელექტრონული წყვილი მეოთხე წვეროსაკენ მიმართულ პიბრიდულ ორბიტალზეა მოთავსებული. ბმებს შორის კუთხე ახლოსაა ტეტრაედრულთან. მაგალითად, ტრიმეთილამინში ბმის კუთხე 108° -ია.

რადგან სხვადასხვა ჩამნაცვლებლების შემთხვევაში აზოტის ატომი ასიმეტრიული ხდება, შესაძლებელია ორი ენანტიომერის არსებობა; მეოთხე ჩამნაცვლების როლში აქ თავისუფალი ელექტრონული წყვილი გვევლინება. ამასთანავე, აღნიშნული ენანტიომერები სწრაფად გადადის ერთმანეთში - ადგილი აქვს პირამიდულ ინვერსიას, რის გამოც როგორც ალიფატური, ისე არომატული ამინების ცალკეულ ენანტიომერთა გამოყოფა არ ხერხდება:



ამინების ენანტიომერთა ინვერსია

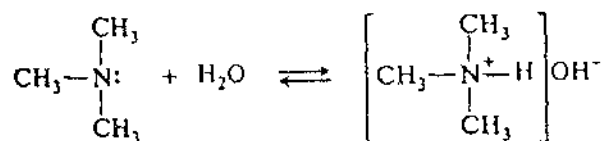
მეოთხეული ამონიუმის მარილები, რომელთა შემადგენლობაში ოთხივე რადიკალი განსხვავებულია, კონფიგურაციულად მდგრადებია, რის გამოც ამ ნაერთების დაყოფა ცალკეულ ენანტიომერებად შესაძლებელია.

ქიმიური თვისებები.

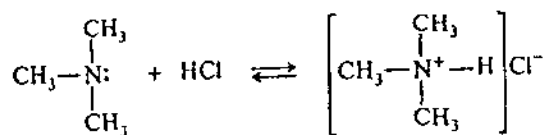
ამინების ფუძე-მჟავური თვისებები. ამინების ფუძიანობა განპირობებულია აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილით, რომლის საშუალებითაც ხდება მათი პროტონირება. ელექტრონდონორული ჩამნაცვლებლები, რომელთაც მიეკუთვნება ალკილის ჯგუფები, უნდა ზრდიდეს ამინების ფუძიანობას, რადგან ამ შემთხვევაში მატულობს ელექტრონული სიმკვრივე აზოტის ატომზე. მართლაც, რიგში $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ფუძიანობა იზრდება. მაგრამ ტრიმეთილამინზე გადასვლისას ფუძიანობა რამდენადმე მცირდება. ეს შეიძლება აიხსნას ე.წ. **სტერიული ეფექტით** ჩამნაცვლებლების რიცხვისა და განშტოების ზრდასთან ერთად აზოტის ატომის პროტონირება, სივრცითი დაბრკოლებების გამო, რთულდება. ხშირ შემთხვევაში, ამინის ფუძიანობის წინასწარმეტყველება, მისი აღნაგობიდან გამომდინარე, შეუძლებელია. ძნელი ასახსნელია, მაგალითად, ის ფაქტი, რომ დიიზოპროპილამინი უფრო ძლიერი ფუძეა, ვიდრე სხვა, უფრო მარტივი რადიკალების შემცველი ამინები.

არომატული ამინების ფუძიანობა მნიშვნელოვნად მცირეა, ვიდრე ალიფატური ამინებისა, რაც განპირობებულია აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შეუღლებით ბენზოლის ბირთვის π -სისტემასთან (p, π -შეუღლება).

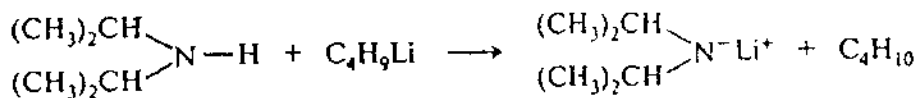
ხსნარებში ამინების სოლვატაცია და, შესაბამისად, პროტონირებული ამინის სტაბილურობა მით მეტია, რაც უფრო მცირეა რადიკალების რიცხვი და რაც უფრო ნაკლებად არიან ისინი განშტოებული. ალიფატური ამინების წყალხსნარებს აქვს ტუტე რეაქცია, რაც შეიძლება ლაკმუსის ქაღალდითაც აღმოვაჩინოთ:



ამინები, ამიაკის მსგავსად, ურთიერთქმედებს მჟავებთან შესაბამისი ამონიუმის მარილების წარმოქმნით:



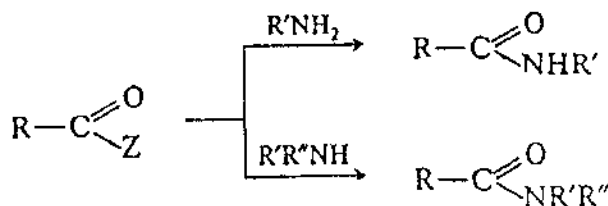
პირველადი და მეორეული ალკილამინები და მათი ანალოგები ძალზე სუსტი NH-მჟავებია ($\text{pK}_a \approx 33-35$). ორგანული ნაერთებიდან მათ მჟავური თვისებებით მხოლოდ ალკანები ჩამოუვარდება. NH-ბმის იონიზაცია და ლითონთა ალკილ- ან დიალკილამიდების მიღება მხოლოდ ლითონორგანულ ნაერთებთან ურთიერთქმედებითაა შესაძლებელი:



არილამინები, ამიაკთან და ალკილამინებთან შედარებით, უფრო ძლიერი NH-მჟავებია, რაც აიხსნება NH-ბმის მეტი პოლარობით და შეუღლებულ არილამინში უარყოფითი მუხტის დელოკალიზაციით.

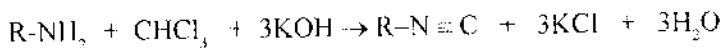
ალკილირება. ამიაკისა და ამინების ალკილირების რეაქცია, რომელიც ზემოთ იყო განხილული, ნუკლეოფილური ჩანაცვლების მექანიზმით მიმდინარე რეაქციის მაგალითია. წარმოებაში ამიაკისა და ამინების ალკილირებისათვის იყენებენ დაბალმოლეკულურ სპირტებს (მეთანოლს ან ეთანოლს) და ამ გზით, ძირითადად, ლებულობენ მეთილ- და ეთილამინებს. რეაქცია მიმდინარეობს აირად ფაზაში, $300-500^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე ალუმინის, სილიციუმისა და ქრომის ოქსიდების ზედაპირზე. ამ შემთხვევაშიც წარმოიქმნება პირველადი, მეორეული და მესამეული ამინების ნარევი.

აცილირება. პირველადი და მეორეული ალიფატური ამინების კარბონმჟავებთან გაზურებისას წარმოიქმნება ამინების აცილნაწარმები. რეაქცია გაცილებით ადვილად (უფრო დაბალ ტემპერატურაზე) წარმართება აცილჰალოგენიდების ან კარბონმჟავათა ანჰიდრიდების გამოყენებისას:



ალიფატური ამინები უფრო აქტიურად აცილირდება, ვიდრე არომატული ამინები. ამასთან, მეორეული ამინების აქტიუობა ჭარბობს პირველადისას. განუტოებელი ამინები, სივრცითი დაბრკოლებების გამო, უფრო ძნელად შედის აღნიშნულ რეაქციაში. აცილირების რეაქცია ხშირად გამოიყენება ორგანულ სინთეზში ამინოჯგუფის დასაცავად.

იზონიტრილური რეაქცია. პირველადი ამინებისათვის დამახასიათებელია ე.წ. **იზონიტრილური ანუ კარბილამინური რეაქცია**. ამ ამინების ურთიერთქმედებით ქლოროფორმთან, ტუტის სპირტხსნარის არეში, წარმოიქმნება ძალზე არასასიამოვნო სუნის (იწვევს გულისრევის შეგრძნებას) მქონე ტოქსიკური ნაერთები – იზონიტრილები:



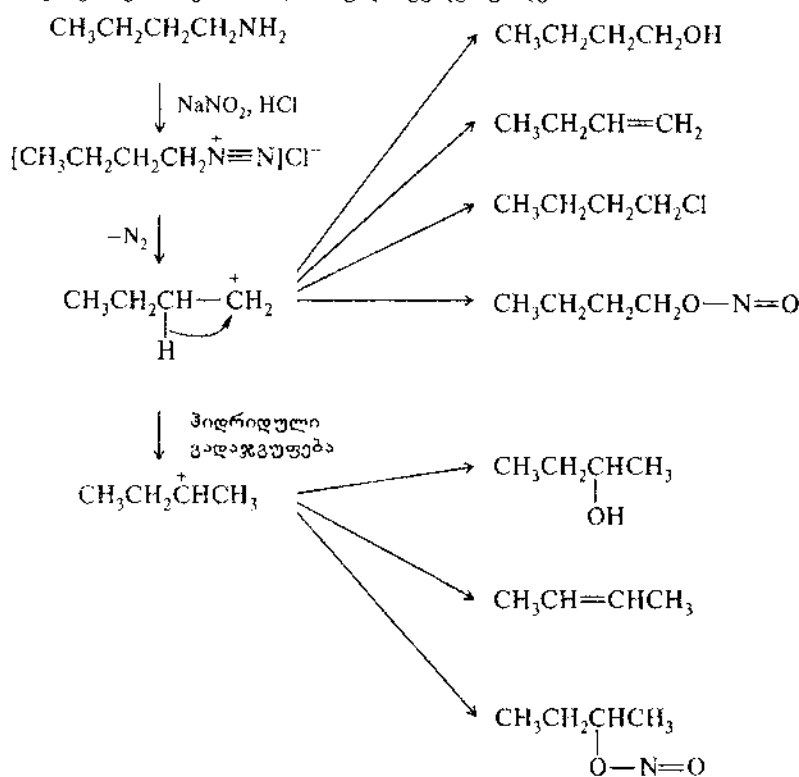
იზონიტრილები არამდგრადი ნაერთებია და მჟავების მოქმედებით იშლება საწყის ამინებად და ჭიანჭველმჟავად.

მეორეული და მესამეული ამინები აღნიშნულ რეაქციაში არ მონაწილეობს, რის გამოც კარბილამინურ რეაქციას იყენებენ პირველადი ამინების აღმოსაჩენად.

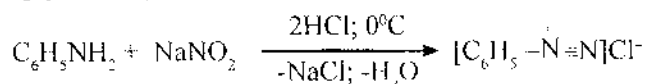
რეაქციები აზოტოვანმჟავასთან. ამინების ერთერთი მნიშვნელოვანი თვისებაა ურთიერთქმედება აზოტოვანმჟავასთან, რადგან ამ რეაქციით შეიძლება ერთმანეთისაგან განვასხვავოთ პირველადი, მეორეული და მესამეული ამინები.

როგორც ცნობილია, აზოტოვანმჟავა სტაბილურია მხოლოდ ხსნარში, ამასთან, დაბალ ტემპერატურებზე. მას ღებულობენ ნატრიუმის ნიტრიტის ურთიერთქმედებით ძლიერ მინერალურ მჟავებთან. ამ უკანასკნელის თანაობისას აზოტოვანმჟავა წარმოქმნის ნიტროზონიუმ-იონს ($\text{N}=\text{O}$). ჩვეულებრივ, ნიტროზონიუმ-იონი რეაქციაში მონაწილეობს ისეთი მოლეკულების შემადგენლობაში, როგორებიცაა $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NO}$) ან N_2O_3 ($\text{NO}_2 \cdot \text{NO}$).

პირველადი ალიფატური ამინები წყალხსნარებში აზოტოვანმჟავას მოქმედებით განიცდის დეზამინირებას, თავდაპირველად მიიღება დიაზონიუმის მარილები (დიაზოტირების რეაქცია), რომლებიც ძალზე არამდგრადებია და წყალხსნარებში დაბალ ტემპერატურაზეც კი იშლება. ალკილდიაზონიუმ-იონს ჩამოსცილდება აზოტის მოლეკულა და წარმოიქმნება კარბკატიონი. ეს უკანასკნელი შემდგომში იერთებს სარეაქციო არეში არსებულ სხვადასხვა ნუკლეოფილს (წყალს, ქლორიდ- ან ნიტრატ-იონს) და პროტონის მოწყვეტით განსხვავებულ ნაერთებად (სპირტებად, ალკილჰალოგენიდებად, ნიტრონაერთებად, ალკენებად) გარდაიქმნება. ამასთანავე, შესაძლებელია მოხდეს კარბკატიონის გადაჯგუფების შედეგად ახალი კარბკატიონის წარმოქმნა, რომელიც, თავის მხრივ, იერთებს ზემოთ აღნიშნულ ნუკლეოფილებს:

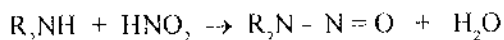


პირველადი არომატული ამინები, მინერალური მჟავების თანაობისას, დაბალ ტემპერატურებზე ურთიერთქმედებს აზოტოვანმჟავასთან დიაზონიუმის მარილების წარმოქმნით:



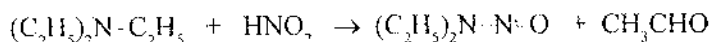
არომატული დიაზონიუმის მარილები არამდგრადები და მშრალ მდგომარეობაში ფუთვებადებია. ისინი კარგად იხსნებიან წყალში, რის გამოც მათ, ხშირად, წყალხსნარებში დებულობენ და ამ წყალხსნარებს იყენებენ შემდგომი გარდაქმნებისათვის.

როგორც ალიფატური, ისე არომატული მეორეული ამინები აზოტოვანმჟავასთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნის N-ნიტროზოამინებს. ეს ნაერთები ყვითელი შეფერილობის მყარი ან წყალში უხსნადი ზეთისებრი სითხეებია.

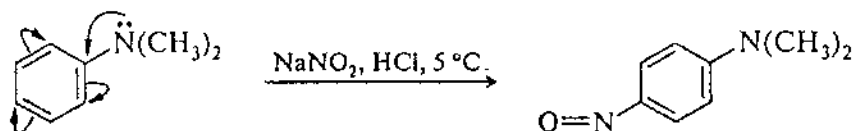


ამ რეაქციას იყენებენ მეორეული ამინების იდენტიფიცირებისათვის.

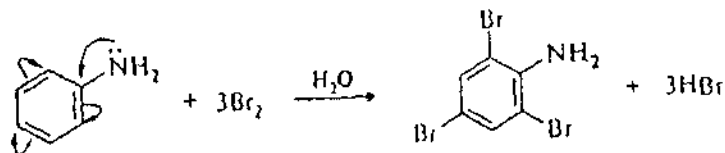
ოთახის ტემპერატურაზე შესაძლებელია ალიფატური ამინები არ რეაგირებს აზოტოვანმჟავასთან. გაცხელებისას ხდება შესამეული ამინის დეალკილირება და N-ნიტროზოამინის წარმოქმნა. ჩამოსორებული ალკილის რადიკალი კი შესაბამის ალდეჰიდად იჟანგება:



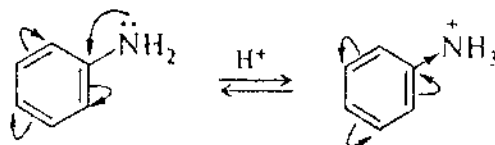
შესამეული არომატული ამინები რეაგირებს აზოტოვანმჟავასთან პარა-ნიტროზონაერთების წარმოქმნით:



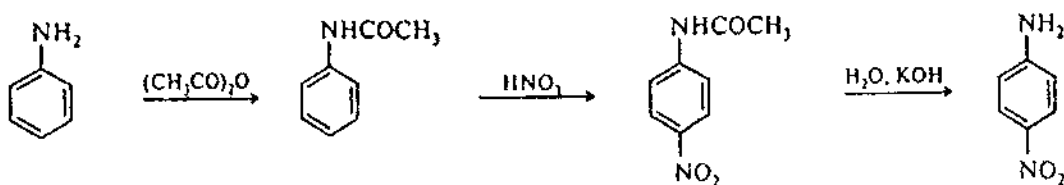
ელექტროფილური ჩანაცვლება არომატულ ამინებში. ამინოჯგუფი ელექტრონდონორული ჩანაცვლებელი და I რიგის ორიენტანტია. ამის გამო ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები არომატულ ამინებში გაადვილებულია. მაგალითად, ანილინის ბრომირება იმდენად ადვილად მიმდინარეობს, რომ ეს რეაქცია გამოიყენება აღნიშნული ნაერთის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის. ბრომიანი წყლის მოქმედებით მიიღება ტრიბრომანილინის ნალექი:



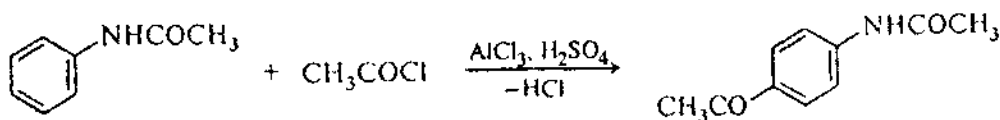
მიუხედავად იმისა, რომ ელექტრონდონორული თვისებების მქონე ამინოჯგუფის შემცველი არომატული ბირთვის შეტევა ელექტროფილური რეაგენტებით გაადვილებულია, არილამინების ადვილი ჟანგვის უნარისა და, ამასთანავე, ფუძე თვისებების გამო ელექტროფილური ჩანაცვლება ამ ნაერთებში გარკვეული თავისებურებით ხასიათდება. მჟავა არეში, ამინოჯგუფის პროტონირების შედეგად, ამინოჯგუფის ორიენტაციული მოქმედება იცვლება და ორთო- და პარა-მდგომარეობების ნაცვლად იგი ჩანაცვლებელს მეტა-მდგომარეობისკენ წარმართავს:



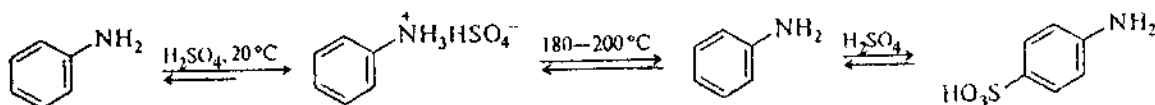
არომატულ ამინებზე აზოტმჟავას ურთიერთქმედებას შეიძლება მოჰყვეს ამინების დაჟანგვა და დესტრუქცია. ამიტომ ნიტრონაწარმების მისაღებად წინასწარ ახდენენ ამინების აცილირებას. მაგალითად, ანილინის აცეტილირებით ასინთეზებენ აცეტანილიდს, შემდეგ ახდენენ აზოტმჟავით მის ნიტრირებას და წარმოქმნილი ნიტროაცეტანილიდის ჰიდროლიზით ღებულობენ ნიტროანილინებს (ძირითადად, პარა-იზომერს):



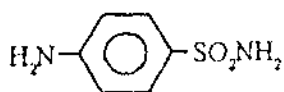
ძნელად ჩასატარებელია, აგრეთვე, ამინების არომატული ბირთვის აცილირება კლასიკური გზებით. ამის მიზეზი კატალიზატორთან (ღუვისის ფუძეები) არილამინების ურთიერთქმედების შედეგად მტკიცე კომპლექსების წარმოქმნა და დადებითად დამუხტული ელექტრონაცეპტორული აზოტის ატომით გამოწვეული არომატული ბირთვის დეზაქტივაციაა. ყოველივე ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე, აქაც საჭიროა ამინოჯგუფის წინასწარი დაცვა. ანილინიდან ჯერ ღებულობენ აცეტანილიდს, რომლის ურთიერთქმედებით აცეტილქლორიდთან, კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში გახსნილი ალუმინის ქლორიდის თანაობისას, საკმაოდ მაღალი გამოსავლით წარმოიქმნება 4-აცეტამიდოაცეტოფენონი:



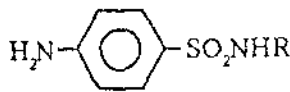
ანილინზე გოგირდმჟავას მოქმედებისას ოთახის ტემპერატურაზე მიიღება ფენილამონიუმის ჰიდროსულფატი, რომელიც გაცხელებისას (180-200°C) დისოცირდება საწყის ამინად და გოგირდმჟავად და მხოლოდ ამის შემდეგ წარმოიქმნება სულფირების პროდუქტი - პარა-ამინობენზოსულფონმჟავა ანუ სულფანილმჟავა:



სულფანილმჟავას ამიდი – სულფანილამიდი სტრუქტოციდის სახელწოდებითაა ცნობილი. იგი წარმოადგენს ანტიბაქტერიული მოქმედების მქონე სამკურნალო პრეპარატების საფუძველს.

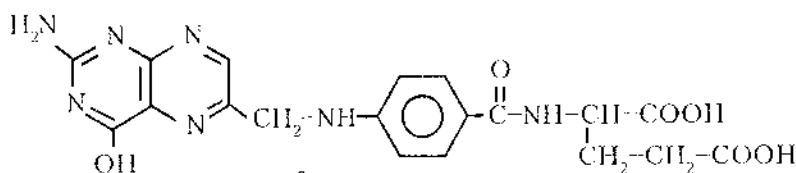


სულფანილამიდი



ჩანაცვლებული
სულფანილამიდი

დადგენილია, რომ აღნიშნული პრეპარატების ანტიბაქტერიული აქტივობის გამოძლეავენისათვის ამინ-ოჯგუფი პარა-მდგომარეობაში ყოველთვის ჩანაცვლებელი უნდა რჩებოდეს. ამასთან, არომატულ ბირთვში დამატებითი ჯგუფების შეყვანა, როგორც წესი, იწვევს ამ აქტივობის შემცირებას. ეფექტური საშუალებების ძიებაში სინთეზირებულ იქნა სულფანილამიდის მრავალი ნაწარმი, მაგრამ მათგან მხოლოდ რამდენიმე კპოვა პრაქტიკული გამოყენება. განსაკუთრებით აქტიურია ის ნაწარმები, რომლებშიც R ჰეტეროციკლური ბუნებისაა.



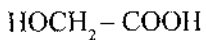
ფოლმეფა

სულფანილამიდური პრეპარატების ანტიბაქტერიული მოქმედება ემყარება იმას, რომ ისინი პ-ამინო ბენზომჟავას ანტიმეტაბოლიტები არიან. ანტიმეტაბოლიტებს უწოდებენ ნივთიერებებს, რომლებიც ქიმიური აღნაგობით ახლოსაა ნივთიერებათა ცვლის ბუნებრივ პროდუქტებთან (მეტაბოლიტებთან) და აინჰიბირებს ამ ენდოგენური ნაერთების გარდაქმნასა და ფიზიოლოგიურ აქტივობას. სულფანილამიდი პ-ამინობენზომჟავას მსგავსი სტრუქტურისაა. მათი მოლეკულების ზომებიც თითქმის ერთნაირია (შესაბამისად, 0,24x0,69 და 0,23x0,24), რის გამოც ბაქტერიულ არეში სულფანილამიდები კონკურენციას უწევს პ-ამინობენზომჟავას და ბაქტერიების ზრდა-განვითარებისათვის აუცილებელი ფილმჟავას ბიოსინთეზი წყდება რაც მიკროორგანიზმების დაღუპვას იწვევს.

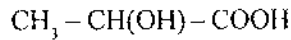
XIV თავი. ჰიდროქსიშეჯახი

ჰიდროქსიმჟავები ჰეტეროფუნქციური ნაერთებია, რომელთა მოლეკულების შემადგენლობაში, ერთდროულად, ჰიდროქსილისა და კარბოქსილის ჯგუფებია. აღნიშნულ ნაერთებში ჰიდროქსილის ჯგუფი ალიფატურ კარბონმჟავებში და არომატულ კარბონმჟავათა გვერდით ჯაჭვში ან უშუალოდ ბირთვშია ჩანაცვლებული. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში, ზოგჯერ, იხმარება ტერმინი ფენოლმჟავები.

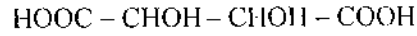
კარბოქსილისა და ჰიდროქსილის ჯგუფების რაოდენობის მიხედვით ჰიდროქსიმჟავებს ყოფენ მონოჰიდროქსიმონოკარბონმჟავებად, დიჰიდროქსიმონოკარბონმჟავებად, დიჰიდროქსი-დიკარბონმჟავებად და ა.შ. ფუნქციური ჯგუფების ურთიერთმდებარეობის მიხედვით კი არჩევენ α -, β -, γ -, δ - და ა.შ. ჰიდროქსიმჟავებს. ბერძნული ასოები გამოსახავს ჰიდროქსილის ჯგუფის მდებარეობას კარბოქსილის ჯგუფის მიმართ. ამასთან, ათვლა იწყება C-2 ატომიდან. ჩანაცვლებითი ნომენკლატურით ჰიდროქსიმჟავების დასახელებისას ბერძნული ასოები არ გამოიყენება; ძალზე გავრცელებული ჰიდროქსიმჟავებისათვის კი უფრო ხშირად იხმარება ტრივიალური სახელწოდებები.



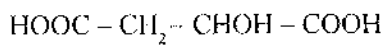
ჰიდროქსიმთანჟავა
(გლიკოლმჟავა)



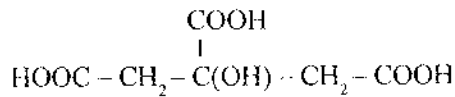
2-ჰიდროქსიპროპანმჟავა
(რძემჟავა)



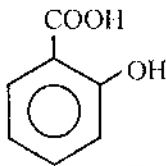
2,3-დიჰიდროქსიტანმჟავა
(ლვინმჟავა)



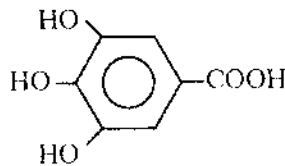
ჰიდროქსიტანმჟავა
(ვამლმჟავა)



2-ჰიდროქსიპროპან-1,2,3-ტრიკარბონმჟავა
(ლიმონმჟავა)



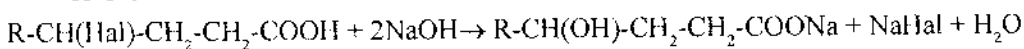
2-ჰიდროქსიბენზომჟავა
(სალიცილმჟავა)



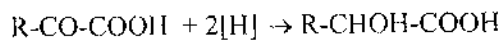
3,4,5-ტრიჰიდროქსიბენზომჟავა
(გალმჟავა)

მიღების მეთოდები. ჰიდროქსიმჟავების მიღება შესაძლებელია:

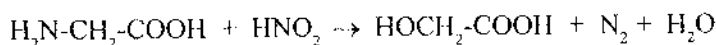
ჰალოგენმჟავათა ჰიდროლიზით. ნატრიუმის ჰიდროქსიდის წყალხსნართან ერთად გახურებისას ჰალოგენმჟავები გარდაიქმნება შესაბამის ჰიდროქსიმჟავებად (მარილების სახით). β -ჰალოგენმჟავები ტუტე არეში აღვილად განიცდის დეჰიდროჰალოგენირებას უჯერი კარბონმჟავების წარმოქმნით, რის გამოც ამ მეთოდს არ იყენებენ β -ჰიდროქსიმჟავების სინთეზისათვის.



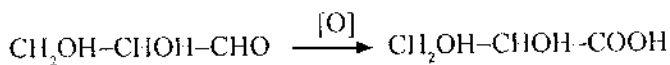
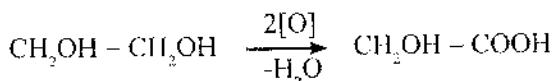
ოქსიმჟავების აღდგენით წყალბადის (გამოყოფის მომენტში ან კატალიზატორის თანაობისას) საშუალებით:



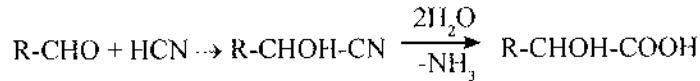
ამინომჟავებზე აზოტოვანმჟავას მოქმედებით:



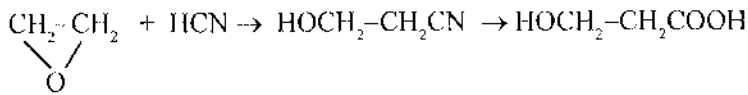
გლიკოლების ან ჰიდროქსილდეჰიდების დაჟანგვით:



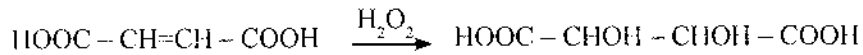
კარბონილურ ნაერთებზე ციანწყალბადმჟავას მოქმედებისას მიღებული ჰიდროქსინიტრილების ჰიდროლიზით:



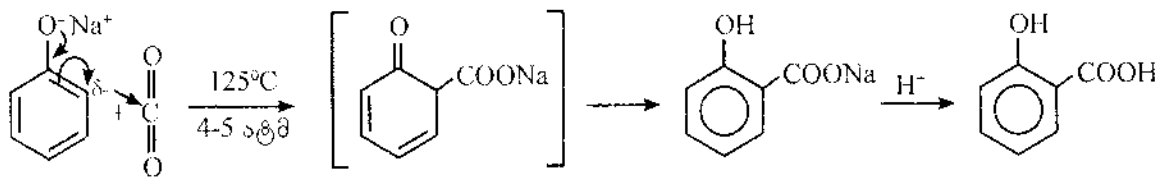
ალკენების ოქსიდებზე ციანწყალბადმჟავას მოქმედებით მიღებული β-ჰიდროქსიმჟავათა ნიტრილების ჰიდროლიზით:



კალიუმის პერმანგანატით ან წყალბადის პეროქსიდით უფერი კარბონმჟავების დაჟანგვით (ამ გზით მიიღება დიჰიდროქსიმონო- და დიჰიდროქსიდიკარბონმჟავები):



კოლბეს რეაქციით. ამ მეთოდით ლებულობენ სალიცილმჟავას. ნუკლეოფილურობის გაზრდის მიზნით კარბოქსილის ჯგუფის შეყვანას ანუ კარბოქსილირებას ახორციელებენ არა თვით ფენოლის, არამედ ნატრიუმის ფენოლატის მოლეკულაში. რეაქცია მიმდინარეობს ავტოკლავში, მაღალ ტემპერატურაზე, წნევის ქვეშ:

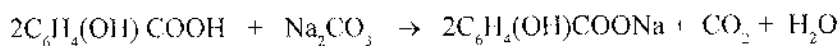
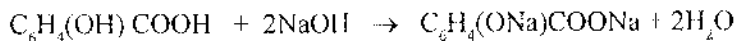


ფიზიკური თვისებები. ჰიდროქსიმჟავები უფერო სითხეები ან კრისტალური ნივთიერებებია. ისინი კარგად იხსნებიან წყალში და აქვთ მჟავე გემო.

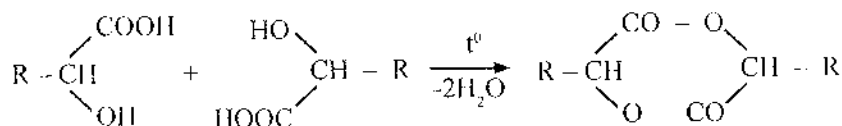
ქიმიური თვისებები. ჰიდროქსილის ჯგუფის -I-ეფექტის გამო ჰიდროქსიმჟავები, კარბონმჟავებთან შედარებით, უფრო ძლიერი მჟავური თვისებებით ხასიათდება. უმარტივესი ჰიდროქსიმჟავას - გლიკოლმჟავას გარდა ყველა სხვა α-ჰიდროქსიმჟავას მოლეკულა შეიცავს ქირალურ ნახშირბადატომს. რის გამოც ისინი ორი ენანტიომერისა და მათი რაციმატის სახით არსებობენ.

ჰიდროქსიმჟავებში ორი ფუნქციური ჯგუფია და ორივე ინარჩუნებს თავის თვისებებს. ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე ისინი წარმოქმნიან მარტივ და რთულ ეთერებს, რეაგირებენ ჰალოგენწყალბადებთან, იჟანგებიან და ა.შ.; კარბოქსილის ჯგუფის ხარჯზე კი მათგან ასინთეზებენ მარილებს, რთულ ეთერებს, ამიდებს, აცილჰალოგენიდებს და ა.შ. კარბოქსილის ჯგუფის ცალკეული რეაქციის მიმდინარეობას ზოგჯერ ხელს უშლის მოლეკულაში ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობა და პირიქით. ამიტომ შესაბამის ჯგუფებს წინასწარ "იკავენ".

ფენოლმჟავებზე ტუტეების მოქმედებით ხდება როგორც კარბოქსილის, ისე ფენოლური ჰიდროქსილის წყალბადატომების ჩანაცვლება ლითონის ატომებით, მაშინ როცა ტუტე ლითონთა კარბონატებთან ურთიერთქმედებისას ელინდება კარბოქსილისა და ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფების განსხვავებული მჟავიანობა და ჩანაცვლება მხოლოდ კარბოქსილის ჯგუფში ხდება:

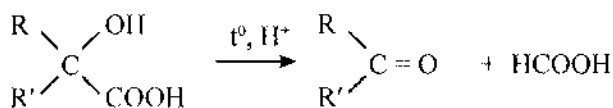


ჰიდროქსიმჟავას გახურებისას წარმოქმნილი პროდუქტის მიხედვით შეგვიძლია ვიმსჯელოთ მოლეკულაში ფუნქციური ჯგუფების ურთიერთმდებარეობაზე. α-ჰიდროქსიმჟავები გახურებისას განიცდის მოლეკულათშორის დეჰიდრატაციას და წარმოქმნის ციკლურ რთულ დიეთერებს - ლაქტიდებს:

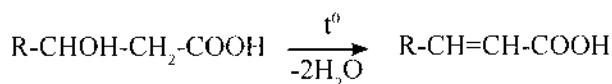


ლაქტიდის სახელწოდება მიიღება α-ჰიდროქსიმჟავას ტრივიალურ ლათინურ სახელწოდებაზე ღი-პრევიქსისა და -იდი სუფიქსის დამატებით. მაგალითად, დიგლიკოლიდი, დილაქტიდი და ა.შ. მჟავური ან ტუტე კატალიზის პირობებში წარმოქმნილი ლაქტიდი საწყის α-ჰიდროქსიმჟავად გარდაიქმნება.

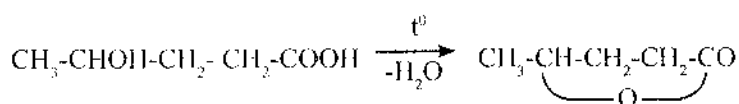
სხვა ჰიდროქსიმჟავებისაგან განსხვავებით, α -ჰიდროქსიმჟავები მინერალური მჟავების თანაობისას გახურებით იშლება ჭიანჭველმჟავად და შესაბამის კარბონილურ ნაერთებად:



β -ჰიდროქსიმჟავები, α -მეთილენური ჯგუფის მაღალი ძვრადობის მქონე წყალბადატომის ხარჯზე, გახურებისას განიცდის შიგამოლეკულურ დეჰიდრატაციას და წარმოქმნის α, β -უჯერ მჟავებს:



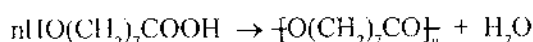
γ - და δ -ჰიდროქსიმჟავები გახურებისას წარმოქმნის შიგამოლეკულურ ციკლურ რთულ ეთერებს – ლაქტონებს, რაც შეიძლება აიხსნას ხუთ- და ექვსწევრიანი ციკლური ნაერთების მაღალი თერმოდინამიკური მდგრადობით:



IUPAC-ის ნომენკლატურით ლაქტონების დასახელება ხდება იმავე რაოდენობის ნახშირბადატომების შემცველი ალკანის სახელწოდებაზე ოლიდი სუფიქსის დამატებით. ციფრით უთითებენ ციკლის შეკვრის ადგილს, იწყებენ რა დანომვრას კარბონილური ნახშირბადატომიდან. მაგალითად, ზემოთ მოყვანილი γ -ვალეროლაქტონის სახელწოდებაა 4-ჰენტანოლიდი.

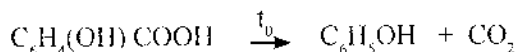
ლაქტონები მჟავა ან ტუტე არეში ჰიდროლიზისას საწყის ჰიდროქსიმჟავებად გარდაიქმნება.

კარბოქსილის ჯგუფიდან უფრო დაშორებული ჰიდროქსილის შემცველი მჟავები განიცდის მოლეკულათშორის ეთერიფიკაციას ხაზოვანი პოლიეტერების წარმოქმნით:



მოუხედავად უკანასკნელი რეაქციის მიმდინარეობისა, გარკვეულ პირობებში (წყლის მოშორება სარეაქციო არიდან, სუბსტრატის ძალზე დაბალი კონცენტრაცია) შესაძლებელია ლაქტონების მიღება დაშორებული ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველი მჟავებიდანაც.

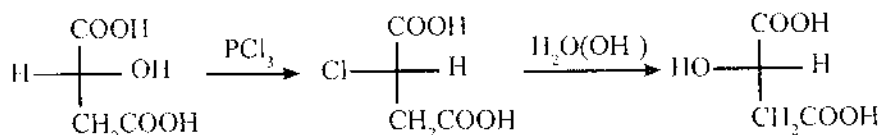
სალიცილმჟავა გახურებისას დეკარბოქსილირებას განიცდის და ფენოლი წარმოიქმნება:



ჰიდროქსიმჟავების მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია 2-ჰიდროქსიპროპანმჟავა ანუ რძემჟავა $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$. იგი ფართოდაა გავრცელებული ბუნებაში და წარმოადგენს ნახშირწყლების რძემჟავური დუღილის პროდუქტს. მისი მარილები ცნობილია ლაქტატების სახელწოდებით. საინტერესოა, რომ ადამიანის ორგანიზმში გლეუკოზის მეტაბოლური გარდაქმნის შედეგად მიღებული პიროყურძენმჟავა ინტენსიური მუშაობის დროს უანგბადის ნაკლებობის გამო აღდგება რძემჟავად, რომელიც კუნთებში გროვდება და ტკივილის შეგრძნებას იწვევს. დასვენების შემდეგ ორგანიზმში უანგბადის მარაგი იკვება და რძემჟავა კვლავ პიროყურძენმჟავად იფანება.

ბიოქიმიურ პროცესებში მონაწილე პოლიპეტეროფუნქციური ნაერთებიდან განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება ვაშლმჟავას, ლიმონმჟავას და ღვინომჟავას.

ვაშლმჟავა $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ (ჰიდროქსიქარვამჟავა ანუ 2-ჰიდროქსიბუტანდიმჟავა) შეიცავს ერთ ქირალურ ნახშირბადის ატომს, რის გამოც არსებობს ორი ენანტიომერისა და მათი რაცემატის სახით. მისი თვისებების შესწავლისას პ. ვალდენმა 1896 წელს ორსაფეხურიანი სინთეზით D-ვაშლმჟავადან L-ვაშლმჟავა მიიღო:

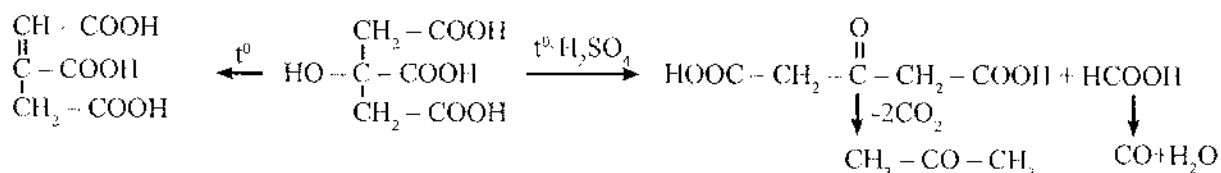


ამრიგად, მან პირველად შეძლო ნაერთში ქირალური ცენტრის კონფიგურაციის შეცვლა. ამ მოვლენას ვალდენის შემობრუნება ეწოდა. აღნიშნული ფაქტის ახსნა შესაძლებელი გახდა მოგვიანებით, მას შემდეგ, რაც შესწავლილ იქნა ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციის მექანიზმი.

ვაშლმჟავა საკმაო რაოდენობით გვხვდება მკვახე ვაშლსა და ხილის წვენებში. იგი მონაწილეობას ღებულობს ნახშირწყლების, ლიპიდების და სხვა ნაერთების ფანგვითი კატაბოლიზმის პროცესში (აქ იგი მიიღება ფუშარმჟავას ჰიდრატაციით). ვაშლმჟავას მარილები მალატიების სახელწოდებითაა ცნობილი.

ლიმონმჟავა $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (2-ჰიდროქსიპროპან-1,2,3-ტრიკარბონმჟავა) დიდი რაოდენობით შედის ციტრუსების შემადგენლობაში. კრების ციკლში ამ მჟავას ერთ-ერთი ცენტრალური ადგილი უჭირავს, რის გამოც ტრიკარბონმჟავათა აღნიშნულ ციკლს ლიმონმჟავურ ციკლსაც უწოდებენ. ამ ციკლში გვხვდება, აგრეთვე, ლიმონმჟავას იზომერი – იზოლიმონმჟავა (1-ჰიდროქსიპროპან-1,2,3-ტრიკარბონმჟავა) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CHOH}-\text{COOH}$. ამ მჟავათა მარილები, შესაბამისად, ციტრატებისა და იზოციტრატების სახელწოდებითაა ცნობილი.

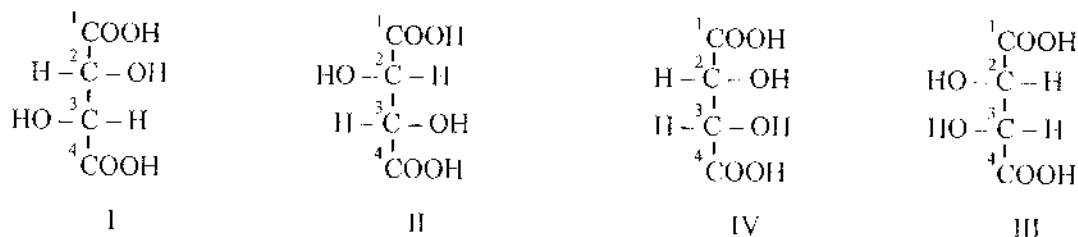
რეაქციებში ლიმონმჟავა ავლენს როგორც α -, ისე β -ჰიდროქსიმჟავების თვისებებს. იგი მინერალური მჟავების თანაობისას, α -ჰიდროქსიმჟავების ანალოგიურად, გახურებით იშლება ჭიანჭველმჟავად და აცეტონდიკარბონმჟავად. შემდგომში ეს უკანასკნელი ადვილად დეკარბოქსილირდება აცეტონის წარმოქმნით, ხოლო ჭიანჭველმჟავა იშლება ნახშირბადის მონოოქსიდად და წყლად. როგორც β -ჰიდროქსიმჟავა, ლიმონმჟავა გახურებით განიცდის შიგამოლეკულურ დეჰიდრატაციას უჯერი სამფუძიანი კარბონმჟავას – აკონიტმჟავას წარმოქმნით:



ციტრატებს იყენებენ პემატოლოგიაში (ხელს უშლის სისხლის შეღებვას) და კვების მრეწველობაში, ხოლო თვით ლიმონმჟავას – ხილის წვენებისა და სხვადასხვა სასმელის წარმოებაში.

იზოლიმონმჟავა ერთდროულად α -, β - და γ -ჰიდროქსიმჟავაა. α - და β -ჰიდროქსიმჟავების სხვა თვისებებთან ერთად იზოლიმონმჟავა, როგორც γ -ჰიდროქსიმჟავა, გახურებისას ადვილად გარდაიქმნება γ -ლაქტონად.

მნიშვნელოვანი ჰიდროქსიმჟავაა ღვინომჟავა $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ (2,3-დიჰიდროქსი-ბუტანდიმჟავა). იგი შეიცავს ორ ქირალურ ნახშირბადის ატომს და უნდა არსებობდეს ორი წყვილი ენანტიომერისა და ორი რაციმატის სახით:



სინამდვილეში ცნობილია ღვინომჟავას მხოლოდ ოთხი ფორმა, ორი ქირალური ნახშირბადატომის შემცველ ჰიდროქსიმჟავებსა და ამინომჟავებში ნაერთის მიკუთვნებას D- ან L-სტერეოქიმიური რიგისადმი განსაზღვრავს ფიშერის პროექციაში მაღლა მდგომი კარბოქსილის ჯგუფის მიმართ α -მდგომარეობაში არსებული OH ან NH_2 ჯგუფი. თუმცა, ასეთი ნაერთებისათვის უფრო ხშირად იყენებენ R,S სტერეოქიმიურ ნომენკლატურას. ამ უკანასკნელით აღნიშნულ სტერეოიზომერთა სახელწოდებებია: (2R, 3R)-2,3-დიჰიდროქსიბუტანდიმჟავა (I), (2S, 3S)-2,3-დიჰიდროქსიბუტანდიმჟავა (II), (2R, 3S)-2,3-დიჰიდროქსიბუტანდიმჟავა (III), (2S, 3R)-2,3-დიჰიდროქსიბუტანდიმჟავა (IV).

I და II ფორმულების შედარებისას ჩანს, რომ ისინი ერთმანეთის სარკული გამოსახულებები, ე.ი. ოპტიკური ანტიპოდები არიან. მათი თანაბარი რაოდენობის ნარევი – რაციმატი – ყურძენმჟავას სახელწოდებითაა ცნობილი.

III სტერეოიზომერის ქირალური ცენტრების კონფიგურაცია ერთმანეთის საწინააღმდეგოა. აქედან გამომდინარე, მოლეკულის ზედა ნაწილით გამოწვეული სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის მარჯვნივ ბრუნვა ბათილდება მოლეკულის ქვედა ნაწილით გამოწვეული მარცხნივ ბრუნვით. საბოლოო ჯამში, მიუხედავად იმისა, რომ ნივთიერების მოლეკულა შეიცავს ქირალობის ორ ცენტრს, მას არ გააჩნია ოპტიკური აქტივობა. ამრიგად, III ფორმულით გამოსახულია D,L-ღვინომჟავას ანუ მეზოღვინომჟავას კონფიგურაცია.

თუ IV ფორმულას შემოკლებით ქაღალდის სიბრტყეზე ამ სიბრტყის პერპენდიკულარული ღერძის ირგვლივ 180° -ით, მაშინ მისი ყველა ჯგუფი შეუთავსდება III ფორმულით გამოსახულ მოლეკულის

ჯგუფებს (რასაც არ ექნება ადგილი I და II ფორმულების ბრუნვისას). ე.ი. III და IV ფორმულით გამოსახულია ერთი და იმავე ნაერთის კონფიგურაცია. ამ ფორმულების იგივეობა იმითაა გამოწვეული, რომ ღვინომჟავას მოლეკულაში ქირალობის ორივე ცენტრთან ერთნაირი ჩამნაცვლებლება დაკავშირებული. ეს კი, თავის მხრივ, იწვევს სიმეტრიის სიბრტყის გაჩენას C-2 და C-3 ნახშირბადატომებს შორის. ე.ი. მეზოღვინომჟავას მოლეკულა აქირალურია. ამრიგად, ქირალობის ცენტრების არსებობა მოლეკულაში ჯერ კიდევ არ მითითებს მოლეკულის ქირალობაზე. III და IV ფორმულების იგივეობა იწვევს მათი რაციმატის არარსებობას. აქედან გამომდინარე, ღვინომჟავა ექვსის ნაცვლად შეიძლება იყოს მხოლოდ ოთხი ფორმით. მარჯვნივ მბრუნებული ღვინომჟავა და მეზოღვინომჟავა, ისევე როგორც მარცხნივ მბრუნებული ღვინომჟავა და მეზოღვინომჟავა, ერთმანეთის ო-დიასტერეომერებია.

ღვინომჟავას მარილებს ტარტრატებს უწოდებენ.

სალიცილმჟავას (ო- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) გააჩნია ანტირევმატული, ანთისოკოვანი და სიცხის დამწვევი თვისებები, მაგრამ, როგორც ძლიერი მჟავა, იწვევს საჭმლის მომწელებელი ტრაქტის გაღიზიანებას, რის გამოც იყენებენ მხოლოდ მალამოების სახით. შინაგანი მიღებისათვის კი ხმარობენ მის მარილებსა და ეთერებს, რომელთა სინთეზი ხორციელდება სალიცილმჟავაზე შესაბამისი რეაგენტების მოქმედებით.

ფენილსალიცილატის (სალოლი - ო- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$) გარდა ყველა ნაერთისათვის დამახასიათებელია ანალგეზიური (ტკივილგამაყუჩებელი), სიცხის დამწვევი და ანოქსიის საწინააღმდეგო თვისებები. ამასთან, მეთილსალიცილატი - ო- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$, ძირითადად, მალამოების სახით გამოიყენება, ხოლო სალოლი კი ნაწლავების დაავადების დროს (კოლიტი, ენტეროკოლიტი) სადეზინფექციო საშუალებებაა. აღსანიშნავია, რომ კუჭის მჟავა არეში იგი არ ჰიდროლიზდება, ნაწლავებში კი, სადაც ტუტე არეა, ფენილსალიცილატი იშლება სალიცილმჟავად და ფენოლად, რომელიც თრგუნავს ნაწლავების მიკროფლორას.

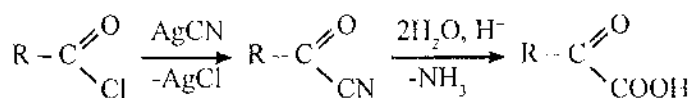
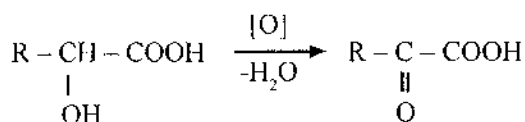
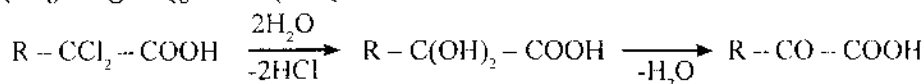
ჰიდროლიზის პროდუქტების ნაწილი თირკმლების მიერ გამოიყოფა ორგანიზმიდან, რის გამოც სალოლი სამარდე გზების დეზინფიცირებასაც ასდენს და იყენებენ, აგრეთვე, ცისტიტის - შარდის ბუშტის ანთების დროს.

გასული საუკუნის 70-იან წლებში დადგინდა, რომ აცეტილსალიცილმჟავას (ასპირინი - ო- $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) რომელიც დიდი ხნის განმავლობაში გამოიყენებოდა ანთების საწინააღმდეგო, სიცხის დამწვევ საშუალებად, გააჩნია ანტიაგრეგაციული და ანთიტრომბოზული აქტივობა, რაც დაკავშირებულია თრომბოციტების აგრეგაციის (შეწყების) ინჰიბირების უნართან. ამის გამო ამ პრეპარატის სპეციალური ფორმა - თრომბოასპირინი უკანასკნელ წლებში ფართოდ გამოიყენება ინფარქტებისა და ინსულტების რისკის შესამცირებლად. აცეტილსალიცილმჟავა ძალზე ადვილად ჰიდროლიზდება, რის გამოც ასპირინის შენახვა ტენიან ჰაერში არ შეიძლება.

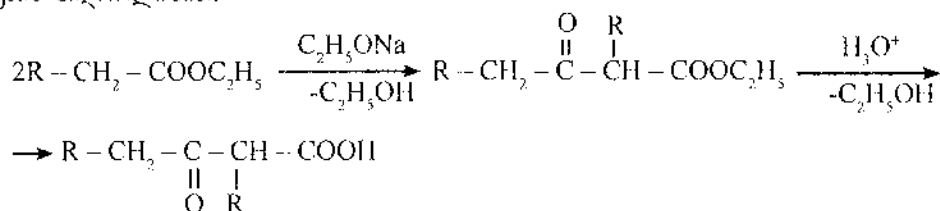
XV თავი. ოქსომჟავები

ოქსომჟავათა მოლეკულები შეიცავს კარბოქსილისა და ალდეჰიდის (ან კეტონურ) ჯგუფებს. ამასთან, ამ უკანასკნელის ბუნებისა და ადგილმდებარეობის მიხედვით არჩევენ α -, β -, γ - და ა.შ. ალდეჰიდ- და კეტომჟავებს.

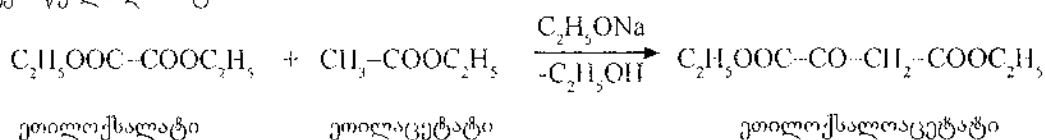
მიღების მეთოდები. α -ოქსომჟავები მიიღება α, α -დიჰალოგენკარბონმჟავების ჰიდროლიზით, ჰიდროქსიმჟავების ჟანგვითა და აცილჰალოგენიდების ციანიდებთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნილი α -ჰიდროქსინიტრილების ჰიდროლიზით:



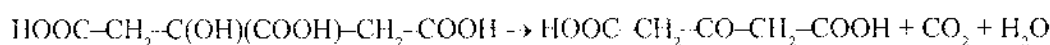
β -ოქსომჟავები მიიღება რთულეთერული კონდენსაციით წარმოქმნილი β -ოქსომჟავების რთული ეთერების ჰიდროლიზით:



რთულეთერულ კონდენსაციას ორი სხვადასხვა რთული ეთერის გამოყენებით ატარებენ იმ შემთხვევაში, როდესაც ერთ-ერთ ეთერს (მაგალითად, ფორმიატებს, ბენზოატებს, ოქსალატებს და ა.შ.) α -მდგომარეობაში არ აქვს წყალბადის ატომი:



ზემოთ მოყვანილი ერთ-ერთი β -ოქსომჟავა – აცეტონდიკარბონმჟავა წარმოიქმნება ოლეუმით ლიმონმჟავას დეჰიდრატაციითა და დეკარბონილირებით დაბალ ტემპერატურაზე:



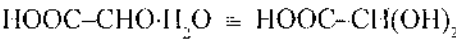
γ - და δ -ოქსომჟავები მიიღება შესაბამისი ჰიდროქსიმჟავების დაჟანგვით.

ფიზიკური და ქიმიური თვისებები. ოქსომჟავები უფრო, წყალში ხსნადი ნივთიერებებია. მათთვის დამახასიათებელია როგორც კარბონმჟავების, ისე ალდეჰიდებისა და კეტონებისათვის დამახასიათებელი თვისებები. მაგალითად, ოქსომჟავები წარმოქმნიან მარილებს, რთულ ეთერებს, ამიდებს, აცილჰალოგენიდებს, ოქსიმებს, ჰიდრაზონებს, ჰიდროქსინიტრილებს და ა.შ. ამასთანავე, ალდეჰიდმჟავები იჟანგება შესაბამის ორფუძიან კარბონმჟავებად (მაგალითად, გლიოქსილმჟავას ჟანგვის პროდუქტი მჟაუნმჟავაა).

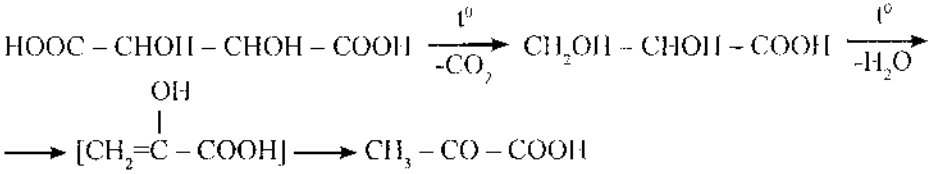
აღსანიშნავია, რომ ფუნქციური ჯგუფების დაახლოებასთან ერთად როგორც კარბონილის, ისე კარბოქსილის ჯგუფის ნახშირბადატომის ელექტროფილურობა და, შესაბამისად, მათი ნუკლეოფილური შეტევა ადვილდება; კარბოქსილის ჯგუფიდან ოქსო-ჯგუფის დაშორების ზრდასთან ერთად კი, ამ უკანასკნელის $-I$ -ეფექტის გამო, ოქსომჟავების მჟაურე თვისებები თანდათანობით კლებულობს.

ალდეჰიდმჟავების ჰომოლოგიური რიგი იწყება გლიოქსილმჟავით (ოქსოეთანმჟავა) $HOOC - CHO$. იგი ერთადერთი ალდეჰიდმჟავაა, რომელშიც ოქსოჯგუფი α -მდგომარეობაშია. ჰომოლოგიური რიგის შემდეგი წევრი – ფორმილმარმჟავა $HOOC - CH_2 - CHO$ (3 ოქსოპროპანმჟავა) თავისუფალი სახით არ არის ცნობილი. გლიოქსილმჟავა გვხვდება მკვახე ხილში, რომელშიც აბრკოლებს ცილების დაშლას. ხილის დამწიფებასთან ერთად მისი რაოდენობა თანდათან მცირდება.

კარბონილისა და კარბოქსილის ჯგუფების უარყოფითი ინდუქციური ეფექტებითაა განპირობებული α-ოქსომჟავების რეაქციისუნარიანობის ზრდა. ისინი უფრო ძლიერი მჟავები არიან, ვიდრე შესაბამისი α-ჰიდროქსიმჟავები. გლიოქსილმჟავაში, კარბოქსილის ჯგუფის ელექტრონაქცეპტორული თვისებების გამო, მეზობელ ნახშირბადატომზე იქმნება ელექტრონული სიმკვრივის მნიშვნელოვანი დეფიციტი, რის შედეგადაც ორი ჰიდროქსილის ჯგუფი ერთ ნახშირბადის ატომს საკმაოდ მტკიცედ უკავშირდება და აღნიშნული მჟავა, ჩვეულებრივ, ჰიდრატის სახით არსებობს:

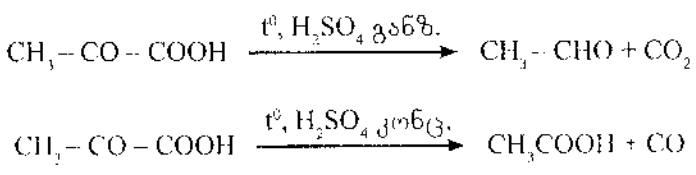


კეტომჟავების უმარტივესი წარმომადგენელია პიროფურძენმჟავა $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ (2-ოქსოპროპან-მჟავა), რომელიც პირველად მიღებულ იქნა ყურძენმჟავას პიროლიზის შედეგად (ამაზე მიგვითითებს სახელწოდებაც):

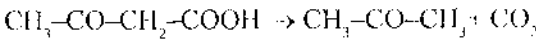


იგი უფრო, ძმარმჟავას სუნის მქონე სითხეა. ამ მჟავას ძალზე დიდი მნიშვნელობა აქვს. იგი შუალედური პროდუქტის სახით მონაწილეობს ლებულობს ორგანიზმში მიმდინარე მრავალ ბიოქიმიურ პროცესში. პიროფურძენმჟავას მარილებს პირუეატები ეწოდება.

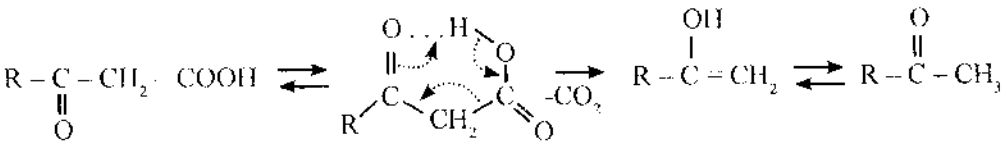
პიროფურძენმჟავა ძმარმჟავაზე გაცილებით უფრო ძლიერი მჟავაა (აქაც ვლინდება კარბონილის ჯგუფის გავლენა კარბოქსილის წყალბადატომის ძვრადობაზე), გააჩნია კეტონებისა და კარბონმჟავების ყველა დამახასიათებელი თვისება. განზავებულ გოგირდმჟავასთან გაცხელებისას პიროფურძენმჟავა განიცდის დეკარბოქსილირებას (ორგანიზმში ეს პროცესი მიმდინარეობს შესაბამისი ფერმენტების - დეკარბოქსილაზების მოქმედებით), კონცენტრირებული გოგირდმჟავას თანაობისას კი მიმდინარეობს დეკარბონილირების რეაქცია:



კეტომჟავების მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია აცეტომჟავა $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOH}$ (3-ოქსო-ბუტანმჟავა). იგი ბლახტი სითხეა, ოთახის ტემპერატურაზე თანდათანობით იშლება ნახშირბადის დიოქსიდის გამოყოფით (ეს პროცესი შეთბობისას გაცილებით უფრო სწრაფად მიმდინარეობს):



საერთოდ, დეკარბოქსილირება β-ოქსომჟავებისათვის დამახასიათებელი თვისებაა. ვარაუდობენ, რომ β-ოქსომჟავების დეკარბოქსილირებას ხელს უწყობს შიგამოლეკულური წყალბადური ბმის წარმოქმნა:

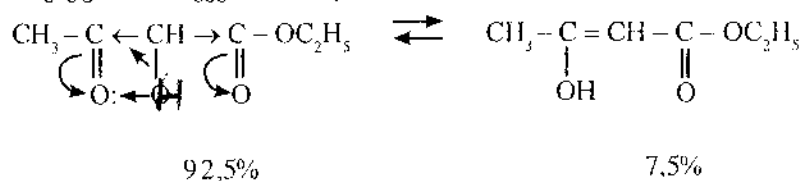


აცეტომჟავა ორგანიზმში წარმოიქმნება უმაღლესი ცხიძოვანი მჟავების მეტაბოლიზმის შედეგად. იგი განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით გროვდება დიაბეტური კომის დროს (ე.წ. „კეტონური სხეულები“). აცეტომჟავას მარილები აცეტოაცეტატების სახელწოდებითაა ცნობილი.

აცეტომჟავა ეთილეთერი - აცეტომჟავათერი სასიამოვნო სუნის მქონე უფრო სითხეა. ის ფაქტი, რომ მისი ჰიდროლიზითა და შემდგომი დეკარბოქსილირებით აცეტონი წარმოიქმნება, მოწმობს ამ ეთერში კეტონური ჯგუფის არსებობას. ამაზე მიუთითებს, აგრეთვე, რეაქცია ციანწყალბადმჟავასთან და ნატრიუმის ჰიდროსულფიტთან. მეორე მხრივ, აცეტომჟავათერი რეაგირებს ნატრიუმთან (სპირტების მსგავსად), ხოლო რკინა (III)-ის ქლორიდის ხსნართან წარმოქმნის დამახასიათებელ იისფერ შეფერვას (ენოლური დაჯგუფების შემცველი ნაერთების ანალიზურად). ეს ფაქტები მეტყველებს იმაზე, რომ აცეტომჟავათერი არსებობს ორი ფორმით. იზომერიის ამ ტიპს ეწოდება ტაუტომერია, ხოლო თვით იზომერებს, რომლებიც იმყოფებიან მოძრავი წონასწორობის მდგომარეობაში - ტაუტომერები.

ტაუტომერია წონასწორული დინამიკური იზომერიაა, რომლის არსი მდგომარეობს რომელიმე მოძრავი ჯგუფის გადატანითა და ელექტრონული სიმკვრივის შესაბამისი გადანაწილებით იზომერთა ურთიერთგარდაქმნაში.

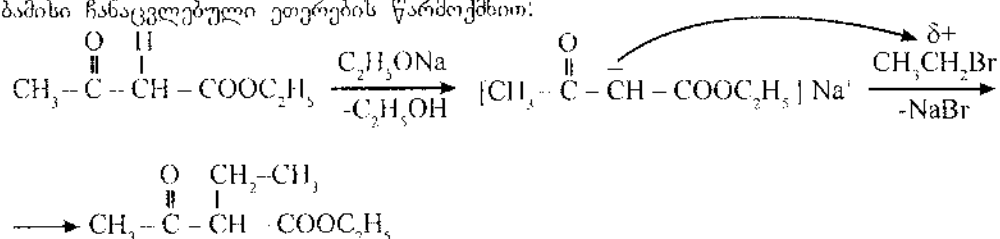
განხილულ შემთხვევაში კეტონურ და ენოლურ ფორმებს შორის ხდება პროტონის გადატანა. ამიტომ ასეთ წონასწორულ იზომერიას უწოდებენ პროტოტროპულ კეტო-ენოლურ ტაუტომერიას. აღნიშნული მოვლენის მიზეზია ორ ელექტრონაქცეპტორულ კარბონილის ჯგუფს შორის მოთავსებული მეთილენის ჯგუფის CH-მჟავურობის მკვეთრი ზრდა:



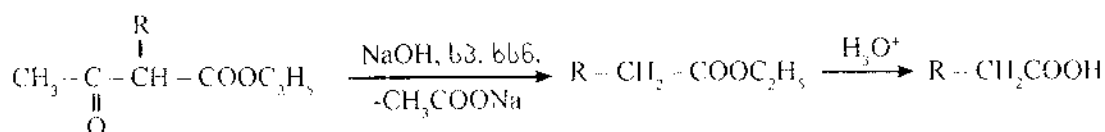
უნდა აღინიშნოს, რომ ენოლური ფორმა დამახასიათებელია პიროწყურძენმჟავასთვისაც, რაზეც მოწმობს ორგანიზმში მისი ფოსფორმჟავათერის, ფოსფოენოლპიროწყურძენმჟავას ანიონის – ფოსფოენოლპიროწყავტის წარმოქმნა გლიკოლიზის პროცესში.

ენოლური ფორმა თერმოდინამიკურად ნაკლებხელსაყრელია, ვიდრე კეტონური ფორმა, მაგრამ ამ ფორმათა ენერგიებს შორის სხვაობა კომპენსირდება მოლეკულაში შეუღლებული სისტემისა და შიგამოლეკულური წყალბადური ბმების წარმოქმნით. ამასთან, რაც უფრო მეტია შეუღლებული სისტემის სიგრძე, მით უფრო მდგრადია ენოლური ფორმა.

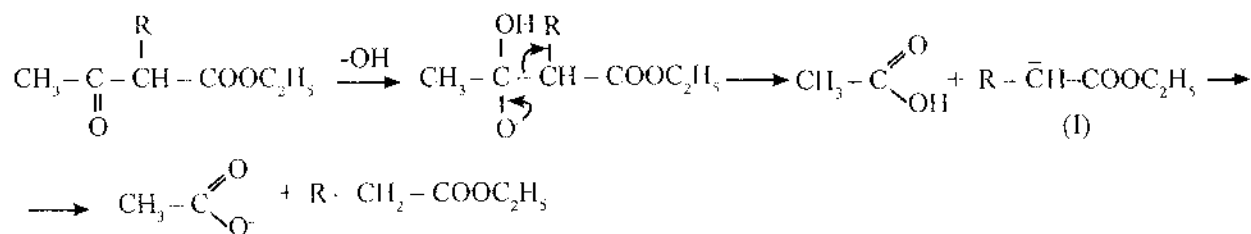
ენოლური ფორმის ჰიდროქსილის წყალბადატომი ჩანაცვლდება ნატრიუმით, ხოლო მიღებული ნატრიუმაცეტოძმარმჟავათერი აღვილად რეაგირებს ჰალოგენალკანებთან ან ალკილსულფატებთან შესაბამისი ჩანაცვლებული ეთერების წარმოქმნით:



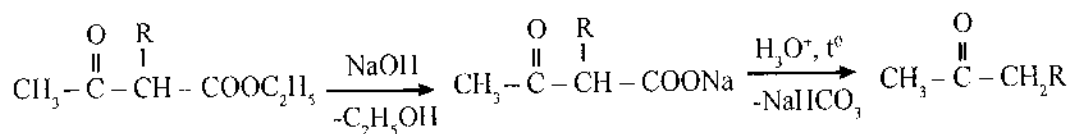
აცეტოძმარმჟავათერზე და მის ალკილნაწარმებზე ტუტის კონცენტრირებული სპირტსხნარის მოქმედებით ხდება ე.წ. მჟავური დაშლა და ჩანაცვლებული ძმარმჟავების რთული ეთერები წარმოიქმნება. წარმოქმნილი რთული ეთერის ჰიდროლიზს ახორციელებენ მჟავა არეში:



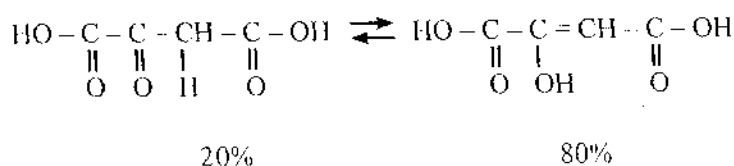
რეაქციის დასწყისში ხდება ჰიდროქსიდ-იონის ნუკლეოფილური მიერთება, ხოლო შემდეგ – ჩანაცვლებული რთული ეთერის კარბანიონის (I) ჩამოშორება ძმარმჟავას წარმოქმნით. ბოლო სტადიაზე კი ხორციელდება პროტონის სწრაფი გადატანა შედარებით ძლიერი მჟავადან (ძმარმჟავა) ძლიერ ფუძეზე (კარბანიონი):



ჩანაცვლებულ აცეტოძმარმჟავათერებზე ტუტის წყალხნარის მოქმედებითა და სარეაქციო ნარევის შემდგომი შემჟავებით ხდება ე.წ. კეტონური დაშლა (ამ რეაქციის ერთ-ერთი ეტაპი დეკარბოქსილირებაა):



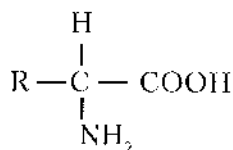
ორფუძიანი კეტომჟავებიდან კრების ციკლში მონაწილეობს მჟაუნძმარმჟავა (2-ოქსოპუტანდიმჟავა) $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ და α -კეტოგლუტარმჟავა (2-ოქსოპენტანდიმჟავა) $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. პირველი მათგანი ორგანიზმში მიიღება ვაშლმჟავადან და, თავის მხრივ, გარდაიქმნება ლიმონმჟავად, ხოლო მეორე — გლუტამინმჟავას წინამორბედი. მჟაუნძმარმჟავას, აცეტოძმარმჟავაეტერის მსგავსად, ახასიათებს კეტო-ენოლური ტაუტომერია. ამასთან, შეუდლებული სისტემის სიგრძის მატების გამო ენოლური ფორმა ამ შემთხვევაში გაცილებით უფრო სტაბილურია, ვიდრე კეტონური:



მჟაუნძმარმჟავასა და α -კეტოგლუტარმჟავას მარილები, შესაბამისად, ოქსალოცეტატებისა და α -კეტო-გლუტარატების სახელწოდებითაა ცნობილი.

XVI ტაველი. ანონიმური

ამინომჟავეების კლასიფიკაცია და სტრუქტურული ფორმები. ამინომჟავეები ჰეტეროფუნქციური ნაერთებია, რომელთა მოლეკულები ერთდროულად შეიცავს კარბოქსილის ჯგუფსა და ამინოჯგუფს. ბუნებაში დაახლოებით 300 ამინომჟავეა ცნობილი, რომელთაგან ზოგი მხოლოდ ერთ რომელიმე ორგანიზმში გვხვდება. ამინომჟავეები ან პროტოპლაზმაში გახსნილი ცალკეული მოლეკულების სახით არსებობს, ან ერთმანეთთან კოვალენტური ბმებითაა დაკავშირებული პეპტიდებისა და ცილების შედგენილობაში. აღნიშნულ ბიოპოლიმერებში გვხვდება მხოლოდ α-ამინომჟავეები (მათ მოლეკულაში ორივე ფუნქციური ჯგუფი ერთ ნახშირბადატომთანაა დაკავშირებული), რომელთა ფორმულა ზოგადი სახით ასე გამოისახება:



ა-ამინომჟავების კლასიფიკაციის რამდენიმე ვარიანტი არსებობს:რადიკალის ბუნების მიხედვით მათ ყოფენ ალფაატურ,არომატულ და ჰეტეროციკლურ ამინომჟავებად; მუხტის მიხედვით კი განასხვავებენ ნეიტრალურ (მონოამინომონოკარბონმჟავები), ფუძე (დიამინომონოკარბონმჟავები) და მჟავა (მონოამინოდიკარბონმჟავები) ამინომჟავებს.

ამინომჟავების თანამედროვე კლასიფიკაცია დაფუძნებულია რადიკალის პოლარობაზე, ანუ წყალთან მის ურთიერთქმედების უნარზე. ამ კრიტერიუმით არჩევენ 1) არაპოლარულ (ჰიდროფობურ); 2) პოლარულ (ჰიდროფილურ) უმუხტო; 3) უარყოფითი მუხტის მქონე და 4) დადებითი მუხტის მქონე ამინომჟავებს. უნდა აღინიშნოს, რომ მუხტი ისაზღვრება pH-ის ფიზიოლოგიური მნიშვნელობის დროს.

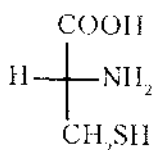
ჩვეულებრივ, α-ამინომჟავებს ასახელებენ როგორც შესაბამის კარბონმჟავათა ნაწარმებს, თუმცა უფრო გავრცელებულია ტრიალიური სახელწოდებები, რომლებიც, ხშირ შემთხვევაში, ამ ამინომჟავათა აღმოჩენის წყაროსთანაა დაკავშირებული. მაგალითად, ტიროზინი პირველად გამოყოფილი იქნა ყველიდან (ბერძ. τυρος — ყველი), ცისტინი — შარდის ბუშტში აღმოჩენილი კენჭებიდან (ბერძ. kystis — შარდის ბუშტი) და ა.შ.

ბუნებაში არსებული მრავალი ამინომჟავადან მხოლოდ 20 (ცხრილში 16.1. მოცემულია ამ ამინომჟავათა ფორმულები, სახელწოდებები და მიღებული შემოკლებები, მათ შორის ბიოქიმიაში იშვიათად გამოყენებული ერთასობიანი სიმბოლოებიც) გამოიყენება ორგანიზმის მიერ ცილების ბიოსინთეზში. მათ პროტეინგენურ ამინომჟავებს უწოდებენ. აღსანიშნავია, რომ ერთ-ერთი მათგანი (პროლინი) იმინომჟავაა.

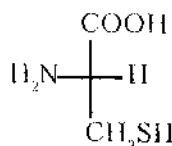
ზოგიერთ ცილაში გვხვდება ე.წ. მოდიფიცირებული ამინომჟავებიც. ჩვეულებრივ, ქიმიური მოდიფიცირება ხდება ხაწყისი ამინომჟავას ცილის მოლეკულაში ჩართვის შემდეგ. დღეისათვის იდენტიფიცირებულია 140-მდე ასეთი ამინომჟავა, რომელთაგან რამდენიმე მათგანის ფორმულა მოყვანილია ცხრ. 16.1-ის ქვემოთ.

ყველა ზემოაღნიშნული ამინომჟავა, გლიცინის გარდა, ოპტიკურად აქტიურია, რადგანაც შეიცავს ერთ (ამინომჟავათა უმრავლესობა) ან ორ (იზოლეიცინი, თრეონინი) ქირალურ ნახშირბადატომს.

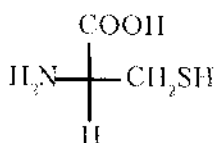
ქირაულობის ერთი ცენტრის მქონე ერთ-ერთი ბუნებრივი ა-ამინომჟავა ცისტეინი (2-ამინო-3-მერკაპტოპროპანმჟავა). იგი არსებობს ორი ენატიომერისა და მთი რაციტამის სახით:



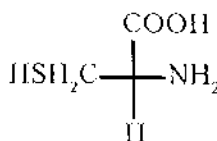
D-ვინსტონი



1.-Հոսեփորն

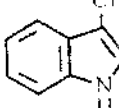


(2S)-2-ამინო-3-მერკაპტოპროპანმჟავა
(შეესაბამება D-ფორმას)

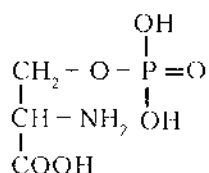


(2R)-2-ამინო-3-მერკაპტოპროპანმჟავა
(მეცხადამება 1.-ფორმას)

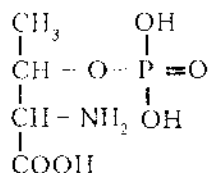
ცხრილი 16.1. ცილების შემადგენლობაში შემავალი ამინომჟავები

სახელწოდება	პირობითი აღნიშვნები		ფორმულა	pI
	სამასლოიანი	ერთასლოიანი		
1	2	3	4	5
არაპოლარული (ჰიდროფობური) ამინომჟავები				
ალანინი	Ala	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6,02
ვალინი	Val	V	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,97
ლეიცინი	Leu	L	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,97
იზოლეიცინი	Ile	I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{ NH}_2 \end{array}$	6,02
მეთიონინი	Met	M	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{S}-\text{CH}_3 \text{ NH}_2 \end{array}$	5,75
პროლინი	Pro	P	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH} \end{array}$	6,10
ფენილალანინი	Phe	F	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,98
ტრიპტოფანი	Trp	W	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 	5,88
პოლარული (ჰიდროფილური) უმუხტო ამინომჟავები				
გლიცინი	Gly	G	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5,97
სერინი	Ser	S	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \text{ NH}_2 \end{array}$	5,68
თრეონინი	Thr	T	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \text{ NH}_2 \end{array}$	6,53

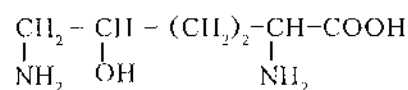
1	2	3	4	5
ცისტეინი	Cys	C	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5,02
ტიროზინი	Tyr	Y	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	5,65
ასპარაგინი	Asn	N	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5,41
გლუტამინი	Gln	Q	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5,65
უარყოფითად დამუხტული (მჟავა) ამინომჟავები				
ასპარაგინმჟავა	Asp	D	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2,97
გლუტამინმჟავა	Glu	E	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	3,22
დადებითად დამუხტული (ფუძე) ამინომჟავები				
ლიზინი	Lys	K	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	9,74
არგინინი	Arg	R	$\begin{array}{c} \text{HN}=\text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	10,76
ჰისტიდინი	His	H	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2	7,58



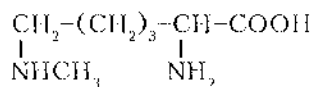
ფოსფოსერინი



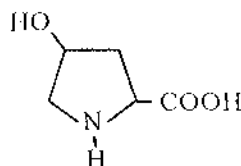
ფოსფოთერონინი



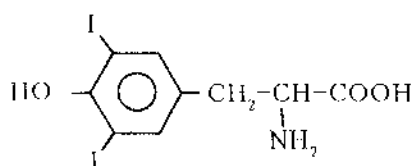
ჰიდროქსილიზინი



ε-N-მეთილლიზინი

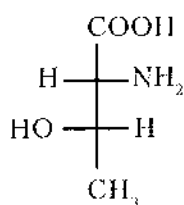


ჰიდროქსიპროლინი

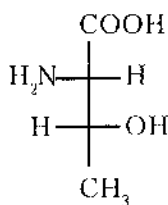


3,5-დიიოდტიროზინი

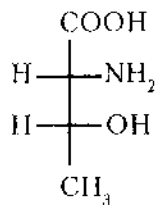
ქირალობის ორ ცენტრს შეიცავს ამინომჟავა თრეონინი. იგი არსებობს ორი წყვილი ენანტიომერისა და ორი რაციმატის სახით (სულ 6 ფორმა):



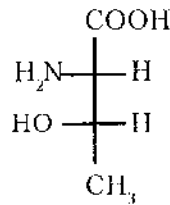
D-თრეონინი



L-თრეონინი



D-ალთრეონინი



L-ალთრეონინი

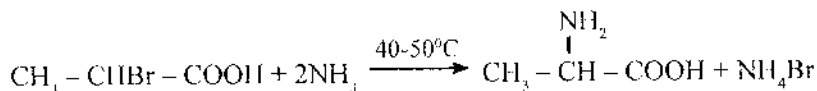
ამინოჟგუფის მდებარეობიდან გამომდინარე, I და III ენანტიომერი მიეკუთვნება D-რიგს, ხოლო II და IV – L-რიგს. ცილების შედგენილობაში გვხვდება L-თრეონინი, რომლის მოლეკულაში α-ნახშირბადატომი S-კონფიგურაციისა, ხოლო β-ნახშირბადატომი – R-კონფიგურაციის (პროტეინგენური L-სხოლეციტინის მოლეკულაში ორივე ქირალური ნახშირბადატომი S-კონფიგურაციისა). D- და L-თრეონინის ორი სხვა დიასტერეოიზომერის (C-3-ის მიმართ) სახელწოდებას პრეფიქსად ემატება ალო- (ბერძნ. allos – სხვა).

სტერეოქიმიური ნომენკლატურის R,S-სისტემით ზემოთ მოყვანილ სტერეოიზომერთა სახელწოდებებია: D-თრეონინი – (2R,3S)-2-ამინო-3-ჰიდროქსიბუტანამჟავა, L-თრეონინი – (2S,3R)-2-ამინო-3-ჰიდროქსიბუტანამჟავა, D-ალთრეონინი – (2R,3R)-2-ამინო-3-ჰიდროქსიბუტანამჟავა, L-ალთრეონინი – (2S,3S)-2-ამინო-3-ჰიდროქსიბუტანამჟავა.

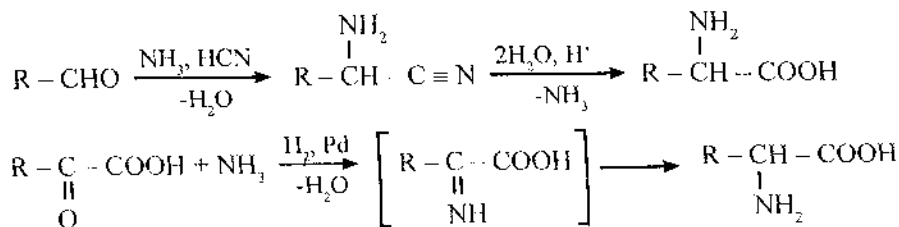
აღსანიშნავია, რომ ცილის შედგენილობაში მხოლოდ L-ამინომჟავათა ნაშთებია. ამ ამინომჟავებიდან ზოგი მარჯვენამბრუნავია (Ala, Ile, Glu და სხვ.), ზოგი კი – მარცხნივმბრუნავი (Ser, Phe, Trp და სხვ.). ჯერ-ჯერობით არაა მონაცემები ცილის მოლეკულებში D-ამინომჟავათა ნაშთების არსებობის შესახებ, თუმცა, ისინი როგორც თავისუფალი, ისე სხვა სტრუქტურული კომპონენტების სახით გამოყოფილია სხვადასხვა ობიექტიდან, მათ შორის ადამიანის ორგანიზმიდანაც.

D- და L-ენანტიომერების ურთიერთგარდაქმნას რაციმირება ეწოდება. $D \rightleftharpoons L$ გარდაქმნა ერთ-ერთი მეტაბოლური გზაა ცოცხალ ორგანიზმებში. ამასთან, ამ პროცესის წონასწორობა ძლიერ არის გადაზრილი L-ფორმის წარმოქმნის მიმართულებით. როდესაც ცოცხალი ორგანიზმის სიკვდილის შემდეგ მეტაბოლური პროცესები წყდება, $D \rightleftharpoons L$ გარდაქმნა ძალზე მცირე სიჩქარით ინერციით გრძელდება, რასაც თითოეული ამინომჟავასათვის D- და L-ენანტიომერების გარკვეულ თანაფარდობასთან მივყავართ, ასეთი არამეტაბოლური წონასწორობის დამყარებასათვის ათეული ათასობით წელიწადია საჭირო. არქეოლოგიური ნიმუშის გეოლოგიური ასაკის განსაზღვრის ერთ-ერთი მეთოდი სწორედ გაქცავებულ ძელებში ასპარაგინმჟავას D,L-ენანტიომერებს შორის თანაფარდობის გაზომვაზეა დამყარებული.

მიღების მეთოდები. α-ჰალოგენმჟავებთან ჭარბი ამიაკის ურთიერთქმედება ალიფატური ამინომჟავების მიღების საერთო მეთოდია:



α-ამინომჟავების მიღება შეიძლება ამიაკთან და ციანწყალბადმჟავასთან (პრაქტიკულად, ნატრიუმის ან კალიუმის ციანიდისა და ამონიუმის ქლორიდის ნარევიან) ალდეჰიდების ურთიერთქმედებით წარმოქმნილი α-ამინონიტრილების ჰიდროლიზით (შტრეკერის სინთეზი) ან α-კეტომჟავათა კატალიზური ჰიდრირებით ამიაკის თანაობისას:

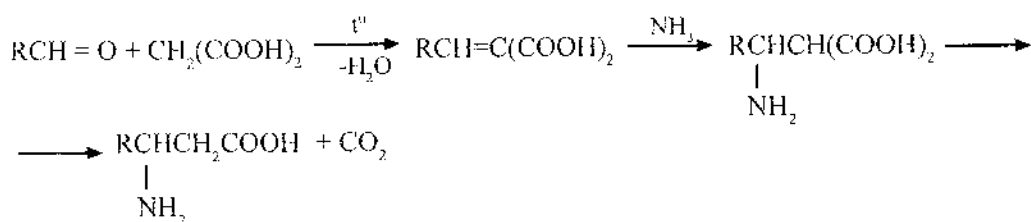


α-ამინომჟავების სინთეზის შედეგად, რომელიც α-ჰალოგენნაცვლებულ კარბონმჟავათა ამონოლიზით ხორციელდება, წარმოიქმნება ამინომჟავათა რაციმული ნარევი (აღინიშნება DL-სიმბოლოთი). მრავალი ცილისა თუ სამკურნალო პრეპარატის სინთეზისათვის საჭირო ცალკეული ენანტიომერების მისაღებად

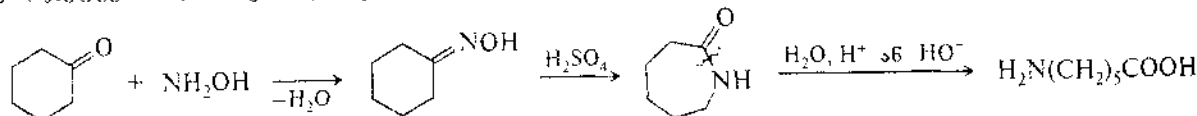
შემუშავებულია რაცემატის ქიმიური დაყოფის ხერხები, თუმცა უპირატესობას ანიჭებენ დაყოფის ფერმენტულ მეთოდს. ამ მეთოდით ენენტიომერების ნარევის ამუშავებენ ძმრის ანჰიდრიდით, ხოლო მიღებულ α -ამინომჟავათა N-აცეტილნაწარმების ნარევის – ცხოველური ორგანიზმიდან გამოყოფილ ფერმენტ აცილაზით, რომელიც აჰიდროლიზებს მხოლოდ L-რიგის ამინომჟავათა ნაწარმებს. თავისუფალი ამინომჟავა მისი აცეტილნაწარმისაგან გამოირჩევა ხსნადობით (პირველი იხსნება როგორც მჟავაში, ისე ტუტეში, ხოლო მეორე – მხოლოდ ტუტეში). L-რიგის α -ამინომჟავას გამოყოფის შემდეგ ატარებენ მჟავურ ჰიდროლიზს და ღებულობენ D-რიგის α -ამინომჟავას.

ცხოველური ორგანიზმებისათვის α -ამინომჟავების ძირითადი წყაროა საკვები ცილები. მრავალი α -ამინომჟავა თვით ამ ორგანიზმში წარმოიქმნება, მაგრამ ცილის ბიოსინთეზისათვის საჭირო ზოგიერთი α -ამინომჟავა ორგანიზმში არ მიიღება და საჭიროა მათი გარედან შეტანა. ისინი შეუცვლელი (ესენციური) ამინომჟავების სახელწოდებით არიან ცნობილნი. ასეთი ამინომჟავებია: ვალინი, ლეიცინი, იზოლეიცინი, ლიზინი, თრეონინი, მეთიონინი, ფენილალანინი და ტრიპტოფანი. ბავშვთა ასაკში მათ ემატება არგინინი და ჰისტიდინი, ზოგიერთი თანდაყოლილი დაავადებების დროს კი შეუცვლელ ამინომჟავათა რიცხვი კიდევ უფრო იზრდება.

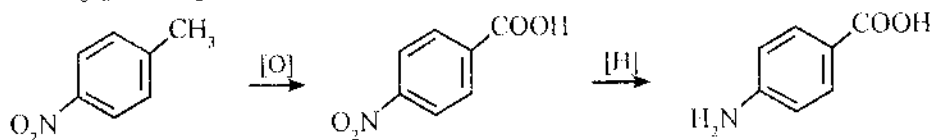
β -ამინომჟავები მიიღება ალდეჰიდების ურთიერთქმედებით მალონმჟავასთან, ამიაკის თანაობისას (როდიონოვის რეაქცია):



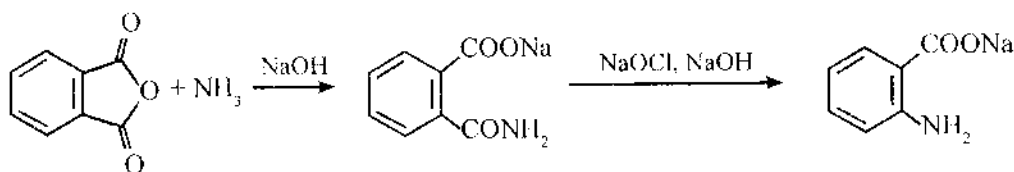
γ -, δ - და ϵ -ამინომჟავების მიღების შედარებით ზოგადი მეთოდია ციკლურ კეტონთა ოქსიმების გადაჯგუფებით წარმოქმნილი შესაბამისი ლაქტამების ჰიდროლიზი:



არომატული ამინომჟავების მისაღებად შესაბამის ნიტრონაერთებს თანგავენ, ხოლო შემდეგ წარმოქმნილ არომატულ კარბონმჟავათა ნიტრონაწარმებს ამინომჟავებად ალდეგენენ:



ო-ამინობენზომჟავას (ანორანილმჟავას) სინთეზისათვის ფთალის ანჰიდრიდის ტუტე ჰიდროლიზით, ამიაკის თანაობისას, ღებულობენ ფთალამინმჟავას, ამ უკანასკნელს კი შლთან ჰოფმანის მიხედვით:



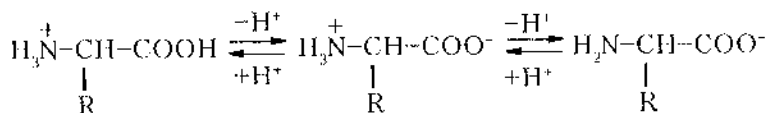
ფიზიკური თვისებები. α -ამინომჟავები წყალში ხსნადი კრისტალური ნივთიერებებია. არაპოლარული გამხსნელებში მათი ხსნადობა გაცილებით უარესია. მრავალ მათგანს ტკბილი გემო აქვს (უმარტივესი ამინომჟავას სახელწოდება – გლიკოკოლი ანუ გლიცინი სწორედ აქედან წარმოიშვა: ბერძნ. *glykys* – ტკბილი).

ქიმიური თვისებები.

ამინომჟავათა მოლეკულები შეიცავს ორ ფუნქციურ ჯგუფს, რომელთაგან ერთი (კარბოქსილი) მჟავა თვისებებით ხასიათდება, ხოლო მეორე (ამინო) – ფუძე თვისებებით. ამრიგად, ისინი ამფოტერული ნაერთები არიან. როგორც კრისტალურ მდგომარეობაში, ისე ნეიტრალურ ხსნარში აღნიშნული ჯგუფები ურთიერთქმედებს ერთმანეთთან მარილის მსგავსი სტრუქტურის – ბიპოლარული იონის ანუ ცვიტერ-იონის (გერმ. *zwitter* – ჰიბრიდი) წარმოქმნით. ამის გამო α -ამინომჟავებს შედარებით მაღალი ლღობის (250°C -ზე

ზევით) ტემპერატურა და არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელებში მცირე ხსნადობა გააჩნია.

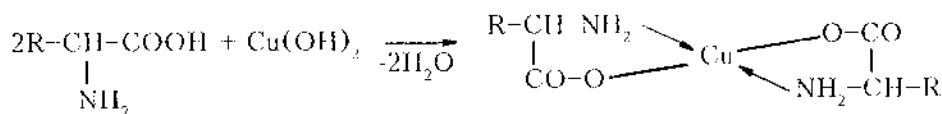
წყალში ხსნადობა მნიშვნელოვანი ფაქტორია ორგანიზმში ამინომჟავების ბიოლოგიური ფუნქციის შესრულებისათვის. ხსნადობასთანაა დაკავშირებული, აგრეთვე, მათი შეწოვა და ტრანსპორტი. წყალხსნარებში α -ამინომჟავები არსებობს ბიპოლარული იონისა და მოლეკულის კათიონური და ანიონური ფორმების წონასწორული ნარევის სახით. წონასწორობის მდგომარეობა დამოკიდებულია ხსნარის pH-ზე:



pH-ის იმ მნიშვნელობას, რომლის დროსაც ბიპოლარული იონის კონცენტრაცია მაქსიმალურია, ხოლო α -ამინომჟავას კათიონური და ანიონური ფორმების მინიმალური კონცენტრაციები ერთმანეთის ტოლია, იზოელექტრული წერტილი ეწოდება. ამ წერტილში ამინომჟავას მოლეკულის ჯამური მუხტი ნულის ტოლია.

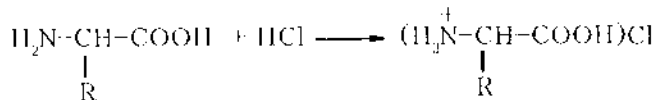
ამინომჟავები, როგორც ჰეტეროფუნქციური ნაერთები, ამჟღავნებს კარბოქსილისა და ამინოჯგუფებისათვის დამახასიათებელ თვისებებს. ამასთანავე, ისინი შეიძლება რეაქციაში შევიდნენ რადაკალებში არსებული ფუნქციური ჯგუფების ხარჯზეც.

α -ამინომჟავები ფუძეებთან წარმოქმნის მარილებს. ამასთან, მარილებს მძიმე ლითონებთან შეიძლება ჰქონდეს კომპლექსური ხასიათი. მაგალითად, ახლადდამზადებულ სპილენძ(II)-ის ჰიდროქსიდთან ყველა α -ამინომჟავა წარმოქმნის ლურჯი ფერის სპილენძ(II)-ის ხელატურ მარილებს:

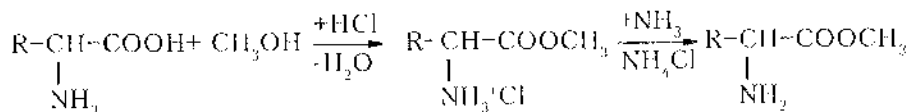


β -ამინომჟავები წარმოქმნის ანალოგიურ, მაგრამ შედარებით ლაბილურ კომპლექსებს; γ -, δ - და ა.შ. ამინომჟავების შემთხვევაში კი აღნიშნული ნაერთები არ მიიღება.

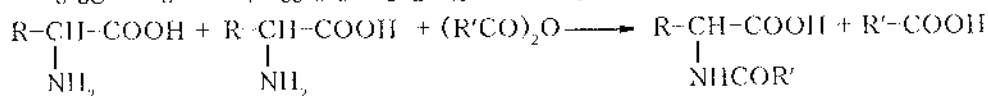
α -ამინომჟავები წარმოქმნის მარილებს არაორგანულ მჟავებთან რეაგირებისას:



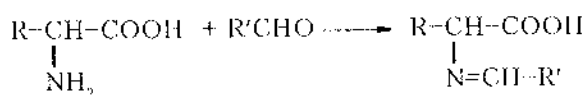
ქლორწყალბადის თანაობისას α -ამინომჟავების სპირტებით ეთერიფიცირების შედეგად მიიღება როული ეთერები:



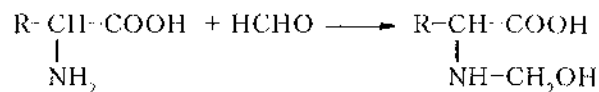
მჟავათა ანჰიდრიდების ან ჰალოგენანჰიდრიდების მოქმედებით α -ამინომჟავათა ამინოჯგუფები ადვილად აცილირდება. წარმოქმნილი N-აცილირების პროდუქტების ჰიდროლიზი ადვილად მიმდინარეობს, რის გამოც აცილირების რეაქციას ფართოდ იყენებენ პეპტიდების სინთეზის დროს ამინოჯგუფის დაცვისათვის:



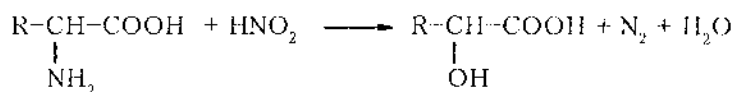
α -ამინომჟავების ურთიერთქმედებით აღდგომიდან მიიღება ჩანაცვლებული იმინები (შიფის ფუძეები):



პრაქტიკული გამოყენება აქვს რეაქციას ფორმალდეჰიდთან, რომელიც საფუძვლად უდევს α -ამინომჟავათა რაოდენობრივი განსაზღვრის ე.წ. ფორმოლური გატიტრის (სიორენსენის) მეთოდს. ამინომჟავების ამჟოტერული ხასიათის გამო უშუალოდ ტუტით გატიტვრა ანალიზური მიზნებისათვის არ გამოიყენება. ფორმალდეჰიდთან რეაქციის დროს წარმოიქმნება მდგრადი N-მეთილოლური ნაწარმი — ბლოკირდება ამინოჯგუფი და მხოლოდ ამის შემდეგ ხორციელდება კარბოქსილის ჯგუფის გატიტვრა ტუტით:

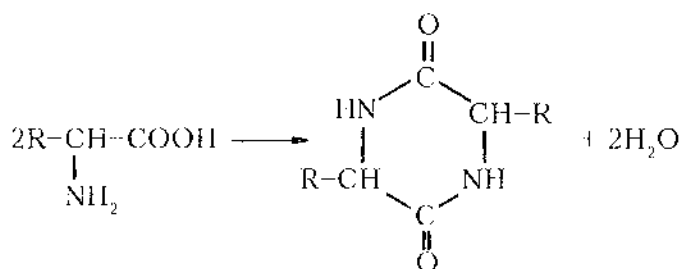


α -ამინომჟავებზე აზოტოვანშეავას მოქმედებით აზორცილებენ დეზამინირების პროცესს. რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება α -ჰიდროქსიმჟავები, ხოლო გამოყოფილი აზოტის მოცულობის მიხედვით მსჯელობენ რეაქციაში შესული ამინომჟავას რაოდენობაზე (ვან-სლაიკის მეთოდი):

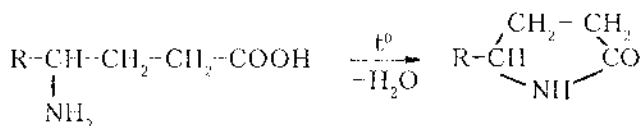
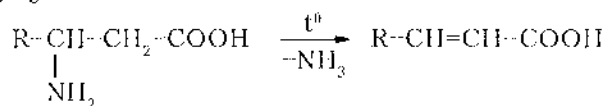


ახალი ეფექტური ანალიზის მეთოდების აღმოჩენის გამო სიორენსენისა და ვან-სლაიკის მეთოდებს ამჟამად მხოლოდ ისტორიული მნიშვნელობა აქვს.

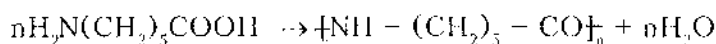
α -ამინომჟავები გაზურებისას წარმოქმნის ექვსწვერიან ციკლურ დიამიდებს – დიკეტოპიპერაზინებს:



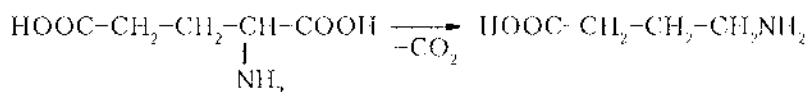
ამ რეაქციით α -ამინომჟავებს განასხვავებენ სხვა ამინომჟავებისაგან, რადგან β -ამინომჟავების გაზურებით მიიღება უჯერი კარბონმჟავები, ხოლო γ -, δ - და ა.შ. ამინომჟავების გაზურებისას კი – შიგამოლეკულური ციკლური ამიდები, ლაქტამები:



ε -ამინომჟავებისა და კარბოქსილის ჯგუფიდან კიდევ უფრო დაშორებული ამინოჯგუფის შემცველი სხვა ამინომჟავების მიერ წარმოქმნილი ციკლები შედარებით ლაბილურებია, რის გამოც აღნიშნულ ამინომჟავათა გაზურებისას ხაზოვანი პოლიამიდები წარმოიქმნება:

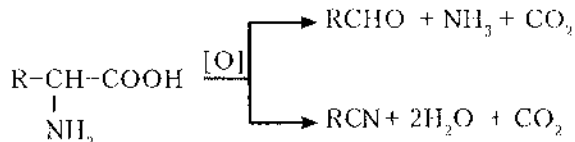


ბარიუმის ჰიდროქსიდის თანაობისას α -ამინომჟავები გაზურებით ძალზე ადვილად დეკარბოქსილირდება, რაც გამოწვეულია აღნიშნულ ნაერთში ნახშირბადის ერთსა და იმავე ატომთან ორი ელექტრონაქცეპტორული ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) ჯგუფის არსებობით. მაგალითად, გლუტამინმჟავას დეკარბოქსილირებით მიიღება γ -ამინოვარდამჟავა:

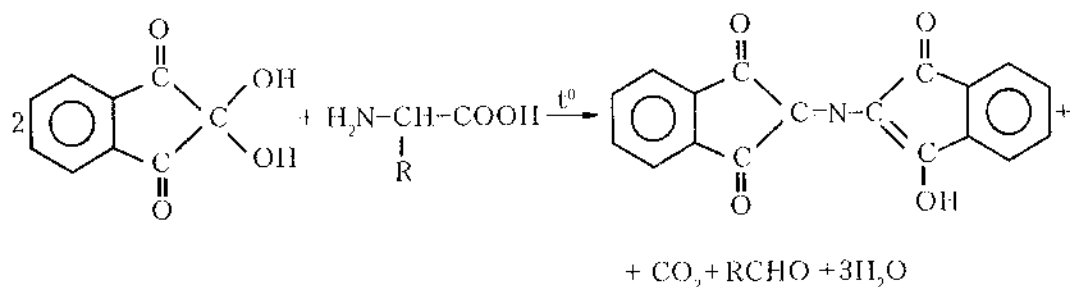


ეს ნივთიერება წარმოადგენს ნეირომედიატორს, ააქტიურებს ენერგეტიკულ პროცესებს თავის ტვინში და აუმჯობესებს ქსოვილოვან სუნთქვას. პრეპარატ ამინალონის სახით იგი მედიცინაში გამოიყენება თავის ტვინის სისხლძარღვოვანი პათოლოგიისა და ნერვულ-ფსიქიკური დაავადებების დროს. ბავშვებში ეს პრეპარატი იხმარება გონებრივი განვითარების ჩამორჩენისას.

ტუტე ლითონთა ჰიპოქლორიტების, წყალბადის პეროქსიდის და სხვა მჟანგავი აგენტების მოქმედებით α -ამინომჟავები გარდაიქმნება ალდეჰიდებად (ზოგჯერ შესაძლებელია ნიტრილების წარმოქმნაც):



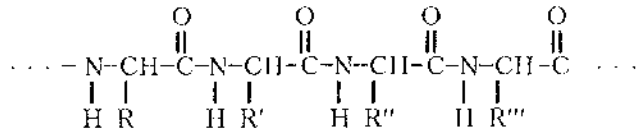
ქრომატოგრაფიულ და სპექტროფოტომეტრიულ ანალიზში ნებისმიერი α -ამინომჟავას აღმოსაჩენად გამოიყენება თვისებითი რეაქცია ნინჰიდრინთან, რომლის დროსაც მიიღება ლურჯი-იისფერი (პროლინის შემთხვევაში – ყვითელი) შეფერილობის პროდუქტი (ე.წ. რუემანის ლურჯი), შთანთქმის მაქსიმუმით 570 ნმ-ზე. რეაქცია მიმდინარეობს $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურაზე და მისი გამარტივებული სქემა ასე გამოისახება:



ზოგიერთი ამინომჟავასათვის დამახასიათებელია სპეციფიკური რეაქციები ცალკეულ რეაგენტებთან. მაგალითად, ტრიპტიფანი პ-დიმეთილამინობენზალდეჰიდთან გოგირდმჟავა არეში წარმოქმნის მოწითალო-იისფერ შეფერვას; ცისტეინს აღმოაჩენენ ტუტე არეში ტყვიის აცეტატთან რეაქციით (წარმოიქმნება შავი ფერის PbS), ხოლო მოლეკულაში არომატული ბირთვის შემცველი α -ამინომჟავების – ტიროზინისა და ტრიპტოფანის არსებობაზე მიგვითითებს ქსანთოპროტეინის რეაქცია (კონცენტრირებული აზოტმჟავა აღნიშნულ ამინომჟავებთან წარმოქმნის ყვითელი ფერის ნიტრონაერთებს).

XVII თავი. პეპტიდები

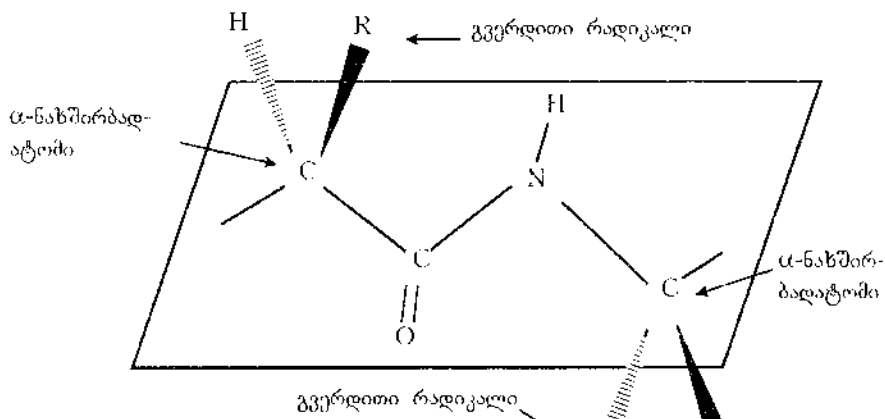
პეპტიდების წამოქმნა დაკავშირებულია α -ამინომჟავების მნიშვნელოვან თვისებასთან — მათი პოლიკონდენსაციის უნართან. როგორც პეპტიდებში, ისე ცილებში, ისინი ერთმანეთს უკავშირდებიან პეპტიდური (ამიდური) ბმებით, რომლებიც წარმოქმნილია ერთი ამინომჟავას კარბოქსილის ჯგუფისა და მეორე ამინომჟავას ამინოჯგუფის ხარჯზე:



პეპტიდური სინთეზის ეს რეაქცია მიმდინარეობს როგორც ცოცხალ ორგანიზმებში (ბიოსინთეზი), ისე ლაბორატორიულ პირობებში (ქიმიური სინთეზი). ამასთან, აღნიშნული პროცესი გაცილებით უფრო რთულად მიდის, ვიდრე α -ამინომჟავების პირდაპირი პოლიკონდენსაცია წყლის გამოყოფით.

პირობითად მიღებულია, რომ პეპტიდის მოლეკულა შეიცავს 50-მდე (შეესაბამება მოლეკულურ მასას ~5000), ხოლო ცილის მოლეკულა — 50-ზე მეტ (მოლეკულური მასა 5000-დან რამდენიმე მილიონამდე) ამინომჟავურ ნაშთს. თუმცა პეპტიდებსა და ცილებს შორის მკვეთრი ზღვრის გავლენა შეუძლებელია. თვლიან, რომ ნაერთები, რომელთა მოლეკულური მასა და მკრომოლეკულების სივრცითი ორგანიზაცია შედარებით დაბალია, პეპტიდებია. თვით პეპტიდებს ყოფენ ოლიგოპეპტიდებად (დი-, ტრი-, ტეტრა- და ა.შ. პეპტიდები, რომელთა მოლეკულები შეიცავს არა უმეტეს ათ ამინომჟავურ ნაშთს) და პოლიპეპტიდებად (მათ შედგენილობაში 10-ზე მეტი ამინომჟავური ნაშთია).

XX საუკუნის 50-იან წლებში ამერიკელი მეცნიერების ლ. პოლინგისა და რ. კორის მიერ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდის გამოყენებით შესწავლილ იქნა მრავალი დი- და ტრიპეპტიდი. თანამედროვე წარმოდგენებით, პეპტიდებსა და ცილებში პეპტიდური ბმა პრაქტიკულად ბრტყელია. ეს იმითაა გამოწვეული, რომ მის შედგენილობაში შემავალი ნახშირბადის ატომის ვალენტური ორბიტალები იმყოფება sp^2 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში, აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილი კი შეუძლებელში შედის C=O ბმის π -ელექტრონულ სისტემასთან:



სურ. 17.1. პეპტიდური ბმის აღნაგობა

წარმოქმნილი p, π -შეუღლებული სისტემის ელექტრონული სიმკვრივე გადაწეულია უფრო ელექტრონუარყოფითი ენგბადის ატომისაკენ. შეუღლების შედეგად ხდება ბმის სიგრძეების რამდენადმე გათანაბრება, C=O ბმა გრძელდება 0,124 ნმ-მდე (ჩვეულებრივ, იგი 0,121 ნმ-ის ტოლია), ხოლო C-N ბმა მოკლდება 0,132 ნმ-მდე (0,147 ნმ). პეპტიდურ დაჯგუფებაში ამ უკანასკნელს ნაწილობრივ ორმაგი ბმის ხასიათი გააჩნია, რაც აძლეებს ამ ბმის გარშემო ატომების ბრუნვას. ამ ფაქტს უდიდესი მნიშვნელობა აქვს პოლიპეპტიდური ჯაჭვის სამგანზომილებიანი სტრუქტურის ფორმირების პროცესისას.

ჩვეულებრივ, პეპტიდურ ბმას აქვს ტრანს-კონფიგურაცია — ორივე ამინომჟავური ნაშთის α -ნახშირბადატომები განლაგებულია პეპტიდური ბმის სიბრტყეში C-N ბმის სხვადასხვა მხარეს, რის გამოც

ამინომჟავური ნაშთების გვერდითი რადიკალები სივრცეში მაქსიმალურად შორდება ერთმანეთს.

პეპტიდური ბმის სტრუქტურა განაპირობებს მთლიანობაში პოლიპეპტიდური ჯაჭვის სტრუქტურას. ეს ჯაჭვი არაა განშტოებული. მის ერთ ბოლოს, სადაც მოთავსებულია ამინომჟავური ნაშთი თავისუფალი ამინოჯგუფით, N-ბოლოს უწოდებენ, ხოლო მეორეს (თავისუფალი კარბოქსილის ჯგუფით) — C-ბოლოს. როგორც წესი, პეპტიდური ჯაჭვის ჩაწერა ხდება N-ბოლოდან. ხშირად ამ ჯაჭვის პირველ ამინომჟავას N-ტერმინალურ ამინომჟავას უწოდებენ, ბოლოს კი — C-ტერმინალურს.

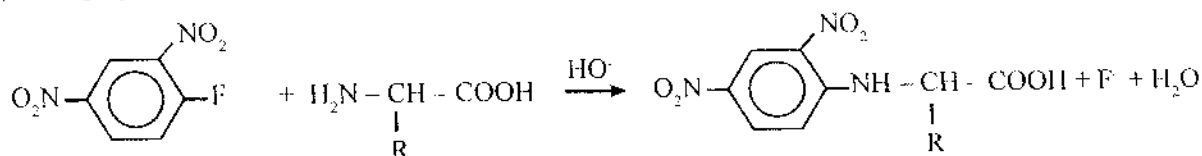
პეპტიდური ბმების ჰიდროლიზი ხდება როგორც მჟავა, ისე ტუტე არეში. ამავე დროს, შესაძლებელია პეპტიდებისა და ცილების როგორც ნაწილობრივი (შედარებით მოკლე ჯაჭვების წარმოქმნით), ისე სრული ჰიდროლიზი (ამინომჟავების წარმოქმნით). აღნიშნულ ნაერთთა მაკრომოლეკულების სრული მჟავური ჰიდროლიზი ტარდება 6M მარილმჟავათი 100-110°C ტემპერატურაზე. აზოტის არეში 18-36 საათის განმავლობაში გაცხელებისას. მჟავური ჰიდროლიზის შედეგად ამინომჟავათა რაცემირება არ ხდება, თუმცა ამ პირობებში ტრიპტოფანი — მთლიანად, ხოლო ცისტეინი, ცისტინი, სერინი და თრეონინი ნაწილობრივ იშლება. ამასთანავე, ასპარაგინი და გლუტამინი გარდაიქმნება შესაბამის მჟავებად. ტუტე ჰიდროლიზი ტუტის კონცენტრირებულ ხსნართან დუდილით ხორციელდება. ამ მეთოდს, ჩვეულებრივ, იყენებენ მხოლოდ ტრიპტოფანის განსაზღვრისათვის, რადგან მრავალი ამინომჟავა ამ პირობებში იშლება.

ფართოდ იყენებენ, აგრეთვე, ფერმენტულ ჰიდროლიზს. ეს პროცესი ხორციელდება პეპტიდაზების საშუალებით, რომელთაგან მრავალი მათგანი წყვეტს პეპტიდურ ბმას მხოლოდ განსაზღვრულ ამინომჟავურ ნაშთებს შორის. მაგალითად, ტრიპსინი აჰიდროლიზებს პეპტიდურ ბმებს, რომლებიც წარმოქმნილია ლეიზინის ან არგინინის მიერ (თუ პოლიპეპტიდურ ჯაჭვში ლეიზინის ან არგინინის კარბოქსილის ჯგუფი პეპტიდურ ბმას პროლინთან წარმოქმნის, მაშინ ტრიპსინს ამ პეპტიდური ბმის გაწყვეტა არ შეუძლია). ქიმოტრიპსინი წყვეტს ფენილალანინის, ტიროზინის ან ტრიპტოფანის მიერ წარმოქმნილ ბმებს, ხოლო პეპსინი — ბმებს ნებისმიერ ორ არაპოლარულ (ჰიდროფობურ) ამინომჟავას შორის. ამ გზით ძირითადად ახდენენ ნაწილობრივ ჰიდროლიზს, სრული ჰიდროლიზისათვის კი პეპტიდაზების ფართო სპექტრია საჭირო. ცილოვანი საკვები მთლიანად ჰიდროლიზდება კუჭ-ნაწლავის ტრაქტში.

პეპტიდებისა და ცილების ამინომჟავური შედგენილობის დადგენა შესაძლებელია თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების გამოყენებით. ამ მიზნით ჯერ ახდენენ ცილის სრულ მჟავურ ჰიდროლიზს, ხოლო შემდეგ მიღებულ ჰიდროლიზატს ანალიზებენ ქრომატოგრაფიული მეთოდებით. დღეისათვის პეპტიდებისა და ცილების ამინომჟავურ შედგენილობას ძირითადად საზღვრავენ ამინომჟავური ანალიზატორების საშუალებით. თანამედროვე ანალიზატორებით შესაძლებელია ერთი ნაწილობრივ ამინომჟავას დეტექტირება; ანალიზის დროა 1,5-2 საათი, მთელი პროცესი ავტომატიზებულია.

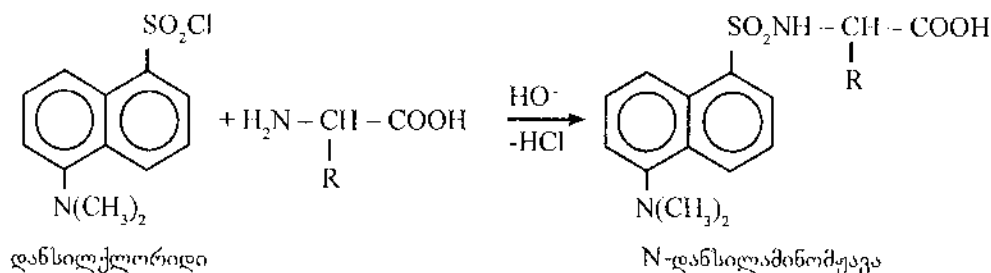
როგორც ზემოთ აღინიშნა, პოლიპეპტიდური ჯაჭვის ერთ ბოლოში მოთავსებულია თავისუფალი α-ამინოჯგუფის შემცველი N-ტერმინალური ამინომჟავას ნაშთი. ხოლო მეორეში — C-ტერმინალური ამინომჟავას ნაშთი თავისუფალი კარბოქსილის ჯგუფით. ამ ამინომჟავების ანალიზს უდიდესი მნიშვნელობა აქვს როგორც პეპტიდის, ისე ცილის ამინომჟავური თანმიმდევრობის ანუ პირველადი სტრუქტურის დადგენისათვის.

ერთ-ერთი პირველი მეთოდი N-ტერმინალური ამინომჟავას განსაზღვრისათვის შექმნილი იქნა 1945 წელს ინგლისელი ბიოქიმიკოსის ფ. სენჯერის მიერ. ამ ამინომჟავას α-ამინოჯგუფის ხარჯზე პეპტიდის 1-ფთორ-2,4-დინიტრობენზოლთან რეაგირებისას ხდება ნუკლეოფილური ჩანაცვლება არომატულ ბირთვში, ფტორწყალბადი გამოიყოფა და ყვითელი ფერის პეპტიდის დინიტროფენალური ნაწარმი (DNP-პეპტიდი) წარმოიქმნება.



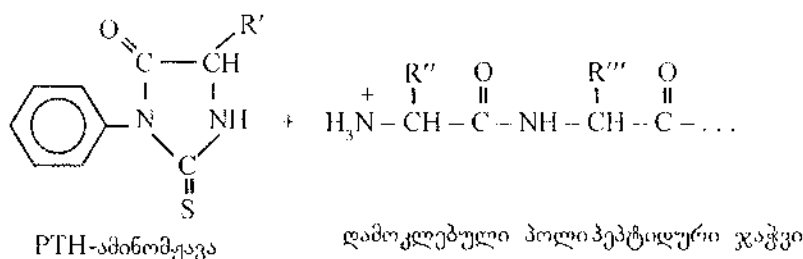
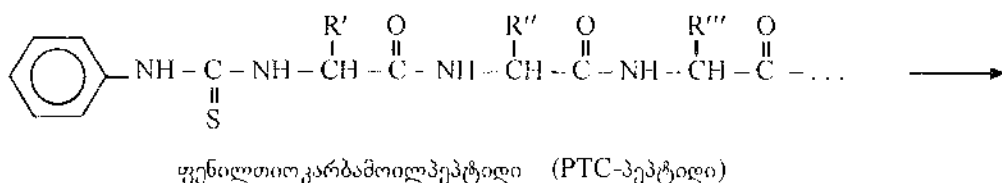
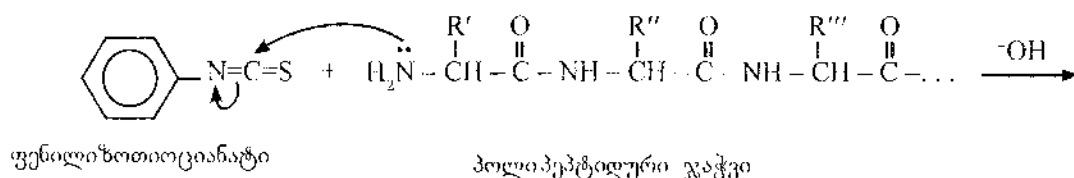
შემდგომი მჟავური ჰიდროლიზით ყველა პეპტიდური ბმა წყდება და მიღებულ თავისუფალ ამინომჟავათა ნარევიში მხოლოდ ერთი — N-ტერმინალური ამინომჟავა იქნება DNP-ნაწარმის სახით. ბოლოს ახდენენ ამ უკანასკნელის ეთერით ექსტრაქციას და თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით იდენტიფიცირებას.

ამჟამად N-ტერმინალური ამინომჟავას განსაზღვრისათვის ყველაზე უფრო გავრცელებულია ინგლისელი ბიოქიმიკოსების ვ. გრეისა და ბ. პარტლის მიერ შექმნილი დანხილური მეთოდი. ეს მეთოდი იმავე პრინციპზეა დამყარებული, ოღონდ პირველ სტადიაზე იყენებენ დანხილქლორიდს (1-დიმეთილამინონაფთალინ-5-სულფოქლორიდი), ჰიდროლიზის შედეგად მიღებული პროდუქტის განსაზღვრას კი აწარმოებენ მაღალ-ეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიის გამოყენებით, რაც ამ მეთოდის მგრძნობიარობას (10 პმოლი) ზრდის.



C-ტერმინალური ამინომჟავას განსაზღვრის ქიმიური მეთოდებიდან აღსანიშნავია იაპონელი ბიოქიმიკოსის ს.აკაბორის მიერ შემუშავებული ჰიდრაზინოლიზის მეთოდი. ამ მეთოდით პეპტიდს ან ცილას 100-120°C ტემპერატურაზე აცხელებენ უწყლო ჰიდრაზინთან ერთად. ამ დროს ხდება პეპტიდური ბმების ჰიდროლიზი და ამინომჟავათა ჰიდრაზიდების წარმოქმნა. C-ტერმინალური ამინომჟავა, რომლის კარბოქსილის ჯგუფი არ მონაწილეობს პეპტიდური ბმის წარმოქმნაში, რჩება თავისუფალი სახით და სარეაქციო არედან გამოყოფის შემდეგ იდენტიფიცირდება.

ყველა ზემოაღნიშნულ მეთოდს ის ნაკლი აქვს, რომ ანალიზისათვის ალებული პეპტიდის ხელმძღვრედ გამოყენება შეუძლებელია. ამ ნაკლის გამოსწორება შეძლო შვედმა ქიმიკოსმა პ. ედმანმა, რომელმაც შემოგვთავაზა ფენილთიოციანატური მეთოდი. პეპტიდის N-ტერმინალური ამინომჟავას ამინოჯგუფთან ამ ნივთიერების ურთიერთქმედებისას მიღებული ნაწარმი სუსტ მჟავა არეში განიცდის შიგამოლეკულურ ციკლიზაციას, რის შედეგადაც N-ტერმინალური ამინომჟავა პეპტიდურ ჯაჭვს წყდება ფენილთიოჰიდანტონინწარმის (PTH-ამინომჟავა) სახით და პეპტიდური ჯაჭვი ერთი ამინომჟავური ნაშთით მოკლდება:



PTH-ამინომჟავას იდენტიფიცირება ქრომატოგრაფიული მეთოდით ხორციელდება. ამჟამად ედმანის მეთოდი თითქმის მთლიანად ავტომატიზებულია და პეპტიდის პირველადი სტრუქტურის დადგენა სწრაფად არის შესაძლებელი.

პეპტიდური სინთეზი არის ამინომჟავათა შეერთების გზით პეპტიდური ჯაჭვის აგება ქიმიური მეთოდებით. ეს პროცესი ძალზე რთულია, რადგან დაკავშირებულია ამინომჟავათა მკაცრად განსაზღვრული თანმიმდევრობის უზრუნველყოფასთან. დღეისათვის შემუშავებულია პეპტიდების სინთეზის სტრატეგია, რომლის მიხედვითაც შესაბამის ეტაპებზე საჭიროა პეპტიდური ბმის წარმოქმნაში მონაწილე ამინომჟავას ერთი ფუნქციური ჯგუფის დაცვა (ბლოკირება) და მეორის გააქტიურება. აქტიური უნდა იყოს პირველი ამინომჟავას კარბოქსილისა და მეორე ამინომჟავას ამინოჯგუფები. ამასთან, დასაცავია პირველის ამინო- და მეორის კარბოქსილის ჯგუფები.

XX საუკუნის 50-იანი წლებიდან იწყება ბიოლოგიურად აქტიური ბუნებრივი პეპტიდების სინთეზის ერა. უდიდეს მიღწევად უნდა ჩაითვალოს 1963-65 წწ გერმანელი ქიმიკოსების პ. ცანის, რ. კუნისა და ამერიკელი ბიოქიმიკოსის პ. კატსოიანის მიერ ინსულინის სინთეზი.

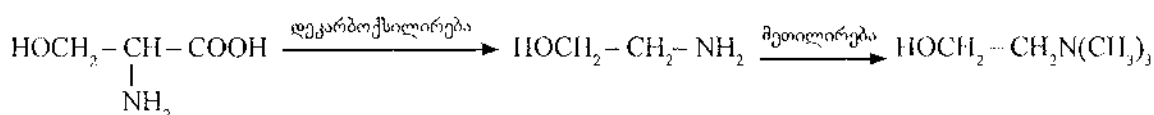
კლასიკურ ვარიანტში პეპტიდების სინთეზი დაკავშირებულია დროისა და შრომის დიდ დანახარჯებთან. იგი მოითხოვს მრავალი ოპერაციის ჩატარებას. ამასთანავე, თითოეულ სტადიაზე უნდა მოხდეს რეაქციის პროდუქტის გამოყოფა და გასუფთავება, რის გამოც საბოლოო პროდუქტი ძალზე მცირე რაოდენობით მიიღება.

აღნიშნული სიძნელებები მნიშვნელოვნად იქნა დაძლეული პეპტიდების სინთეზის მყარფაზური მეთოდის გამოყენებით, რომელიც 1963 წელს შეიმუშავა ამერიკელმა ქიმიკოსმა რ. მერიფილდმა. ამ მეთოდით მზარდი პეპტიდური ჯაჭვი მაგრდება უხსნად, მყარ პოლიმერულ მატრიცაზე. პირველი ამინომჟავა თავისი კარბოქსილის ჯგუფით კოვალენტურად უკავშირდება ამ მატრიცას, ხოლო ყოველი შემდგომი ამინომჟავა, წინასწარ დაცული α-ამინოჯგუფით (საჭიროების შემთხვევაში იცავენ რადიკალში არსებულ ფუნქციურ ჯგუფსაც), უერთდება მას პეპტიდური ბმის სინთეზის ოპერაციების გამოვრების გზით. კონდენსაციის რეაქციის დამთავრების შემდეგ შერჩევით ხდება ამინოჯგუფის დებლოკირება, რითაც იხსნება მზარდი ჯაჭვის ახალი, რეაქციისუნარიანი ამინოჯგუფი. ჭარბი რეაგენტების ექსტრაქცია ხორციელდება ორგანული გამხსნელებით, ხოლო მყარი პოლიმერი და მასზე დამაგრებული რეაქციის პროდუქტი რჩება სარეაქციო ჭურჭელში. ეს ოპერაციები თანმიმდევრობით გრძელდება მანამ, სანამ არ მოხდება უკანასკნელი ამინომჟავური ნაშთის მიერთება. ამის შემდეგ რადიკალებს აცილებენ ყველა დამცველ ჯგუფს, წყვეტენ ბმას პოლიმერულ მატრიცასა და პოლიმერს შორის და გამოყოფენ მიღებულ პოლიპეპტიდურ პროდუქტს.

მყარფაზური სინთეზის ყველა ოპერაცია ადვილად ავტომატიზებადი. დღეს პოლიპეპტიდების სინთეზს ახორციელებენ სინთეზატორებში, სადაც ყველა ოპერაცია დაპროგრამებულია.

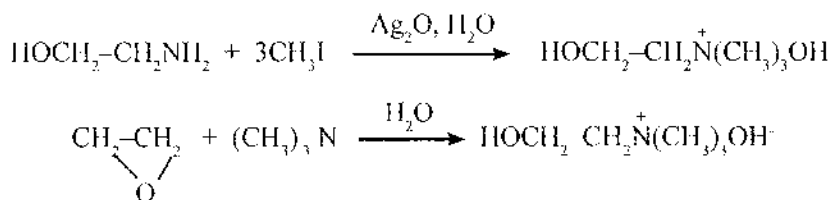
XVIII თავი. ამინოსპირტები და ამინოჟანოლები

ამინოსპირტებისა და ამინოჟანოლების მოლეკულები შეიცავს ჰიდროქსილის ჯგუფსა და ამინოჯგუფს. უმარტივესი ამინოსპირტები ამიაკის სუნის მქონე ბლანტი, ჰიგროსკოპიული სითხეებია, რომლებიც წყალსა და სპირტს ერევიან ნებისმიერი თანაფარდობით. ისინი ძნელად იხსნებიან ნახშირწყალბადებსა და ღებოთილეთერში, აქვთ საკმაოდ მაღალი დუღილის ტემპერატურა, რაც მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმების საშუალებით ასოციატების წარმოქმნაზე მიუთითებს. გემინალური ამინოსპირტები ($RCH(OH)NH_2$) არამდგრადებია. ისინი სწრაფად განიცდიან დეჰიდრატაციას ან დეზამინირებას. უფრო მდგრადები და მნიშვნელოვანია ვიცინალური ამინოსპირტები. მათი პირველი წარმომადგენელი – $CH_2OH-CH_2NH_2$ 2-ამინოეთანოლი ანუ კოლამინი ფოსფოლიპიდების სტრუქტურული კომპონენტია. ბიოლოგიური თვალსაზრისით მნიშვნელოვანი ამინოსპირტია, აგრეთვე, ქოლინი. იგი შეიძლება არსებობდეს ორი ფორმით: თავისუფალი (ტრიმეთილ-2-ჰიდროქსიეთილამონიუმის $HOCH_2-CH_2N^+(CH_3)_3$) ან ფუძის (ტრიმეთილ-2-ჰიდროქსიეთილამონიუმის ჰიდროქსიდი $HOCH_2-CH_2N^+(CH_3)_3OH^-$) სახით. იგი ამცირებს წნევას და არეგულირებს ცხიმოვან ცვლას. ქოლინი ორგანიზმში მიიღება ამინომჟავა სერინისაგან:

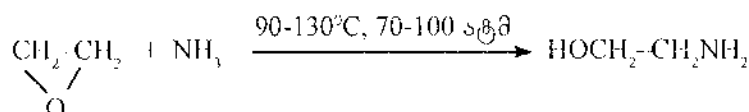


ამ გზით იგი საკმაო რაოდენობით წარმოიქმნება, მაგრამ საკვებში ცილების ნაკლებობის შემთხვევაში ვითარდება ქოლინური უკმარისობა, რის გამოც მას ვიტამინისმაგვარ ნივთიერებებს მიაკუთვნებენ. ბუნებაში ქოლინი გავრცელებულია როგორც თავისუფალი სახით, ისე ფოსფოლიპიდების (იხ. 23.1.2) შედგენილობაში.

ქოლინი ქიმიურად შეგვიძლია მივიღოთ კოლამინის მეთილირებით ან ეთილენის ოქსიდზე ტრიმეთილამინის მოქმედებით:

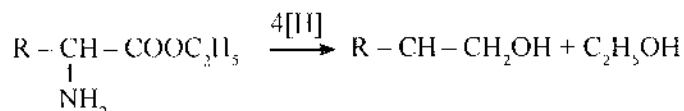


წარმოებაში 1,2-ამინოსპირტებს ღებულობენ 1,2-ეპოქსიდებზე ამიაკის მოქმედებით:

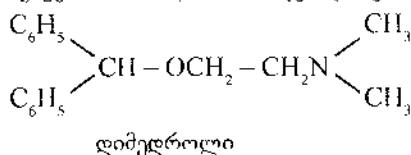


მონოეთანოლამინთან ერთად აღნიშნული სინთეზის დროს ამიაკის დიდი სიჭარბის შემთხვევაშიც კი მიიღება დი- და ტრიეთანოლამინები $((HOCH_2CH_2)_2NH, (HOCH_2CH_2)_3N)$.

ამინოსპირტები შეიძლება მივიღოთ, აგრეთვე, ლითიუმმალუმოჰიდრიდით ამინომჟავათა ეთერების აღდგენით:



ამინოსპირტებს აქვს როგორც სპირტების, ისე ამინების თვისებები (ძლიერ მინერალურ მჟავებთან წარმოქმნის საკმაოდ მდგრად მარილებს, ორგანულ მჟავებთან – რთულ ეთერებს და ა.შ.), მაგრამ ჰიდროქსილის ჯგუფის ელექტრონაქცეპტორული თვისებების გამო ამინოსპირტების ფუძიანობა და აზოტის ატომის ნუკლეოფილურობა აღიფატურ ამინებთან შედარებით შემცირებულია. ამინოსპირტები რეაგირებს მხოლოდ ძლიერ არაორგანულ და ორგანულ მჟავებთან, ხოლო N-ალკილირება ძნელად ხორციელდება.

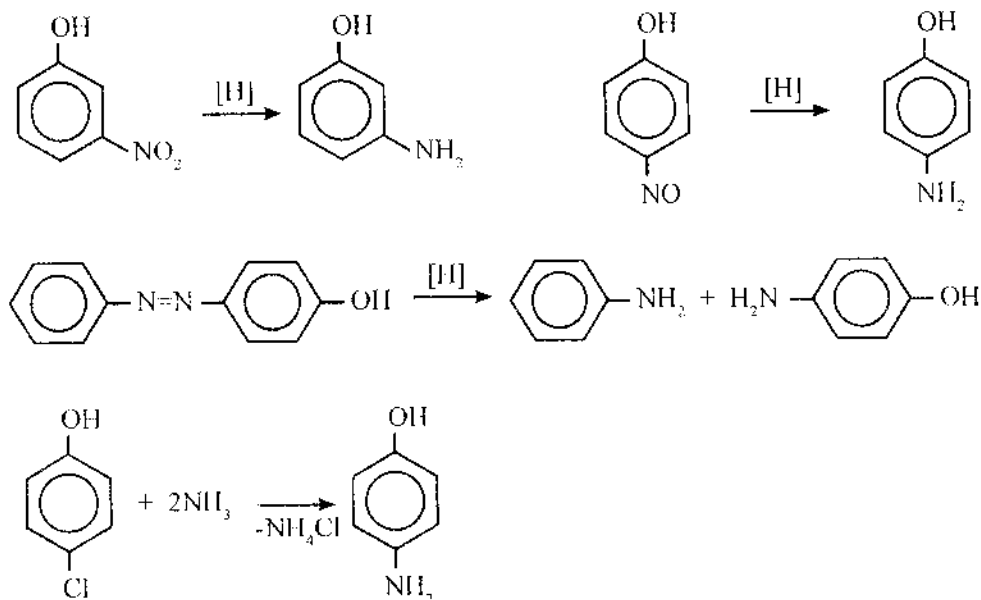


კოლამინის ნაწარმა დიშდროლი, რომელიც ანტიალერგიული და სუსტი ძილისმომგვრელი მოქმედებით ხასიათდება. მედიცინაში იგი გამოიყენება ჰიდროქლორიდის სახით.

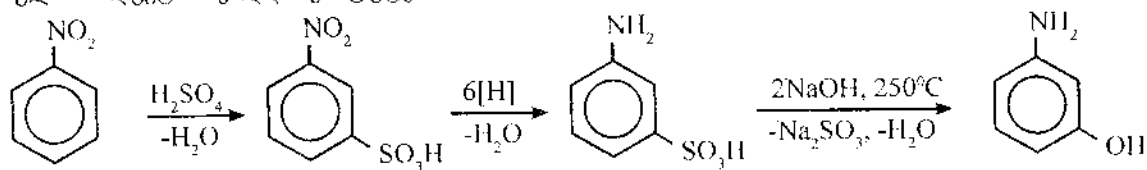
მნიშვნელოვანი ბიოლოგიური როლი ენიჭება ქოლინის რთულ ეთერებს. ძმარძევა ეთერი – აცეტილქოლინი $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{---CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ნეირომედიატორია (ნერვული იმპულსების გადამცემი ნერვულ ქსოვილებში), ფოსფორმჟავა ეთერები კი ფოსფოლიპიდების სტრუქტურულ კომპონენტებია.

ამინოფენოლები უფრო, წყალში ხსნადი კრისტალური ნივთიერებებია. პერზე დაჟანგვის გამო ისინი თანდათანობით მუქდება, წყალხსნარებში კი მათი დაშლა უფრო სწრაფად ხდება.

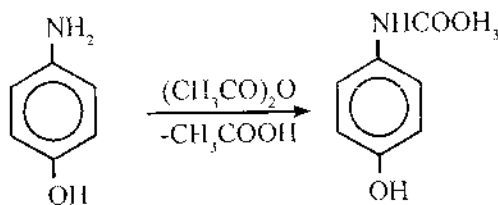
ამინოფენოლები მიიღება ნიტროფენოლების, ნიტროზოფენოლებისა ან ჰიდროქსიანოზოფენოლების აღდგენით და ჰალოგენფენოლების გახურებით ამიაკთან ერთად, სპილენძის მარილების თანაობისას:



შეიძლება გამოყენებულ იქნას, აგრეთვე, კლასიკური მეთოდიც. მაგალითად, მ-ამინოფენოლის მისაღებად ნიტრობენზოლის სულფირების შედეგად წარმოქმნილ მ-ნიტრობენზოსულფონმჟავას აღადგენენ, შემდეგ კი მიღებულ პროდუქტს შეაღებენ ტუტესთან:



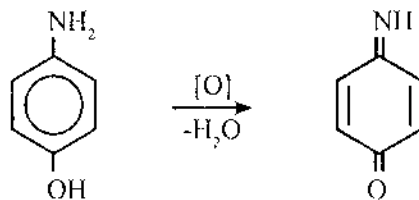
ამინოფენოლებისათვის დამახასიათებელია როგორც ამინოჯგუფის, ისე ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფის თვისებები. ამასთან, ფუძე და მჟავურ თვისებებს ისინი საკმაოდ სუსტად ავლენენ (მარილებს წარმოქმნიან მხოლოდ ძლიერ მჟავებთან, ხოლო ფენოლატებს – ტუტეებთან რეაგირებისას). კარბონმჟავათა ანჰიდრიდებთან ურთიერთქმედებისას პირველ რიგში ხდება ამინოჯგუფის აცილირება:



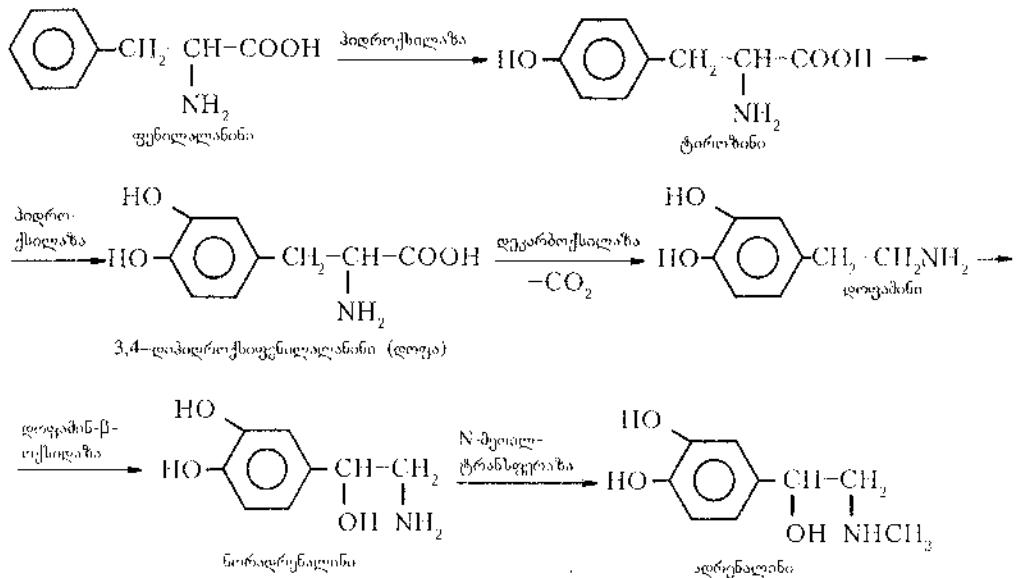
რეაგენტის ჭარბად აღებისას აცილირდება, აგრეთვე, ჰიდროქსილის ჯგუფიც. აღსანიშნავია, რომ O-აცილირებული ამინოფენოლის შემჟავებული წყალხსნარის შენახვისას შესაძლებელია შიგამოლეკულური გადაჯგუფება და N-აცილირებული ამინოფენოლის წარმოქმნა.

პარა-ამინოფენოლის აცეტილირებით წარმოქმნილი N-(4-ჰიდროქსიფენილ)აცეტამიდი (პარაცეტამოლი) და მისი ეთილეთერი (ფენაცეტინი) გამოიყენება ტკივილგამაფხულებელ და სიცხის დაშწევ საშუალებად.

ამინოფენოლების, განსაკუთრებით კი ორთო- და პარა-იზომერების, დაჟანგვისას მიიღება შესაბამისი ქინონმინოიმინები:

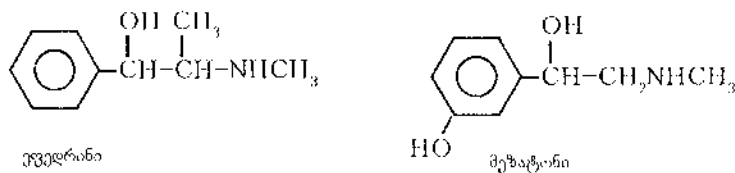


უდიდესი ბიოლოგიური მნიშვნელობა აქვს პიროკატექინის ნაშთის შემცველ ბიოგენურ ამინებს – კატექოლამინებს. აღნიშნული ამინები – დოფამინი, ნორადრენალინი, ადრენალინი – ორგანიზმში სინთეზირდება ამინოჰეკვა ფენილალანინიდან:



კატექოლამინები თირკმელზედა ჯირკვლის მიერ გამოყოფილი ჰორმონებია. ეს ნაერთები, აცეტილქოლინის მსგავსად, ასრულებს ნეირომედიატორის ფუნქციას. გარდა ამისა, ისინი ავიწროებენ სისხლძარღვებს და, აქედან გამოძვინარე, ზრდიან არტერიულ წნევას. ამასთანავე, ადრენალინი მკვეთრად ზრდის სისხლში გლუკოზის რაოდენობას (ამიტომ ადრენალინის გამოყენება დიაბეტით დაავადებულთათვის არ შეიძლება), რაც გამოწვეულია ღვიძლში არსებული გლიკოგენის დაშლის სიჩქარის მომატებით, და არეგულირებს გულის მუშაობას. იგი ეფექტური საშუალებაა სპაზმის მოსახსნელად ბრონქული ასთმის შეტევების დროს. სხვადასხვა ფიზიოლოგიური სტრესების შექმნევაში ადრენალინი გამოიყოფა სისხლში („შიშის ჰორმონი“).

პიროკატექინის ნაშთის შემცველობის გამო ბიოგენური ამინები რკინა (III)-ის ქლორიდის ხსნართან წარმოქმნის მწვანე შეფერვას, რომელიც ამიაკის ხსნარის დამატებისას შინდისფერში გადადის. რაც აღნიშნული ნაერთებისათვის შეიძლება თვისებით რეაქციად გამოდგეს. კატექოლამინებთან აღნაგობით ძალზე ახლოსაა ბუნებრივი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერება, ალკალიდი ეფედრინი (1-ფენილ-2-მეთილამინო-1-პროპანოლი) და სინთეზური პრეპარატი მეზატონი (1-[3-ჰიდროქსიფენილ]-2-მეთილამინოეთანოლი).



სპაზმოლიზური თვისებების გამო ეფედრინი, ჰიდროქლორიდის სახით, ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში ბრონქული ასთმისა და სხვა ალერგიული დაავადებების მკურნალობისას, ხოლო მეზატონი (ასევე ჰიდროქლორიდის სახით) – არტერიული წნევის გასაზრდელად კოლაფსის (წნევის მკვეთრად დაწევის) დროს.

XIX თავი. ნახშირწყლები

ნახშირწყლები ცილებთან და ლიპიდებთან ერთად წარმოადგენს ცოცხალი ორგანიზმის შემადგენლობაში შემავალ ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს ნაერთებს. ისინი გავრცელებულნი არიან როგორც ცხოველურ (შშრალი მასის 2%), ისე მცენარეულ (მშრალი მასის 80%) სამყაროში და ძალზე მნიშვნელოვანი ფუნქციები (ძირითადად, ენერგეტიკული და დაცვითი) აკისრიათ ადამიანის ორგანიზმში. ნახშირწყლები გამოიყენება ნუკლეინმჟავების სინთეზისათვის, წარმოადგენს ნუკლეოტიდური კოფერმენტების შემადგენელ კომპონენტებს და შედის შერეული ბიოპოლიმერების (გლიკოპროტეინები, გლიკოლიპიდები) შემადგენლობაში.

ტერმინი „ნახშირწყლები“ პირველად შემოტანილ იქნა 1844 წელს ღერპტის (ახლანდელი ტარტუს) უნივერსიტეტის პროფესორის კ. შმიდტის მიერ, რადგან იმ დროისათვის ცნობილ აღნიშნულ ბუნებრივ ნაერთთა შემადგენლობის გამოსახვა შეიძლებოდა ფორმულით $C_n(H_2O)_m$. შემდგომში აღმოჩნდა, რომ რიგი ნაერთებისა, რომლებიც თვისებებით ნახშირწყლების კლასს მიეკუთვნებოდა, წყალბადსა და ფანგბადს შეიცავდა სხვა თანაფარდობით და საერთაშორისო კომისიამ შემოიტანა ახალი ტერმინი – „გლიციდები“. თუმცა, ეს სახელწოდება მალე დავიწყებას მიეცა და ძველი სახელწოდება დღესაც საყოველთაოდ არის აღიარებული.

ნახშირწყლები შეიძლება დავყოთ სამ ჯგუფად: მონოსაქარიდებად, ოლიგოსაქარიდებად და პოლისაქარიდებად. მონოსაქარიდები უმარტივესი ნახშირწყლებია, რომლებიც აღარ ჰიდროლიზდება უფრო მარტივ ნაერთებად. პოლისაქარიდები – მონოსაქარიდების პოლიკონდენსაციის პროდუქტები – ტიპური პოლიმერებია და ხშირად აგებულია ათასობით მონოსაქარიდული ნაშთისაგან. ოლიგოსაქარიდებს შუალედური ადგილი უჭირავს მონო- და პოლისაქარიდებს შორის (ისინი შეიცავენ 2-10 მონოსაქარიდულ ნაშთს).

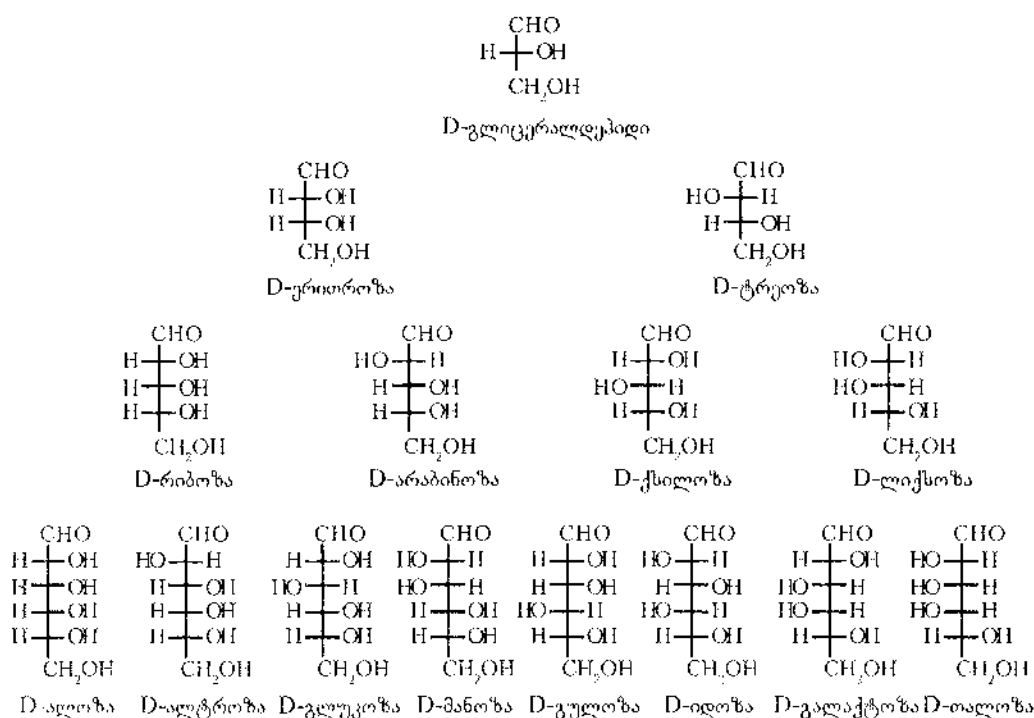
19.1. მონოსაქარიდები

მონოსაქარიდების აღნაგობა და სტერეოიზომერია. აღნაგობის მიხედვით მონოსაქარიდები (მონოზები) პოლიჰიდროქსიანდეჰიდები და პოლიჰიდროქსიკეტონებია. ამასთან, ალდეჰიდის ჯგუფის შემცველ მონოსაქარიდებს ალდოზებს უწოდებენ, ხოლო კეტონური ჯგუფის შემცველ მონოსაქარიდებს – კეტოზებს. ჯაჭვში ნახშირბადატომების რაოდენობის მიხედვით არჩევენ: ტრიოზებს, ტეტროზებს, პენტოზებს, ჰექსოზებს და ა.შ. დაბოლოება -ოზა დამახასიათებელია ნებისმიერი მონოსაქარიდისათვის, თუმცა მარტივი კეტოზების დასახელებაში ზოგჯერ გვხვდება სუფიქსი -ულოზა. მაგალითად, ალდოჰექსოზების – რიბოზისა და ქსილოზის შესაბამისი კეტოჰექსოზების სახელწოდებებია რიბულოზა და ქსილულოზა. ბუნებაში ყველაზე უფრო გავრცელებულია პენტოზები და ჰექსოზები. ფორმალურად უმარტივეს ალდოტრიოზას შეიძლება მივაკუთვნოთ გლიცერალდეჰიდი, ხოლო უმარტივეს კეტოტრიოზას – დიჰიდროქსიაკეტონი (1,3-დიჰიდროქსიპროპანონი).

საერთაშორისო (IUPAC) ნომენკლატურით, ნებისმიერი ალდოჰექსოზის სახელწოდებაა 2,3,4,5-ტეტრაჰიდროქსიპენტანალი, ხოლო ალდოჰექსოზისა – 2,3,4,5,6-პენტაჰიდროქსიჰექსანალი, მაგრამ ეს ნომენკლატურა ნახშირწყლების ქიმიაში პრაქტიკულად არ გამოიყენება. ჩვეულებრივ, ხმარობენ ტრивиალურ სახელწოდებებს.

ყველა მონოსაქარიდისათვის დიჰიდროქსიაკეტონის გარდადამახასიათებელია მოლეკულაში ასიმეტრიული ნახშირბადატომების არსებობა, რომელთა რიცხვი ჯაჭვის სიგრძის ზრდასთან ერთად მატულობს. ალდოჰექსოზაში 4 ქირალური ნახშირბადატომია და, აქედან გამომდინარე, სტერეოიზომერთა რიცხვია 2^4 ანუ 16. 8 წყვილი ენანტიომერიდან ნახევარი D-რიგისაა, ნახევარი კი – L-რიგის. მონოსაქარიდების კონფიგურაციის განსაზღვრა, ე.ი. D- ან L-სტერეოქიმირი რიგისადმი მათი მიკუთვნება, ხორციელდება ოქსოჯგუფიდან ყველაზე უფრო დამორებული ქირალური ნახშირბადატომის კონფიგურაციის შედარებით D- ან L-გლიცერალდეჰიდის ქირალური ცენტრის კონფიგურაციასთან.

მონოზების სტერეოიზომერთა გამოსახვისათვის იყენებენ ფიშერის პროექციულ ფორმულებს. ნახშირბადული ჯაჭვი მათში ვერტიკალურადაა განლაგებული. ამასთან, ალდოზებში მდლა ათავსებენ ალდეჰიდის ჯგუფს, ხოლო კეტოზებში – პირველადსპირტულ ჯგუფს, რომელსაც მოსდევს კეტონური ჯგუფი. D-რიგიდან L-რიგის მონოსაქარიდების მისაღებად საჭიროა ყველა ქირალური ნახშირბადატომის კონფიგურაციის შეცვლა საწინააღმდეგოთი.



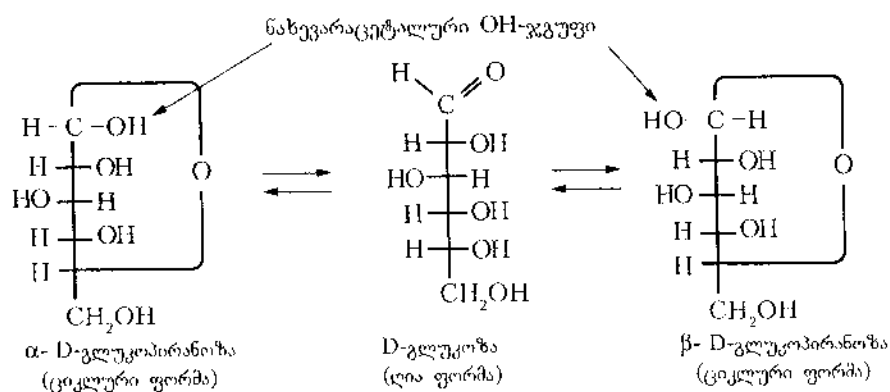
სურ. 19.1. მარტივი ალდოზების -ენანტიომერები

მონოსაქარიდების D,L-სისტემა ასახავს რამდენიმედან მხოლოდ ერთი ქირალური ნახშირბადატომის კონფიგურაციას, მაგრამ მიუხედავად ამისა, იგი დღემდე ყველაზე უფრო ხშირად იხმარება და მხოლოდ იშვიათ შემთხვევაში იცვლება R,S-სისტემით (ამ უკანასკნელით D-გლუკოზის სახელწოდებაა (2R, 3S, 4R, 5R)-2,3,4,5,6-ჰენტაჰიდროქსიჰექსანალი).

სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის ბრუნვის ნიშანი მონოსაქარიდებშიც არაა დამოკიდებული მათ რიგზე. ამასთან, ხვედრითი ბრუნვის სიდიდე ნებისმიერი მათგანისათვის დამახასიათებელ პარამეტრს წარმოადგენს. იგი ექსპერიმენტულად იზაზღვრება. აღსანიშნავია, რომ ბუნებრივი მონოსაქარიდების დიდი უმრავლესობა D-რივისაა. ზემოთ მოყვანილი ალდოჰექსოზები ერთმანეთისაგან განსხვავდება ერთ ან რამდენიმე ნახშირბადის ატომთან ჩამაცვლებელთა სივრცითი განლაგებით. როგორც ცნობილია, ასეთი სტერეოიზომერები დიასტერეომერებია. დიასტერეომერებს, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდება მხოლოდ ერთი ქირალური ნახშირბადატომის კონფიგურაციით, ეპიმერები ეწოდება. მაგალითად, გლუკოზის ეპიმერებია მანოზა (C-2-ის მიმართ), გალაქტოზა (C-4-ის მიმართ) და ალოზა (C-3-ის მიმართ).

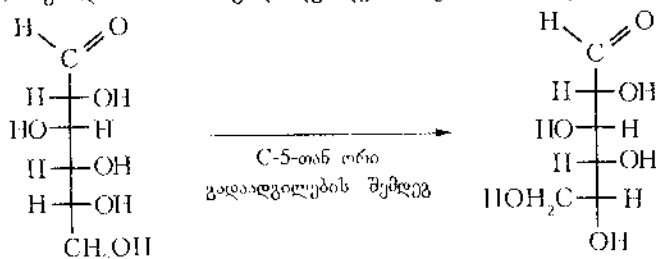
მონოსაქარიდების მოყვანილი სტრუქტურები აციკლურია. სინამდვილეში ეს ნაერთები იმყოფება ნახევარააციკლური ციკლური ფორმების სახით, რომელთა წარმოქმნა ხორციელდება მონოსაქარიდის კარბონილური ჯგუფისა და რომელიმე ჰიდროქსილის ჯგუფის ურთიერთქმედების შედეგად. ვარაუდი შაქრების ციკლური ფორმების შესახებ პირველად გამოითქვა ა. კოლისა და ბ. ტოლენსის მიერ, XX საუკუნის 20-იან წლებში კი ინგლისელმა ქიმიკოსმა უ. ჰეუერსმა ექსპერიმენტულად დაადგინა ზოგიერთი მონოსაქარიდის ციკლის ზომა. მისივე წინადადებით, ექვსწევრიანი ციკლებით გამოსახულ ნახშირწყლებს პირანოზები ეწოდა, ხოლო ხუთწევრიანი ციკლებით გამოსახულს – ფურანოზები. აღნიშნული დასახელებები წარმოიშვა შესაბამისი ექვს- და ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლების – პირანისა და ფურანის სახელწოდებებისაგან.

აღმოჩნდა, რომ მონოსაქარიდის მოლეკულაში შესაძლებელია ოქსოჯგუფის დაახლოება სივრცეში ნახშირბადის მეხუთე ან მეოთხე ატომთან, რის შედეგადაც ადგილი აქვს შიგამოლეკულურ ურთიერთქმედებას და ციკლური ნახევარააციკლურის წარმოქმნას. ალდოჰექსოზებში ალდეჰიდის ჯგუფთან რეაქციაში უპირატესად შედის ნახშირბადის მეხუთე ატომთან დაკავშირებული ჰიდროქსილის ჯგუფი, რადგან ამ დროს წარმოიქმნება მდგრადი ექვსწევრიანი ციკლი. ნახშირბადის მეოთხე ატომთან დაკავშირებული ჰიდროქსილის ჯგუფის ურთიერთქმედების შედეგად კი მიიღება ხუთწევრიანი ციკლი. აციკლური ფორმის ოქსოჯგუფის ნახშირბადატომი (მას ანომერულს უწოდებენ, ხოლო ამ ნახშირბადატომთან წარმოქმნილ ჰიდროქსილის ჯგუფს კი – ნახევარააციკლურს ან პემიაციკლურს) ციკლურ ფორმაში ქირალური ზღედა, რის გამოც თითოეული მონოსაქარიდისათვის დამატებით ორი სტერეოიზომერი (α- და β-ანომერები) წარმოიქმნება. ნახშირბადის პირველ და მეორე ატომს შორის არსებული ბმის გარშემო ბრუნვის შედეგად ჰიდროქსილის ჯგუფის მიმართ ალდეჰიდის ჯგუფის მდებარეობა იცვლება, რაც α- და β-ანომერების მიღებას განაპირობებს.

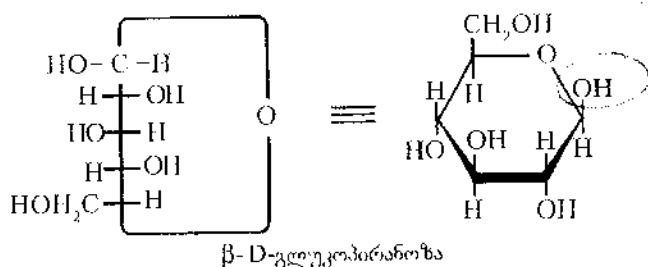
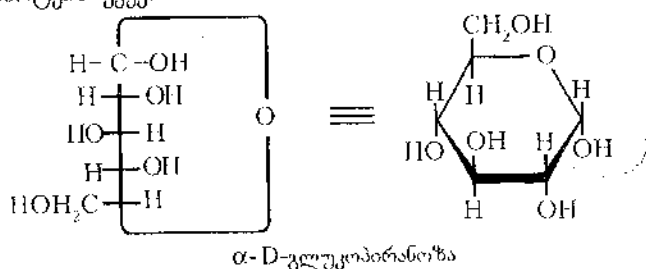


პირანოზული და ფურანოზული ციკლები ჰეუროსის ფორმულებში გამოისახება ბრტყელი მრავალკუთხედების სახით, რომლებიც სურათის მართობულ სიბრტყეში მდებარეობს. ჟანგბადის ატომი, პირანოზის შემთხვევაში, თავსდება ციკლის შორეულ მარჯვენა კუთხეში, ხოლო ფურანოზის შემთხვევაში კი - სურათის სიბრტყის უკან. ნახშირბადის სიმბოლოები, როგორც წესი არ იწერება. ფიშერის პროექციული ფორმულებიდან ჰეუროსის ფორმულების მისაღებად საჭიროა:

1. ფიშერის ფორმულაში იმ ნახშირბადატომთან, რომლის ჰიდროქსილის ჯგუფიც მონაწილეობს ციკლის წარმოქმნაში, მოვახდინოთ ორი გადაადგილება ისე, რომ OH ჯგუფი ქვევით მოექცეს:



2. ყველა ის ჩამნაცვლებელი, რომელიც ფიშერის პროექციაში მდებარეობს ნახშირბადული ჯაჭვის მარცხნივ, ჰეუროსის ფორმულაში მოკათავსოთ ციკლის სიბრტყის ზევით, ხოლო ჯაჭვის მარჯვნივ მდებარე ჩამნაცვლებლები კი - სიბრტყის ქვევით:

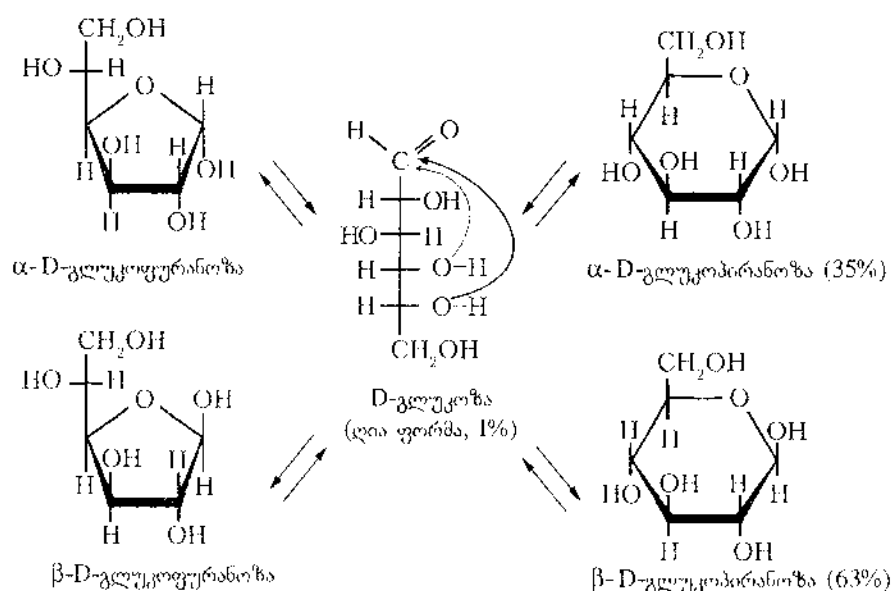


D-რიგის ალდოპექსოზების პირანოზულ ან ამავე რიგის ფურანოზულ ფორმებში ჰიდროქსიმეთილური ჯგუფი ყოველთვის ციკლის სიბრტყის ზევით მდებარეობს, L-რიგის ალდოპექსოზებისა და ალდოპექსოზების შემთხვევაში კი - ქვევით.

მონოსაქარიდის α- ან β-ანომერულ ფორმებს განასხვავებენ იმის მიხედვით, თუ როგორია სივრცეში ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფისა და მონოსაქარიდის რიგის განმსაზღვრელ ნახშირბადატომთან დაკავშირებული ჰიდროქსილის (ან ჰიდროქსიმეთილური) ჯგუფის ურთიერთგანლაგება. ფურანოზული და ბრტყელი პირანოზული სტრუქტურებისათვის ამ ჯგუფების ცის-განლაგება შეესაბამება β-ანომერს, ხოლო ტრანს-განლაგება - α-ანომერს. ანომერების ნარევის გამოსახვისათვის ნახევარაცეტალურ ჰიდროქსილის ჯგუფს კლასიკური სახით უკავშირებენ ციკლს.

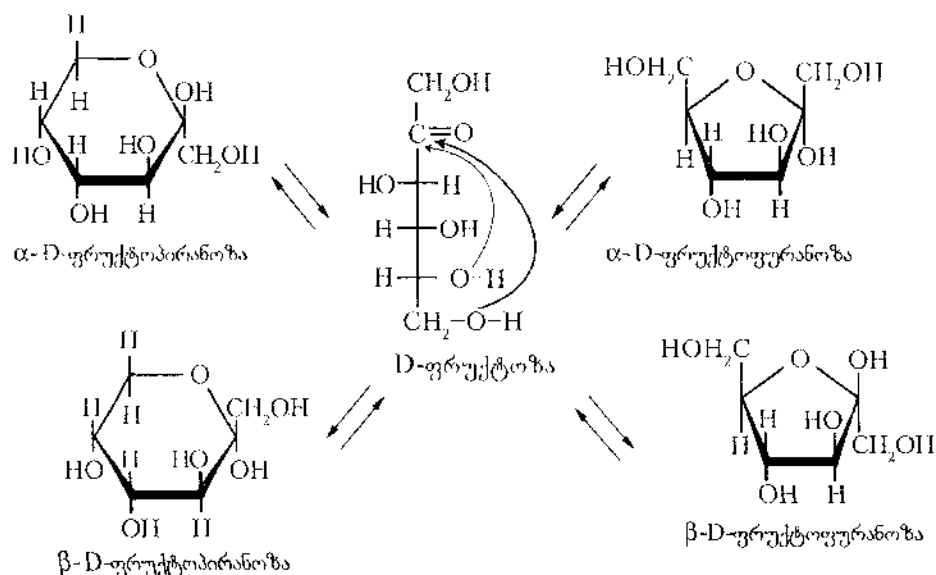
მყარ მდგომარეობაში მონოსაქარიდებს ციკლური აღნაგობა აქვს. მაგალითად, სპირტიდან ან წყლიდან გამოკრისტალებისას D-გლუკოზა მიიღება α -D-გლუკოპირანოზის სახით, ხოლო პირიდინიდან გამოკრისტალებისას - β -D-გლუკოპირანოზის სახით. ისინი ერთი მიმართულებით, მაგრამ განსხვავებულ კუთხით, აბრუნებენ სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყეს: α -ანომერის ზვედრითი ბრუნვის კუთხეა $+112,2^\circ$, β -ანომერისა კი $+18,7^\circ$. თითოეული ამ ანომერის ხსნარის დაფოვნებისას ადგილი აქვს ზვედრითი ბრუნვის კუთხის თანდათანობით ცვლილებას მუდმივ სიდიდემდე ($+52,7^\circ$). ნახშირწყლების ხსნარების მიერ სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის ბრუნვის კუთხის შეცვლას დროის განმავლობაში მუტაროტაცია ეწოდება. ამ პროცესის ქიმიური ~~ქსაფუძველია~~ აღნიშნული ნაერთების ტაუტომერიის ანუ ციკლური და ღია ფორმების წონასწორული ნარევის სახით არსებობის უნარი. ტაუტომერიის ამ სახეს ციკლო-ოქსო ტაუტომერია ეწოდება.

D-გლუკოზა წყალხსნარებში ხუთი ტაუტომერის სახით არსებობს: α - და β -ანომერების პირანოზული და ფურანოზული ფორმები და ღია ფორმა. მუტაროტაცია დაკავშირებულია ამ ფორმებს შორის წონასწორობის დამყარებასთან. α - და β -ანომერების ურთიერთგარდაქმნას ღია-ოქსო ფორმის გავლით ანომერიზაცია ეწოდება.

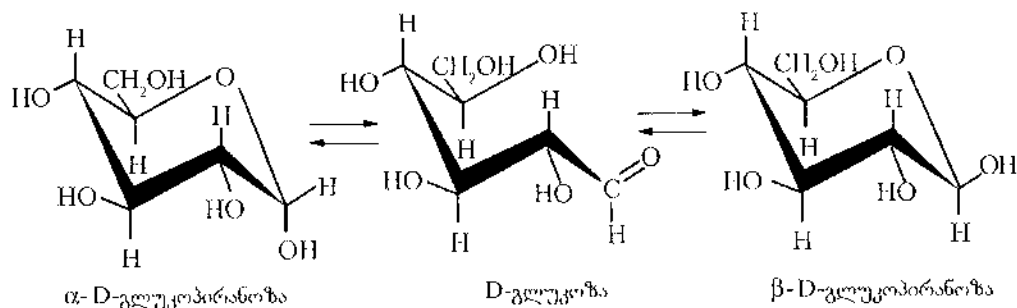


D-გლუკოზის ტაუტომერთა ნარევი ჭარბობს პირანოზული ფორმები, თუმცა, წონასწორობის არსებობის გამო, რაიმე პროცესში გარკვეული ფორმის ზარდვის შედეგად ხდება მისი რაოდენობის შეცვლა. მაგალითად, ოქსო-ფორმის უმნიშვნელო რაოდენობის მიუხედავად, გლუკოზისათვის დამახასიათებელია ალდეჰიდების მრავალი რეაქცია, რაც გამოწვეულია წონასწორობის გადანაცვლებით ღია ფორმის წარმოქმნის მიმართულებით, ამ უკანასკნელის შესაბამის რეაქციაში ზარდვის გამო.

D-გლუკოზისაგან განსხვავებით D-ფრუქტოზის ტაუტომერებში ჭარბობს ფურანოზული ფორმები.



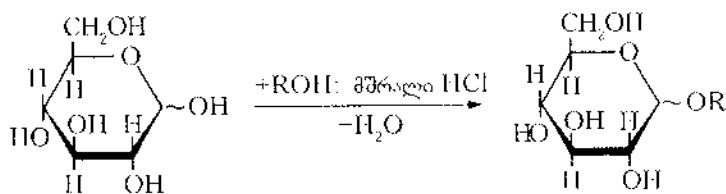
ჰეულის ბრტყელი ციკლური ფორმულები არც თუ ისე ზუსტად გამოსახავს მონოსაქარიდების ჭეშმარიტ სტრუქტურას. პირანოზებისა და მათი ნაწარმების კონფორმაცია ციკლოპექსანის კონფორმაციების მსგავსია, მაგრამ ჟანგბადატომის არსებობა ციკლში ზრდის შესაძლო კონფორმერების რიცხვს. აბაზანის კონფორმაცია აქ პრაქტიკულად არ გვხვდება, ხოლო სავარძლის ორი კონფორმერი ერთმანეთში გადადის ციკლის ინვერსიის დროს. ამ კონფორმერებიდან ენერგეტიკულად უფრო მომგებიანია ის, რომელშიც უფრო მეტი რაოდენობის მოცულობითი ჩამნაცვლებლება ($-OH, -CH_2OH$) ეკვატორიალურ მდგომარეობაში. D-გლუკოპირანოზის შემთხვევაში ჭარბობს β -ანომერი, რადგან α -ანომერისაგან განსხვავებით, მასში ნახევარაქეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფი, სხვა ჰიდროქსილის ჯგუფების მსგავსად, ეკვატორიალურ მდგომარეობაშია:



უნდა აღინიშნოს, რომ β -D-გლუკოპირანოზა ერთადერთი მონოსაქარიდია, რომელშიც ყველა მოცულობითი ჩამნაცვლებელი ეკვატორიალურ მდგომარეობაშია. ეს არის მისი მაღალი თერმოდინამიკური მდგრადობისა და, აქედან გამომდინარე, ბუნებაში ფართოდ გავრცელების მიზეზი.

მონოსაქარიდების ფიზიკური და ქიმიური თვისებები. მონოსაქარიდები წყალში ხსნადი კრისტალური ნივთიერებებია, მათ უმრავლესობას ტკბილი გემო აქვს. მოლეკულის შედგენილობაში ჰიდროქსილისა და ალდეჰიდური (ან კეტონური) ჯგუფების არსებობის გამო მონოსაქარიდები შედის სპირტებისა და კარბონილური ნაერთებისათვის დამახასიათებელ რეაქციებში. გარდა ამისა, შესაძლებელია ისეთი გარდაქმნების მიმდინარეობაც, რომლებიც დაკავშირებულია ციკლური სტრუქტურის არსებობასთან. რეაქციები ძალზე მრავალრიცხოვანია, ამიტომ ქვემოთ ყურადღება, ძირითადად, გამახვილებულია მონოსაქარიდების მხოლოდ იმ თვისებებზე, რომელთაც განსაკუთრებული ბიოლოგიური მნიშვნელობა აქვთ.

სპირტებთან, ფენოლებთან და სხვა ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველ ნაერთებთან ურთიერთქმედებისას, მჟავური კატალიზის პირობებში, მონოსაქარიდები წარმოქმნის ციკლურ აცეტალებს – გლიკოზიდებს (გლუკოზიდებს, მანოზიდებს, გალაქტოზიდებს და ა.შ.). ამ რეაქციის მიმდინარეობა ადვილი ასახსნელია, თუ გავითვალისწინებთ, რომ მონოსაქარიდები გვხვდება ციკლური ნახევარაქეტალების (ნახევარკეტალების) სახით:

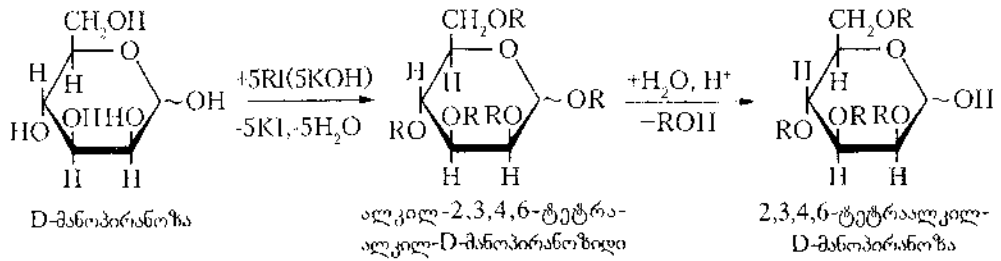


გლიკოზიდები, ყველა სხვა აცეტალის ანალოგიურად, ადვილად ჰიდროლიზდება განზავებული მჟავებით, მაგრამ ისინი საკმაოდ მდგრადები არიან სუსტ ტუტე არეში ჰიდროლიზის მიმართ. ამასთან, ფურანოზიდები, პირანოზიდებთან შედარებით, გაცილებით უფრო სწრაფად ჰიდროლიზდება.

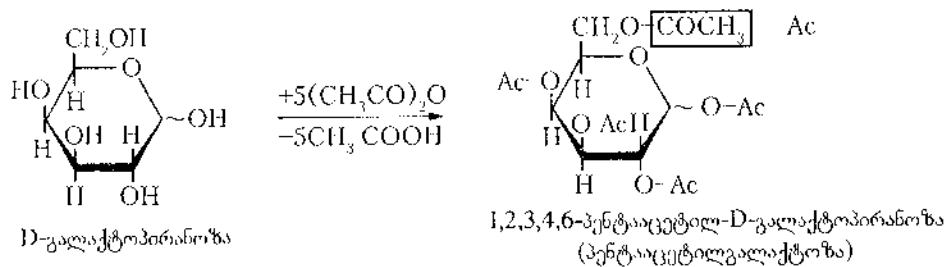
გლიკოზიდური ნახშირბადატომის კონფიგურაციის დასადგენად ფართოდ იყენებენ ფერმენტულ ჰიდროლიზს. გლიკოზიდების ჰიდროლიზი ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი რეაქციაა ნახშირწყლების ქიმიაში. იგი წარმოადგენს გლიკოზილირების საპირისპირო პროცესს. ჰიდროლიზის საშუალებით ხდება ორგანიზმში პოლისაქარიდების დაშლა. ამ პროცესის შედეგად მიიღება ნახშირწყალი და არანახშირწყლოვანი ბუნების ნაერთი – აგლიკონი. ბუნებრივ გლიკოზიდებში ამ უკანასკნელის როლში გვევლინება ფენოლები, სტეროიდები, ზოგჯერ კი, თვით მონოსაქარიდები. ასეთ გლიკოზიდებს O-გლიკოზიდებს უწოდებენ, რადგან ნახშირწყალსა და აგლიკონს შორის ბმა ჟანგბადატომის საშუალებით მყარდება. ბუნებრივი O-გლიკოზიდები, ძირითადად, β -ფორმით არსებობს.

გლიკოზიდების მნიშვნელოვანი ჯგუფია N-გლიკოზიდები, რომლებშიც ნახშირწყალსა და აგლიკონს შორის ბმა ზორცილდება აზოტის ატომის საშუალებით. N-გლიკოზიდებს მიეკუთვნება: ნუკლეოზიდები, ნუკლეოტიდები, ზოგიერთი კოფერმენტი, ანტიბიოტიკი და სხვ.

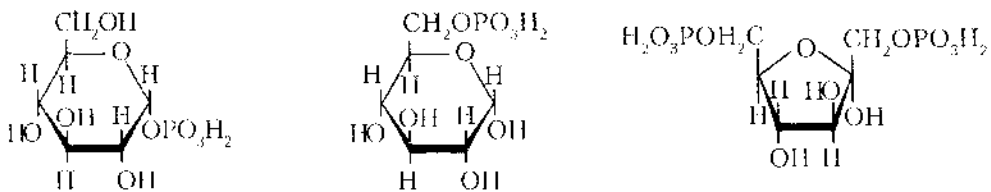
ალკილჰალოგენიდებთან და ალკილსულფატებთან ურთიერთქმედებისას მონოსაქარიდები წარმოქმნის მარტივ ეთერებს. ამასთან, სხვა ჰიდროქსილის ჯგუფებთან ერთად რეაქციაში შედის ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფიც. აღსანიშნავია, რომ მჟავა არეში ხდება მხოლოდ გლიკოზიდური ბმის გაწყვეტა, მაშინ როცა სხვა მარტივეთერული ბმები ამ პირობებში საკმაოდ მტკიცეა:



მაცილირებელი აგენტების (მაგალითად, მჟავათა ანჰიდრიდების) ურთიერთქმედებისას მონოსაქარიდები წარმოქმნის რთულ ეთერებს, რომლებიც ჰიდროლიზდება როგორც ტუტე, ისე მჟავა არეში:

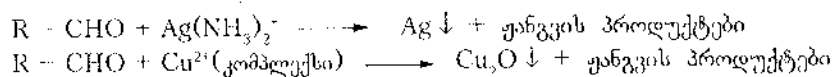


მონოსაქარიდების რთული ეთერებიდან განსაკუთრებით საყურადღებოა ფოსფორმჟავა ეთერები (ფოსფატები). ეს ნაერთები შედის ნებისმიერი ცხოველური და მცენარეული ორგანიზმის შედგენილობაში. რიბოზისა და დეზოქსირიბოზის ფოსფატები ნუკლეინმჟავებისა და კოფერმენტების სტრუქტურული ელემენტებია. ნახშირწყლების მეტაბოლიზმი, ფოტოსინთეზი, დუდილი და მრავალი სხვა ბიოლოგიური პროცესი ხორციელდება მონოსაქარიდების ფოსფატების მონაწილეობით. ამ უკანასკნელოდან აღსანიშნავია გლუკოზა-1-ფოსფატი, გლუკოზა-6-ფოსფატი, და ფრუქტოზა-1,6-დიფოსფატი:



ნახშირწყლების რეაქციისუნარიანობის გაზრდის გარდა, ფოსფორილირება უჯრედისათვის იმიტომაც არის ხელსაყრელი, რომ ეს ეთერები უჯრედის მემბრანაში ვერ გადის. ე.ი. უჯრედი ნახშირწყლებს იკავებს მათი ფოსფორილირებულ მდგომარეობაში არსებობის გამო.

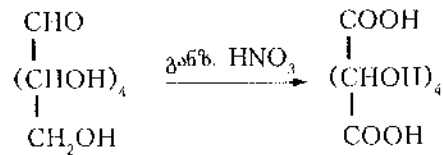
მონოსაქარიდებისათვის ძალზე მნიშვნელოვანია დაჟანგვის რეაქციები. პირობების მიხედვით ამ დროს შესაძლებელია განსხვავებული პროდუქტების წარმოქმნა. ტუტე არეში მონოსაქარიდების ჟანგვა, როგორც წესი, დაკავშირებულია მოლეკულაში ნახშირბადული ჯაჭვის დესტრუქციასთან, ნეიტრალურ და მჟავა არეში კი ნახშირბადული ჯაჭვი შენარჩუნებულია. ტუტე არეში ჟანგვის რეაქციებიდან აღსანიშნავია ალდოზების რეაქცია ვერცხლის ოქსიდის ამიაკურ ხსნართან (ტოლენისის რეაქტივი) და ტუტე ხსნარში Cu^{2+} -ის კომპლექსებთან ტარტრატ- (ფელინგის რეაქტივი) ან ციტრატ-იონებთან (ბენედიქტის რეაქტივი):



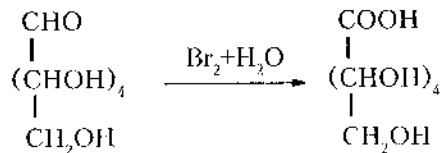
აღნიშნული რეაქციები დამახასიათებელია როგორც ალდოზებისათვის, ისე კეტოზებისათვის, რადგან კეტოზები ტუტე არეში ალდოზებად იზომერიზდება. თუ ნახშირწყალი ექვემდებარება ამ რეაქციებს, იგი აღმდგენია. ფელინგისა და ბენედიქტის რეაქტივებს იყენებენ კლინიკურ ლაბორატორიაში გლუკოზის აღმოსაჩენად.

მჟავა და ნეიტრალურ არეში დაჟანგვისას პირობების მიხედვით შესაძლებელია განსხვავებული პროდუქტების მიღება. ჟანგვებული აზოტმჟავათი ალდოჰექსოზების ჟანგვისას ერთდროულად ხდება

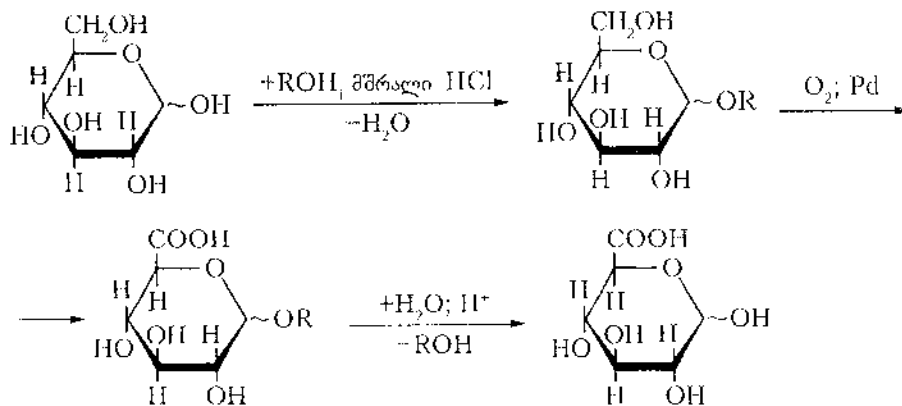
როგორც ალდეჰიდის, ისე პირველადსპირტული ჯგუფის ჟანგვა და წარმოიქმნება გლიკარმჟავები (გლუკარმჟავა, გალაქტარმჟავა, მანარმჟავა და ა.შ.):



მონოსაქარიდებზე სუსტი მჟანგავების (მაგალითად, ბრომიანი წყლის) მოქმედებისას ხდება მხოლოდ ალდეჰიდური ჯგუფის ჟანგვა გლიკონმჟავების (გლუკონმჟავა, გალაქტონმჟავა, მანონმჟავა და ა.შ.) წარმოქმნით:



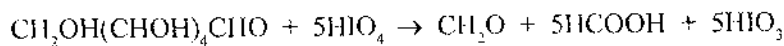
მხოლოდ პირველადსპირტული ჯგუფის ჟანგვისას ხდება გლიკურონმჟავების (გლუკურონმჟავა, გალაქტურონმჟავა, იდურონმჟავა და ა.შ.) წარმოქმნა, ამ უკანასკნელთა სინთეზი საკმაოდ რთულია, რადგან ჟანგვამდე აუცილებელია ალდეჰიდური ჯგუფის დაცვა:



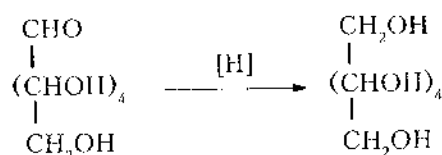
უნდა აღინიშნოს, რომ წარმოქმნილი გლიკონმჟავები მჟავა არეში გარდაიქმნება შესაბამის ლაქტონებად. ამასთან, მონოსაქარიდებისაგან განსხვავებით, სადაც უფრო სტაბილურია 1,5-ციკლი (δ-ლაქტონი), გლიკონმჟავებში, ჩვეულებრივ, ხდება 1,4-ციკლის (γ-ლაქტონი) წარმოქმნა, ხოლო δ-ლაქტონი იშვიათად მიიღება.

გლიკურონმჟავები შედარებით ადვილად დეკარბოქსილირდება, ამიტომ ამ გზით შესაძლებელია ჰექსოზებიდან პენტოზების მიღება. მონოსაქარიდების ჟანგვის ეს პროდუქტები, ხსნადი გლიკურონიდების სახით, ორგანიზმიდან შარდთან ერთად გამოყოფს ტოქსიკურ ნივთიერებებს. გლიკურონმჟავური ნაშთები გვხვდება, აგრეთვე, ზოგიერთი პოლისაქარიდის შედგენილობაში.

როგორც ცნობილია, ვიცინალური სპირტები რეაგირებენ იოდმჟავასთან C - C ბმის გაწყვეტით. ანალოგიურად ხდება ჟანგვის პროცესი მონოსაქარიდებშიც (პერიოდატული ჟანგვა). მაგალითად, ალდოჰექსოზების ჟანგვა შემდეგი განტოლებით მიმდინარეობს:



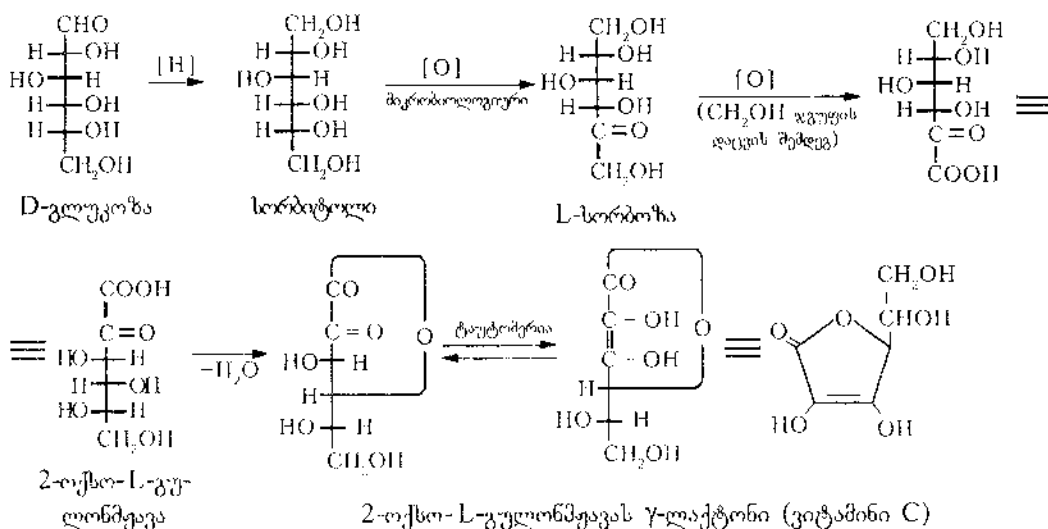
ნიკელის ან პალადიუმის კატალიზატორის თანაობისას მონოსაქარიდების წყალბადით აღდგენის შედეგად მრავალატომიანი სპირტები - ალდიტოლები წარმოიქმნება. მაგალითად, გლუკოზიდან მიიღება გლუციტოლი ანუ სორბიტოლი, გალაქტოზიდან გალაქტიტოლი ანუ დულციტოლი, ქსილოზიდან - ქსილიტოლი და ა.შ.



ალდიტოლები წყალში ადვილად ხსნადი, ტკბილი გემოს მქონე კრისტალური ნივთიერებებია. ზოგიერთი მათგანი (ქსილიტოლი, სორბიტოლი) გამოიყენება შაქრის შემცველად დიაბეტის დროს. მანიტოლის ჰიპერტონულ ხსნარს გააჩნია ძლიერი დიურეზული მოქმედება, გამოიყენება თავის ტვინის შეშუპების, თავის ქალას შიგა წნევის შესამცირებლად, თირკმლების უკმარისობის დროს და მრავალ სხვა შემთხვევაში, როცა საჭიროა დიურეზის გაძლიერება.

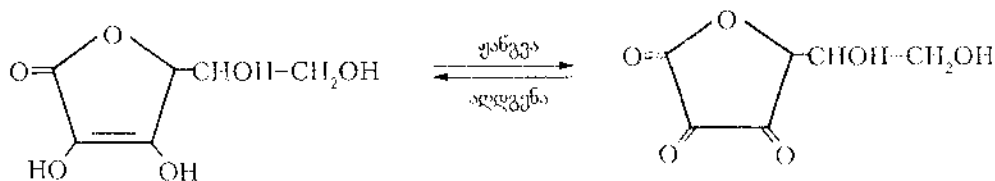
ალდგენის რეაქციით კეტოზას განასხვავებენ ალდოზისაგან, რადგან ეს უკანასკნელი მხოლოდ ერთ პროდუქტს წარმოქმნის, ხოლო კეტოზა — ორს (ახალი ქირალური ცენტრის წარმოქმნის გამო შესაძლებელია ორი დიასტერეომერის სინთეზი). მაგალითად, ფრუქტოზის ალდგენისას მიიღება სორბიტოლი და მანიტოლი.

აღსანიშნავია, რომ გლუკოზის ალდგენით სორბიტოლის მიღების პროცესი D-გლუკოზიდან L-ასკორბინმჟავას (ვიტამინი C) საწარმოო სინთეზის დროს ერთ-ერთი სტადიაა:



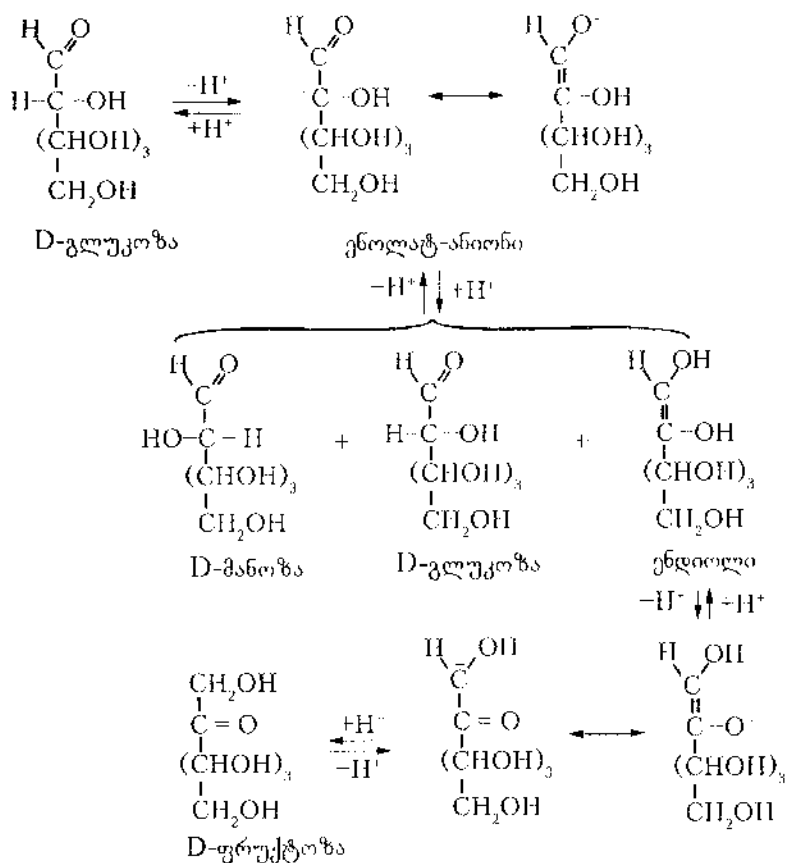
უნდა აღინიშნოს, რომ D-ასკორბინმჟავას არა მარტო არ გააჩნია ვიტამინური თვისებები, არამედ C ანტივიტამინსაც კი წარმოადგენს.

ორგანიზმში ასკორბინმჟავა, როგორც კოფაქტორი, მონაწილეობს ჟანგვა-ალდგენით პროცესებში, თუმცა, დღემდე არ არის გამოყოფილი ფერმენტული სისტემები, რომელთა პროსთეიტული ჯგუფიც C ვიტამინის შეიცავს. იგი ძლიერი აღმდგენია. ამ თვისებას მას ენდოლური სტრუქტურა ანიჭებს (სხვა α-ჰიდროქსიკარბონილური ნაერთებისაგან განსხვავებით, ასკორბინმჟავა ფიქსირებული ენდოლია). დაუანგვის შედეგად წარმოიქმნება L-დეჰიდროასკორბინმჟავა, რომელიც ალდგენისას კვლავ L-ასკორბინმჟავაში ადვილად გადადის:



L-ასკორბინმჟავა ამჟღავნებს ძლიერ მჟავურ თვისებებს, რაც გამოწვეულია ენდოლური ფრაგმენტის ერთ-ერთი ჰიდროქსილის ჯგუფის დისოციაციით (წარმოიქმნება ასკორბატ-იონი). C ვიტამინის ნაკლებობა ორგანიზმში იწვევს სხვადასხვა დაავადებებს (მაგალითად, სურავანდს). იგი შედის ციტრუსების, კენკროვნების, ბოსტნეულისა და რძის შემადგენლობაში. ამასთანავე უნდა აღინიშნოს, რომ ასკორბინმჟავას γ-ლაქტონური ციკლი ადვილად ჰიდროლიზდება ტუტე ან ნეიტრალურ არეში გახურებისას. ამიტომ, მონარშულ ბოსტნეულში C ვიტამინის შემცველობა გაცილებით ნაკლებია, ვიდრე ნედლში. სამედიცინო პრაქტიკაში ასკორბინმჟავას იყენებენ რიგი ინფექციური და იმუნური დაავადებების, ათეროსკლეროზის, გაციების და სიმსივნეების ქიმიოთერაპიული მკურნალობის დროს.

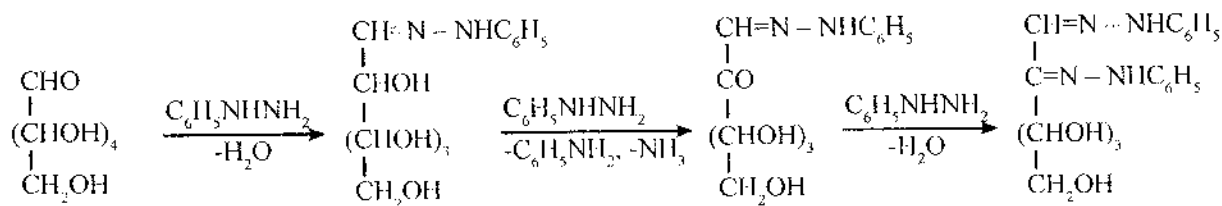
ოთახის ტემპერატურაზე, სუსტ ტუტე არეში ხდება მონოსაქარიდების ეპიმერიზაცია. მაგალითად, გლუკოზის ხსნარზე კირიანი წყლის დამატებისას რამდენიმე დღის შემდეგ მიიღება D-გლუკოზის (63,5%), D-მანოზის (2,5%) და D-ფრუქტოზის (31%) ნარევი:



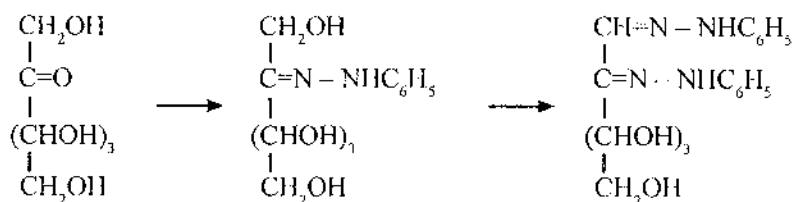
D-გლუკოზის მეორე ნახშირბადატომთან დაკავშირებული წყალბადის ატომი ძვრადობით გამოირჩევა. რადგან ელექტრონაქცეპტორულ ჰიდროქსილის და ალდეჰიდის ჯგუფებთან ახლოს მდებარეობს. სუსტ ტუტე არეში ხდება მისი მოწყვეტა და ენოლატ-ანიონის წარმოქმნა. ეს უკანასკნელი შეიძლება კვლავ პროტონირდეს და იმის მიხედვით, თუ რომელი მხრიდან მოხდება პროტონის მიერ ენოლატ-ანიონის შეტევა, წარმოიქმნება D-გლუკოზა ან D-მანოზა. ალტერნატიულ ვარიანტში ენოლატ-ანიონის პროტონირება შეიძლება მოხდეს უანგბადის ატომთან. ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება ესდიოლური ფრაგმენტის შემცველი ნაერთი, რომელიც მეორე ნახშირბადატომთან დაკავშირებული ჰიდროქსილის ჯგუფის პროტონის მოწყვეტისას გარდაიქმნება ახალ ენოლატ-ანიონად. ამ უკანასკნელის ხელახალი პროტონირებით კი მიიღება D-ფრუქტოზა.

სუსტ ტუტე არეში ალდოზებისა და კეტოზების ურთიერთგადასვლით აიხსნება ერთი შეხედვით გაუგებარი ფაქტი – ფრუქტოზის რეაქცია ტოლენისისა და ფელინგის რეაქტივებთან.

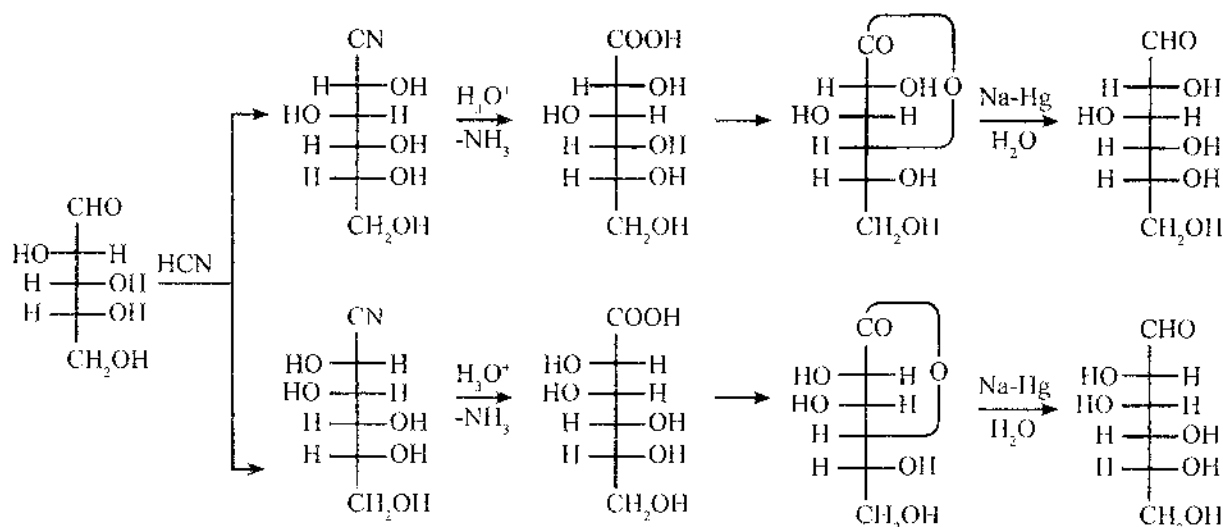
ალდოზების ალდეჰიდის ჯგუფი რეაგირებს როგორც ჰიდროქსილამინთან, ისე ფენილჰიდრაზინთან. ამასთან, პირველ რეაგენტთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ოქსიმები, ხოლო ფენილჰიდრაზინთან მოქმედებისას წარმოიქმნილი ფენილჰიდრაზონი ჭარბი რეაგენტის შემთხვევაში გარდაიქმნება ოზაზონად. ამ დროს კარბონილის ჯგუფის მეზობელი CHOH ჯგუფი დეჰიდრირდება (გარდაქმნის რა ფენილჰიდრაზინის მეორე მოლეკულას ანილინად და ამიაკად) და შემდეგ კონდენსირდება ფენილჰიდრაზინის მესამე მოლეკულასთან ოზაზონის წარმოქმნით:



კეტოზები ანალოგიურად, ოღონდ გაცილებით ადვილად რეაგირებს. ამასთან, იქნაგება კარბონილის ჯგუფის მეზობლად მდებარე პირველადი სპირტული ჯგუფი:

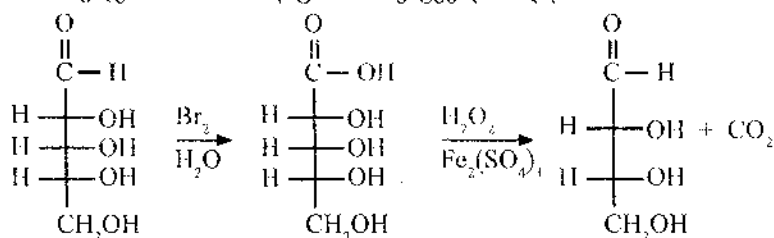


აღღოზებზე და კეტოზებზე ციანწყალბადმეყვას მოქმედებით ახალი ქირალური ცენტრის წარმოქმნის გამო მიიღება ორი ჰიდროქსინიტრილი, რომელთა ჰიდროლიზით ორი გლიკონმეყვა წარმოიქმნება. ამ მეყვების შესაბამის ლაქტონებად გარდაქმნითა და ნატრიუმის ამაღგამით შემდგომი აღღგენით შესაძლებელია ნახშირბადული ჯაჭვის დაგრძელება. მაგალითად, არაბინოზადან მიიღება მანოზა და გლეკოზა:

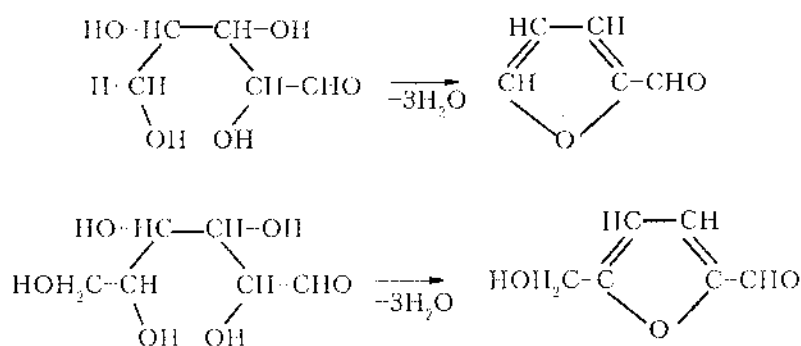


აღნიშნული გარდაქმნები პირველად ჩატარებულ იქნა გერმანელი ქიმიკოსების ჰაინრიხ კილიანისა და ემილ ფიშერის მიერ და კილიანი-ფიშერის სინთეზის სახელწოდებით არის ცნობილი.

ოტო რუფის მიერ შემოთავაზებულ იქნა კილიანი-ფიშერის სინთეზის საპირისპირო, ჯაჭვის დამოკლების მეთოდი, რომლის მიხედვითაც აღღოზებს ბრომიანი წყლით ჟანგავენ შესაბამის გლიკონმეყვებამდე, ხოლო ამ უკანასკნელთა ჟანგებით დეკარბოქსილირებით წყალბადის ზეუანგით, რკინა (II)-ის სულფატის თანაობისას, წარმოიქმნება ერთი ნაკლები ნახშირბადატომის შემცველი აღღოზა:



ძლიერ მინერალურ მეყვებთან ერთად გაცხელებისას ხდება მონოსაქარიდების დეჰიდრატაცია. ამასთან, აღღოპენტოზები წარმოქმნის ფურფუროლს, ხოლო აღღო- და კეტოპექსოზები - 5-ჰიდროქსიმეთილფურფუროლს:

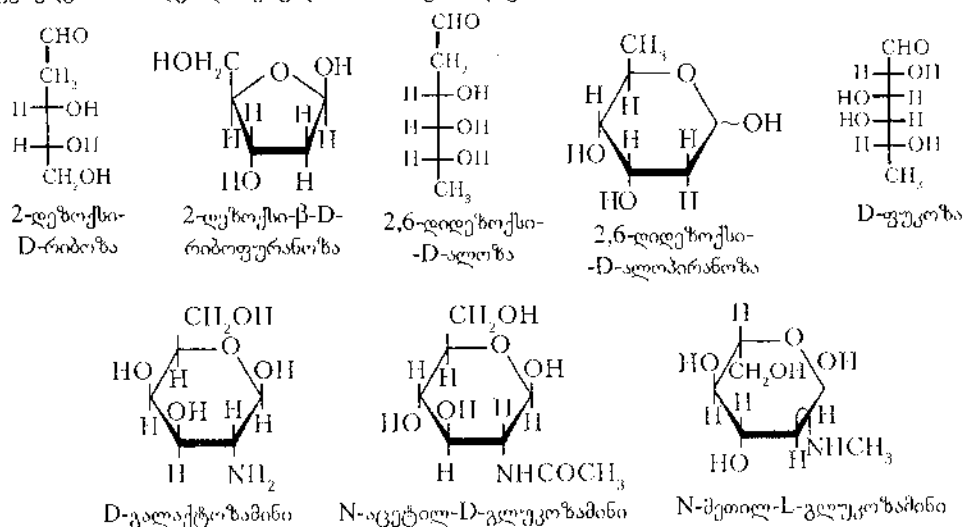


აღნიშნული ნაერთები რეაგირებს ფენოლებთან და არომატულ ამინებთან შეფერილი პროდუქტების წარმოქმნით, რის გამოც ამ რეაქციებს ზოგჯერ მონოსაქარიდების თვისებრივი და რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის იყენებენ.

მონოსაქარიდების ნაწარმები. მონოსაქარიდების ნაწარმებს მიეკუთვნება მონოსაქარიდული ბუნების ნაერთები, რომელთა მოლეკულებში ერთი ან რამდენიმე ჰიდროქსილის ჯგუფი შეცვლილია წყალბადის ატომით ან რომელიმე ფუნქციური ჯგუფით. ამ ნაწარმებიდან აღსანიშნავია დეზოქსიშაქრები და ამინოშაქრები. პირველ შემთხვევაში ერთი ან ორი ჰიდროქსილის ჯგუფი მონოსაქარიდის მოლეკულაში შეცვლილია წყალბადის ატომით, ხოლო მეორე შემთხვევაში — ამინოჯგუფით. ამასთან, ამინოჯგუფი, როგორც წესი, მეორე ნახშირბადატომთან ჩანაცვლდება.

დეზოქსიშაქრებიდან აღსანიშნავია: 2-დეზოქსი-D-რიბოზა, რომელიც შედის ნუკლეინმჟავათა შედგენილობაში; 2,6-დიდეზოქსი-D-ალოზა ანუ D-დიეიტოქსოზა, რომელიც შედის საგულე გლიკოზიდების შედგენილობაში და ნ-დეზოქსი-D-გალაქტოზა ანუ ფუკოზა, რომელიც გვხვდება მრავალ მიკრობულ პოლისაქარიდში.

ამინოშაქრებიდან ყურადღებას იმსახურებს D-გლუკოზისა და D-გალაქტოზის 2-ამინონაწარმები. მათი ამინოჯგუფი შეიძლება აცილირებული იყოს ძმარმჟავას ან გოგირდმჟავას (შედარებით იშვიათად) ნაშთით. ზოგჯერ გვხვდება N-ალკილირებული მონოსაქარიდიც.



19.2. ოლიგოსაქარიდები

ოლიგოსაქარიდებს შუალედური ადგილი უჭირავს მონო- და პოლისაქარიდებს შორის. მათი მოლეკულები, როგორც წესი, შეიცავს ათამდე მონოსაქარიდულ ნაშთს.

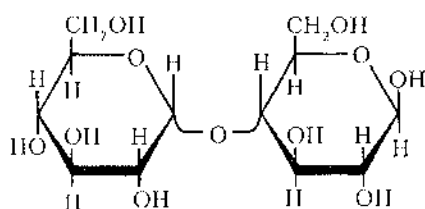
დისაქარიდები (ბიოზები) ორი ერთნაირი ან განსხვავებული მონოსაქარიდული ნაშთისაგან შედგება. ეს ნაშთები ერთმანეთთან დაკავშირებულია O-გლიკოზიდური ბმით (გლიკოზიდურ ბმაში აღნიშვნა α ან β მიუთითებს ბმის წარმოქმნაში მონაწილე პირველი მონოსაქარიდის მოლეკულაში ანომერული ნახშირბადატომის კონფიგურაციაზე), რომელიც მიიღება ერთი მონოსაქარიდის ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფისა და მეორე მონოსაქარიდის ნებისმიერი, მათ შორის ნახევარაცეტალური, ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე. თუ დისაქარიდის რომელიმე მონოსაქარიდული ნაშთი შეიცავს ნახევარაცეტალურ ჰიდროქსილის ჯგუფს, მაშინ ის აღმდგენია, წინააღმდეგ შემთხვევაში — არააღმდგენი. დისაქარიდები მჟავა არეში მონოსაქარიდებამდე ჰიდროლიზდება.

აღმდგენი დისაქარიდების მნიშვნელოვანი წარმომადგენლებია: მალტოზა, ცელობიოზა, ლაქტოზა და გენციობიოზა. მალტოზა ანუ ალაოს (ლათ. maltum) შაქარი α-ამილაზით სახამებლის ჰიდროლიზის ძირითადი პროდუქტია. ეს ფერმენტი განსაკუთრებით დიდი რაოდენობითაა ალაოში (ხელოვნურად გაღივებული, აქტიური ფერმენტების შემცველი მარცვლეული). საჭმლის მომნელებელ ტრაქტში ნერწყვისა და პანკრეასის წვენის α-ამილაზას მოქმედებით სახამებელი განიცდის ფერმენტულ ჰიდროლიზს მალტოზის წარმოქმნით, რომელიც ნაწლავის წვენის ფერმენტის — მალტაზას მოქმედებით გლუკოზის ორ მოლეკულად იშლება.

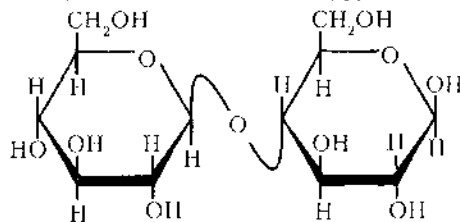
მალტოზაში D-გლუკოპირანოზის ორი მოლეკულა ერთმანეთთან შეერთებულია α-(1→4)-გლიკოზიდური ბმით. ამ ბმის წარმოქმნაში მონაწილე ანომერულ ნახშირბადის ატომს აქვს α-კონფიგურაცია, ხოლო

თავისუფალი ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველ ანომერულ ნახშირბადის ატომს შეიძლება ჰქონდეს როგორც α - (α -მალტოზა), ისე β -კონფიგურაცია (β -მალტოზა). ამ დისაქარიდის სრული სახელწოდებაა α -D-გლუკოპირანოზილ-(1 $\rightarrow$ 4)- α (ან β)-D-გლუკოპირანოზა.

ცელობიოზა მიიღება ცელულოზის არასრული ჰიდროლიზით. მისი მოლეკულა შედგება (1 $\rightarrow$ 4) გლიკოზიდური ბმით დაკავშირებული ორი D-გლუკოპირანოზის ნაშთისაგან. ამასთან, მალტოზისაგან განსხვავებით, გლიკოზიდური ბმის წარმოქმნაში მონაწილე ანომერულ ნახშირბადის ატომს β -კონფიგურაცია გააჩნია. ცელობიოზის სახელწოდებაა β -D-გლუკოპირანოზილ-(1 $\rightarrow$ 4)- α (ან β)-D-გლუკოპირანოზა.



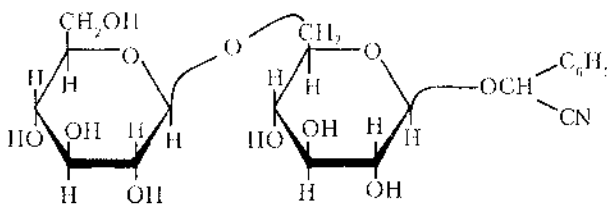
α -მალტოზა



β -ცელობიოზა

როგორც მალტოზის, ისე ცელობიოზის მეაუერი ჰიდროლიზით გლუკოზა წარმოიქმნება. ადამიანის ორგანიზმში მალტოზა ჰიდროლიზდება ფერმენტ α -გლუკოზიდაზით (მალტაზით), რომელიც არ არის აქტიური ცელობიოზის მიმართ. ეს უკანასკნელი ჰიდროლიზდება β -გლუკოზიდაზით, რომელიც ადამიანის ორგანიზმში არ გვხვდება. ამიტომ, ცხოველებისაგან განსხვავებით, რომელთაც საჭმლის მომწელებელ ტრაქტში გააჩნიათ β -გლუკოზიდაზური აქტივობის მქონე ბაქტერიები, ადამიანებისათვის საკვებ პროდუქტს არ შეიძლება წარმოადგენდეს ცელობიოზა და მისი შესაბამისი პოლისაქარიდი ცელულოზა.

β -D-გლუკოზის ნაშთების (1 $\rightarrow$ 6)-გლიკოზიდური ბმით შეერთებისას წარმოიქმნება დისაქარიდი გენციობიოზა - β -D-გლუკოპირანოზილ-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-გლუკოპირანოზა. იგი შედის მრავალი მცენარეული გლიკოზიდის შემადგენლობაში. მაგალითად, მწარე ნუშიდან გამოყოფილი გლიკოზიდის - ამიგდალინის აგლიკონი ბენზალდეჰიდის ციანჰიდრინია:

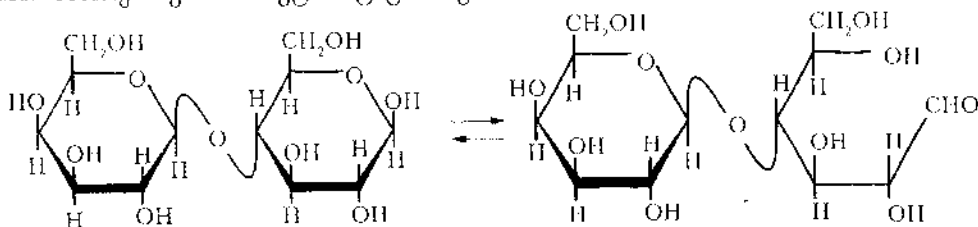


ამიგდალინი

β -გლიკოზიდაზით ამიგდალინის ჰიდროლიზისას წარმოქმნილი ციანწყალბადმევათი აიხსნება ამ გლიკოზიდის მოშლამდელი მოქმედება.

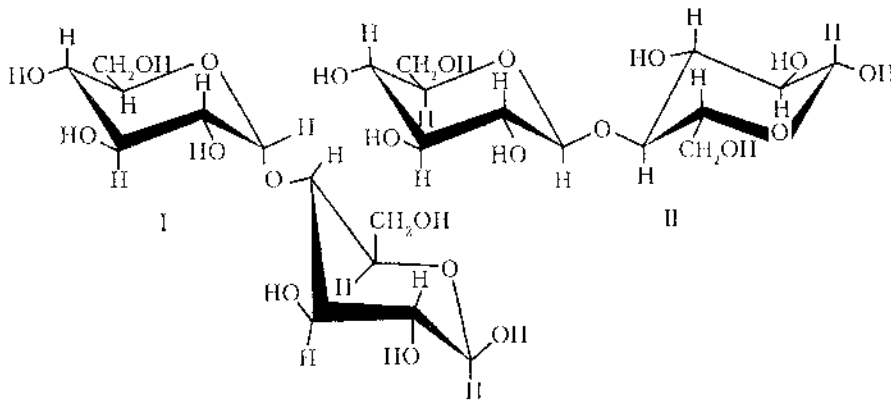
დისაქარიდების მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია ლაქტოზა ანუ რძის შაქარი. იგი შედის რძის შემადგენლობაში (4-5%) და ღებულობენ რძის შრატთან ზაჭოს მოცილების შემდეგ. ლაქტოზის მოლეკულაში β -გალაქტოპირანოზისა და β -გლუკოპირანოზის ნაშთები ერთმანეთთან შეერთებულია (1 $\rightarrow$ 4)-გლიკოზიდური ბმით. ამასთან, D-გალაქტოპირანოზის ნაშთის ანომერულ ნახშირბადის ატომს აქვს ფიქსირებული β -კონფიგურაცია, ხოლო D-გლუკოპირანოზის ნაშთის ანომერულ ნახშირბადის ატომს კი შეიძლება ჰქონდეს როგორც α - (α -ლაქტოზა), ისე β - (β -ლაქტოზა) კონფიგურაცია. აქედან გამომდინარე, β -ლაქტოზის სახელწოდებაა β -D-გალაქტოპირანოზილ-(1 $\rightarrow$ 4)- β -D-გლუკოპირანოზა. ლაქტოზას იყენებენ ფარმაცევტულ პრაქტიკაში ფხვნილებისა და აბების დასამზადებლად, როგორც ნაკლებპიგროსკოპიულ ნახშირწყალს, და, აგრეთვე, ჩვილი ბავშვების საკვებად.

ყველა ზემოთ მოყვანილი დისაქარიდი შედის მონოსაქარიდისათვის დამახასიათებელ მრავალ ქიმიურ რეაქციაში. მაგალითად, ისინი წარმოქმნიან მარტივ და რთულ ეთერებს, იუანგებიან შესაბამის ბიონურ მჟავებად. თითოეული აღნიშნული დისაქარიდი შეიძლება არსებობდეს როგორც ღია, ისე ციკლური სახით, რის გამოც მათ ხსნარებს გააჩნია მუტაროტაციის უნარი.



β -ლაქტოზა

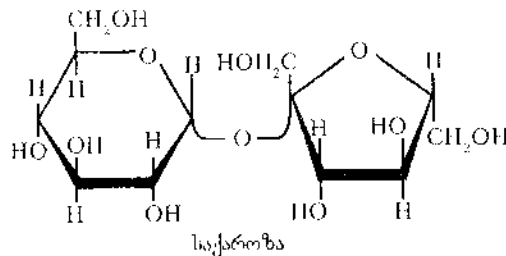
აღნიშნული დისაქარიდებიდან მალტოზის კონფორმაცია განსხვავებულია დანარჩენებისაგან, რაც იმითაა გამოწვეული, რომ სხვადასხვა მათი კონფიგურაციები – α -გლიკოზიდური ბმა მალტოზაში აქსიალურადაა განლაგებული, მაშინ როცა დანარჩენ დისაქარიდებში β -გლიკოზიდური ბმა ეკვატორიალურია.



სურ. 19.2. დისაქარიდების კონფორმაცია I – β -მალტოზა, II – β -ცელობიოზა

არააღმდგენ დისაქარიდებში არ არის თავისუფალი ნახევარაცეტალური ჰიდროქსილის ჯგუფი, რის გამოც მათ არა აქვთ ციკლო-ოქსო ტაუტომერიისა და, აქედან გამომდინარე, მუტაროტაციის უნარი. ამგვარი მიზეზით, ამ დისაქარიდთა ხსნარები არ რეაგირებს ტოლენსის, ფელინგისა და ბენედიქტის რეაქტივებთან, ე.ი. მათ არ გააჩნიათ აღმდგენი უნარი.

არააღმდგენი დისაქარიდების მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია საქაროზა. იგი ფართოდაა გავრცელებული მცენარეთა სამყაროში და მცირე რაოდენობით მაინც შედის თითქმის ყველა მცენარის შემადგენლობაში. განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით გვხვდება შაქრის ლერწმისა და შაქრის ჭარხლის შემადგენლობაში (28%), საიდანაც ხორციელდება საწარმოო მასშტაბით მისი მიღება. ამ დისაქარიდში D-გლუკოზა (პირანოზულ ფორმაში) დაკავშირებულია D-ფრუქტოზასთან (ფურანოზულ ფორმაში) ანოტერულ ნახშირბადის ატომებთან არსებული ჰიდროქსილის ჯგუფების ხარჯზე:



არააღმდგენ დისაქარიდებში მონოსაქარიდის მეორე მოლეკულის სახელწოდება ღებულობს გლიკოზიდებისათვის დამახასიათებელ დაბოლოებას ოზიდი. აქედან გამომდინარე, საქაროზის სახელწოდებაა α -D-გლუკოპირანოზიდ-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-ფრუქტოფურანოზიდი.

აღსანიშნავია, რომ საქაროზა სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყეს აბრუნებს მარჯვნივ ($[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$), ხოლო მისი ჰიდროლიზის შედეგად მიღებული პროდუქტებიდან ფრუქტოზა უფრო ძლიერ აბრუნებს პოლარიზაციის სიბრტყეს მარცხნივ ($[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$), ვიდრე გლუკოზა – მარჯვნივ ($[\alpha]_D^{20} = +52,7^\circ$). ამიტომაც, მათი ნარევი სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყეს მარცხნივ აბრუნებს. ამრიგად, საქაროზის ჰიდროლიზის შედეგად იცვლება ბრუნვის მიმართულება. ამ პროცესს ინვერსია ეწოდება, ხოლო ჰიდროლიზის შემდეგ მიღებულ ნარევს -- ინვერტული შაქარი.

19.3. პოლისაქარიდები

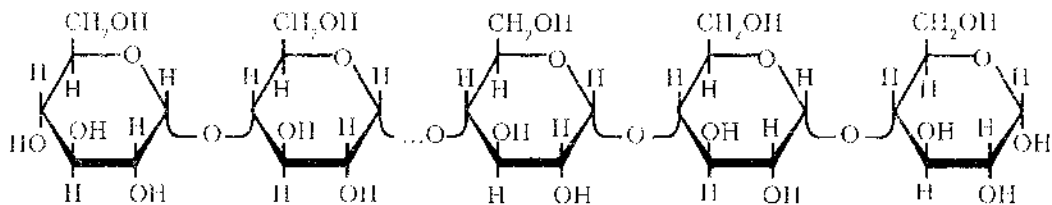
ნახშირწყლების უმრავლესობა ბუნებაში პოლისაქარიდების სახითაა გავრცელებული. პოლისაქარიდები (პოლიოზები, გლიკანები) მონოსაქარიდების ან მათი ნაწარმების პოლიკონდენსაციის შედეგად მიღებული მაღალმოლეკულური ნაერთებია. ქიმიური თვალსაზრისით, ეს ნაერთები უნდა განვიხილოთ როგორც პოლიგლიკოზიდები (პოლიაცეტალები). მონოსაქარიდის თითოეული ნაშთი გლიკოზიდური ბმით უკავშირდება წინა და მომდევნო ნაშთს. ამასთან, მომდევნო ნაშთთან დაკავშირება ხდება პეპტიდურ, ხოლო წინა ნაშთთან არაპეპტიდურ ჰიდროქსილის ჯგუფის საშუალებით. მცენარეული წარმოშობის პოლისაქარიდებში,

ძირითადად, (1→4)- და (1→6)-გლიკოზიდური ბმები წარმოიქმნება, ხოლო ცხოველური და ბაქტერიული წარმოშობის პოლისაქარიდებში, მათ გარდა, დამატებით გვხვდება (1→3)- და (1→2)-გლიკოზიდური ბმები. ჯაჭვის ბოლოში იმყოფება მონოსაქარიდის აღმდგენი ნაშთი, მაგრამ ამ უკანასკნელის წილი მთელ მოლეკულაში იმდენად მცირეა, რომ პოლიოზებს თითქმის არ ახასიათებს აღმდგენი თვისებები.

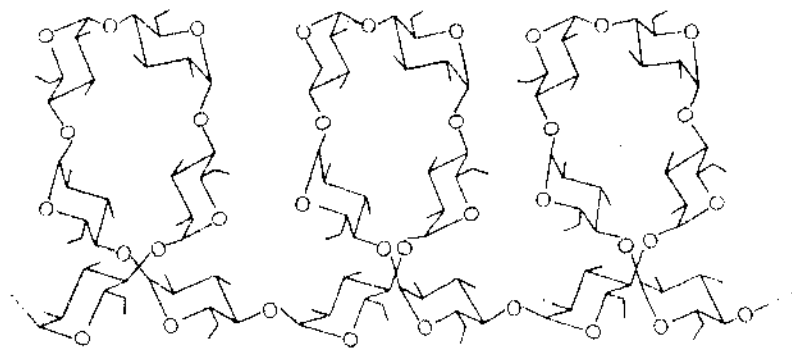
პოლისაქარიდთა გლიკოზიდური ბუნება განაპირობებს მათ ადვილ ჰიდროლიზს მჟავა ან ალკალიურ მდგარდობას ტუტე არეში. გლიკანების ჰიდროლიზის შედეგად ხდება მონოსაქარიდების ან მათი ნაწარმების წარმოქმნა, ხოლო არასრული ჰიდროლიზისას ოლიგოსაქარიდები (მათ შორის დისაქარიდები) მიიღება. პოლიოზებს გააჩნია დიდი მოლეკულური მასა, მათთვის დამახასიათებელია მაკრომოლეკულების ორგანიზაციის შედარებით მაღალი დონე. პირველად სტრუქტურასთან (მონომერული ნაშთების განსაზღვრული თანმიმდევრობა) ერთად აქ მნიშვნელოვან როლს ასრულებს მეორეული სტრუქტურა, რომელიც განპირობებულია მაკრომოლეკულური ჯაჭვის სივრცითი განლაგებით. პოლისაქარიდული ჯაჭვი შეიძლება იყოს განშტოებული ან არაგანშტოებული (ხაზოვანი). გლიკანი, რომელიც შედგება მხოლოდ ერთი მონოსაქარიდის (ან მისი ნაწარმის) ნაშთებისაგან, ჰომოპოლისაქარიდაა (ჰომოპოლიგლიკანია). მონოსაქარიდის ბუნების მიხედვით არჩევენ: გლუკანებს, გალაქტანებს, მანანებს და ა.შ. სხვადასხვა მონოსაქარიდული ნაშთებისაგან (ან მათი ნაწარმებისაგან) წარმოქმნილი გლიკანი ჰეტეროპოლისაქარიდაა (ჰეტეროპოლიგლიკანია).

ჰომოპოლისაქარიდებს მიეკუთვნება: სახამებელი, ცელულოზა, გლიკოგენი, დექსტრანები, ქიტინი და სხვ. სახამებელი α-გლუკოზის ნაშთებისაგან შემდგარი ორი ჰომოპოლისაქარიდის – ამილოზის (10-20%) და ამილოპექტინის (80-90%) ნარევი. იგი წარმოიქმნება მცენარეებში ფოტოსინთეზის შედეგად და სამარაგო ნახშირწყლის ფუნქციას ასრულებს. სახამებელი თეთრი ამორფული ნივთიერებაა; ცივ წყალში არ იხსნება, ცხელ წყალში კი ჯირჯვდება და მიხი გარკვეული ნაწილი თანდათანობით იხსნება. სახამებლის სწრაფი გაცხელებისას, მასში ჰიგროსკოპიული ტენის (10-20%) არსებობის გამო, ხდება მაკრომოლეკულური ჯაჭვის ჰიდროლიზური დაშლა და უფრო დაბალმოლეკულური პოლისაქარიდების ნარევის – დექსტრინების წარმოქმნა. ნაწილობრივ დექსტრინიზებული სახამებელი შედარებით კარგად იხსნება წყალში და ცნობილია ხსნადი სახამებლის სახელწოდებით. დექსტრინირება მიმდინარეობს პურის ცხობის პროცესში. დექსტრინებად გარდაქმნილი ფქვილის სახამებელი კარგი ხსნადობის გამო უფრო ადვილად შეითვისება ორგანიზმის მიერ.

ამილოზში D-გლუკოპირანოზული ნაშთები ერთმანეთთან დაკავშირებულია α-(1→4)-გლიკოზიდური ბმებით, ე.ი. ამილოზის დისაქარიდული ფრაგმენტი მალტოზაა. მისი ჯაჭვი არ არის განშტოებული, შეიცავს 200-1000 გლუკოზის ნაშთს, მაკრომოლეკულის მასა კი – 40000-160000 დალტონია.

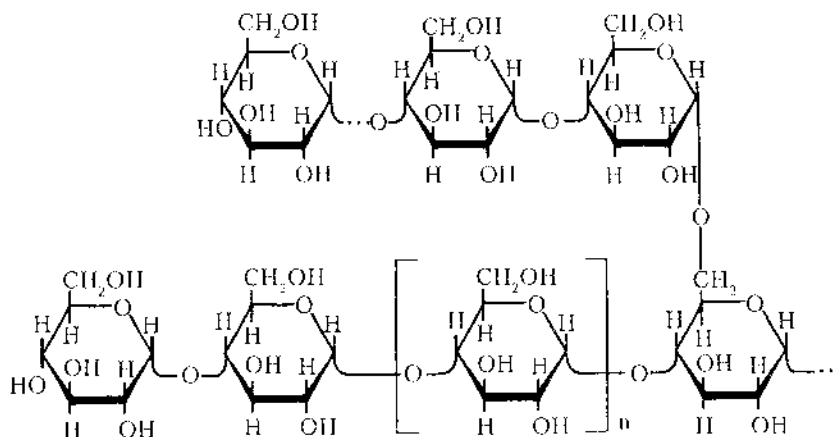


რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემების თანახმად, ამილოზის მაკრომოლეკულა სპირალურადაა დახვეული, რომლის თითოეულ ზვიაზე რ მონოსაქარიდული ნაშთი თავსდება:



მოლეკულის სპირალური კონფორმაცია განაპირობებს სპირალის ღერძის გახწვრივ ორიენტირებულ მცირე ზომის მოლეკულებთან კომპლექსწარმოქმნის შესაძლებლობას. იოდის ასეთ კომპლექსს ამილოზასთან ლურჯი შეფერვა გააჩნია, რის გამოც იგი გამოიყენება როგორც სახამებლის, ისე იოდის აღმოსაჩენად.

ამილოზისაგან განსხვავებით ამილოპექტინს განშტოებული აღნაგობა აქვს. მისი მოლეკულური მასა 1-6 მილიონს აღწევს. ამილოპექტინის ძირითად ჯაჭვში D-გლუკოპირანოზული ნაშთები ერთმანეთთან დაკავშირებულია α -(1 $\rightarrow$ 4)-, ხოლო განშტოების ადგილებში - α -(1 $\rightarrow$ 6)-გლიკოზიდური ბმებით. განშტოების წერტილებს შორის 20-25 გლუკოზის ნაშთი თავსდება:



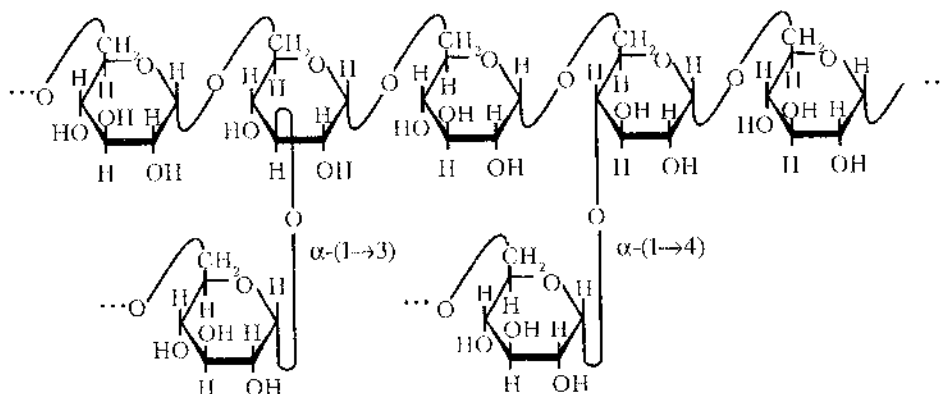
აღსანიშნავია, რომ ამილოპექტინის მაკრომოლეკულა ნაწილობრივ სპირალიზებულ მონაკვეთებს შეიცავს და იოლთან მოწითალო-იისფერ შეფერვას იძლევა. საჭმლის მომკვლევად ორგანიზმში მოქმედებს სხვადასხვა ფერმენტი, რომელთა საშუალებითაც სახამებლის მაკრომოლეკულაში ხორციელდება როგორც α -(1 $\rightarrow$ 4)-, ისე α -(1 $\rightarrow$ 6)-გლიკოზიდური ბმების გაწყვეტა, პიდროლიზის საბოლოო პროდუქტი კი გლუკოზაა.



სახამებელი დექსტრანები მალტოზა გლუკოზა

ადამიანისა და ცხოველის ორგანიზმის ერთადერთი სამარაგო ნახშირწყალაა გლიკოგენი (ცხოველური სახამებელი). აღნაგობით იგი წააგავს ამილოპექტინს, მაგრამ უფრო განშტოებულია, განშტოების წერტილებს შორის აქ 10-12 (ზოგჯერ ექვსიც) გლუკოზის ნაშთია. პირობითად შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ გლიკოგენის განშტოება ორჯერ ჭარბობს ამილოპექტინისას. ძლიერი განშტოება განაპირობებს ამ პოლისაქარიდის ენერგეტიკულ ფუნქციას, რადგან ამ შემთხვევაში შესაძლებელია საჭირო რაოდენობის გლუკოზის მოლეკულების სწრაფი მოწყვეტა. გლიკოგენის მოლეკულური მასა ზოგჯერ 100 მილიონს აღწევს. გლიკოგენი იოლთან მოწითალო-იისფერ შეფერვას იძლევა, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ მისი სტრუქტურა ამილოპექტინის სტრუქტურის მსგავსია.

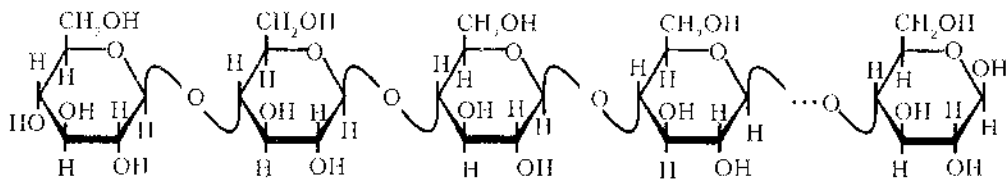
დექსტრანები ბაქტერიული წარმოშობის პოლისაქარიდებია. მათ ღებულობენ საქაროზის ხსნარზე გარკვეული სახის ბაქტერიების (*Leuconostus* და *Streptococcus*) მოქმედებით. დექსტრანებში α -D-გლუკოპირანოზული ნაშთები ერთმანეთთან შეერთებულია α -(1 $\rightarrow$ 6)-გლიკოზიდური ბმებით, განშტოების ადგილებში კი α -(1 $\rightarrow$ 4)-, α -(1 $\rightarrow$ 3)- და, უფრო იშვიათად, α -(1 $\rightarrow$ 2)-გლიკოზიდური ბმებია:



დექსტრანებს იყენებენ სისხლის პლაზმის შემცვლელად, მაგრამ ბუნებრივი დექსტრანების მაღალი მოლეკულური მასის (რამდენიმე მილიონი) და, აქედან გამომდინარე, ცუდი ხსნადობის გამო მათგან საინიექციო ხსნარების მომზადება არ ხერხდება. ამიტომ, მკვადური პიდროლიზით ან ულტრაბგერის მოქმედებით ახდენენ მოლეკულური მასის შემცირებას 50-100 ათასამდე და ღებულობენ კლინიკურ დექსტრანებს. ნატრიუმის ქლორიდის იზოტონურ ხსნარში ნაწილობრივ პიდროლიზებული დექსტრანის ($M_r \approx 60000$) 6%-იან

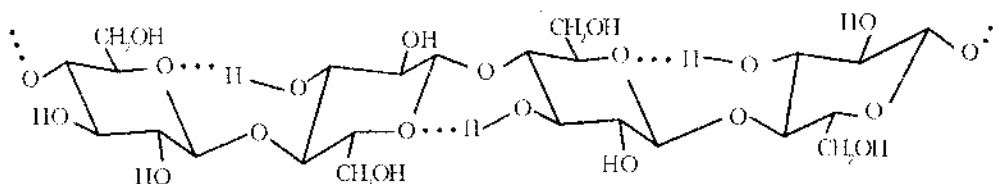
სტერილურ ხსნარს (პრეპარატი პოლიგლუკინი) იყენებენ არტერიული წნევის ნორმალიზებისათვის და, მთლიანობაში, ჰემოდინამიკური მაჩვენებლების გასაუმჯობესებლად ტრავმული და დამწვრობის შედეგად გამოწვეული შოკების, დიდი რაოდენობით სისხლის დაკარგვისა და სეფსისის (მიკრობებით სისხლის მოწამლვის შედეგად განვითარებული მძიმე ინფექციური დაავადება) დროს.

ცელულოზა ანუ უჯრედის (ლათ. cellula – უჯრედი) ყველაზე უფრო გავრცელებული მცენარეული პოლისაქარიდია. ხის მერქანი შეიცავს 50-70% ცელულოზას. ბამბა თითქმის სუფთა ცელულოზაა. მასში β -D-გლუკოპირანოზული ნაშთები ერთმანეთთან შეერთებულია β -(1 $\rightarrow$ 4)- გლიკოზიდური ბმებით. ცელულოზის ბიოზური ფრაგმენტია ცელობიოზა. ამ პოლისაქარიდის მაკრომოლეკულური ჯაჭვი არაა განშტოებული. მასში 2500-12000 გლუკოზის ნაშთია. ცელულოზის მოლეკულური მასა იცვლება 400 ათასიდან 1-2 მილიონამდე.



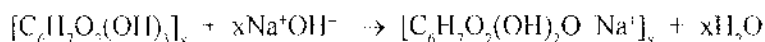
ცელულოზა

ანოპერული ნახშირბადატომის β კონფიგურაცია განაპირობებს ცელულოზის მაკრომოლეკულის ხაზოვან აღნაგობას, რაც, თავის მხრივ, იწვევს წყალბადური ბმების წარმოქმნას როგორც ჯაჭვის შიგნით, ისე მეზობელ ჯაჭვებს შორის:

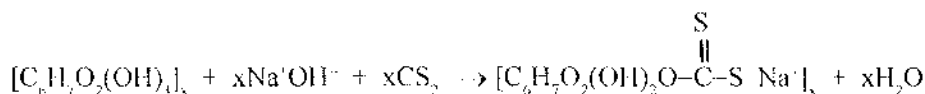


პოლიმერული ჯაჭვების ასეთი აღნაგობა უზრუნველყოფს მაღალ მექანიკურ სიმტკიცეს, წყალში უხსნადობას და ჭიმოურ ინერტულობას, რის გამოც ცელულოზა წარმოადგენს საუკეთესო მასალას მცენარეული უჯრედის კედლების ასაგებად. კუჭ-ნაწლავის ტრაქტის ფერმენტები ვერ შლის მას, მაგრამ, მიუხედავად ამისა, ადამიანის საკვები აუცილებლად უნდა შეიცავდეს ცელულოზას, რადგან ეს უკანასკნელი აძლიერებს ნაწლავების პერისტალტიკას და ამით ხელს უწყობს საკვების მონელებას.

ერთმანეთის პარალელურად განლაგებულ ცელულოზის მაკრომოლეკულებს შორის არსებული წყალბადური ბმების გამო, სახამებლისგან განსხვავებით, ცელულოზა არ ჯირჯვდება. მხოლოდ თავისუფალ ჰიდროქსილის ჯგუფებთან ურთიერთქმედების შედეგად ხდება ამ პოლისაქარიდის გაჯირჯება, ან ცალკეულ შემთხვევებში – გახსნა. ცელულოზა ჯირჯვდება ტუტითა ხსნარებში, რაც დაკავშირებულია ე.წ. ალკალი-ცელულოზას წარმოქმნასთან:



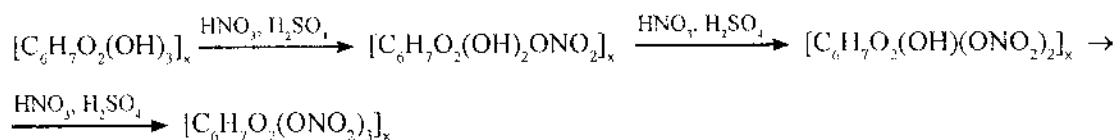
ცელულოზა კარგად იხსნება ტუტეში გოგირდნახშირბადის თანაობისას ქსანტოგენატების წარმოქმნით:



მიღებული ხსნარის (ვისკოზის) შემყავებისას კვლავ ცელულოზა გამოიყოფა. ძლიერი მჟავას წყალხსნარში ჩაშვების წინ ვისკოზის წვრილ ნასვრეტებში გატარებისას წარმოიქმნება ძაფები, რომელთაც რთავენ და ამზადებენ ვისკოზურ აბრეშუმს, ხოლო ვიწრო ღარში გატარებისას კი ღებულობენ ცელოფანს.

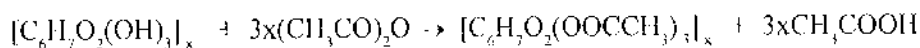
ცელულოზა იხსნება სპილენძ(II)-ის ჰიდროქსიდზე ჭარბი ამიაკის კონცენტრირებული ხსნარის ურთიერთქმედების შედეგად წარმოქმნილ სპილენძის ამიაკატიში (შვეიცერიის რეაქტივი). ამ დროს წარმოქმნილი სპილენძის კომპლექსების შემყავებისას ცელულოზა გამოიყოფა სხვა მოდიფიკაციით და შეიძლება გამოყენებულ იქნას ხელოვნური ბოჭკოს (ხელოვნური ანუ სპილენძ-ამიაკური აბრეშუმი) მისაღებად.

ცელულოზის დამუშავებისას აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევი, ნიტრირების რეაქციის პირობების მიხედვით, მიიღება მონო-, დი- ან ტრინიტროცელულოზა.



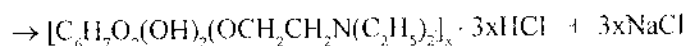
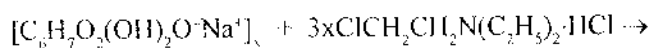
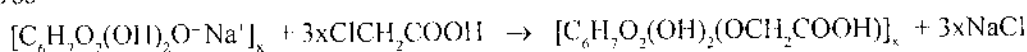
მონონიტროცელულოზისაგან ამზადებენ ნიტროცელულოზურ ლაქებს; მონო- და დინიტროცელულოზების ნარევს კოლოდიუმის ბამბა ანუ კოლოქსილინი ეწოდება. კოლოქსილინის ნარევს ეთანოლთან და დიეთილეთერთან, რომელიც კოლოდიუმის ხსნარის სახელწოდებით არის ცნობილი, იყენებენ მედიცინაში ჭრილობების დასაფარავად (სპირტი და ეთერი სწრაფად ქროლდება და ჭრილობაზე რჩება ცელულოზის ნიტრატების თხელი, საკმაოდ მტკიცე აპკი). ტრინიტროცელულოზა ანუ პიროქსილინი ასაფეთქებელი ნივთიერებაა.

ცელულოზაზე ძმრის ანჰიდრიდის ურთიერთქმედებით ხდება ჰიდროქსილის ჯგუფების აცეტილირება და აცეტილცელულოზის წარმოქმნა:



აცეტილცელულოზა იხსნება სხვადასხვა ორგანულ გამხსნელში და გამოიყენება ხელოვნური ბოჭკოს (აცეტატური აბრეშუმი) და უწყვადი კინო- და ფოტოფირების დასამზადებლად.

აღნიშნული რთული ეთერების გარდა იყენებენ, აგრეთვე, ცელულოზის მარტივ ეთერებს. კერძოდ, კარბოქსიმეთილცელულოზას (კმც) და დიეთილამინოეთილცელულოზას (დეეც). პირველი მიიღება ალკალიცელულოზაზე მონოქლორმმარმჟავას მოქმედებით, ხოლო მეორე - N,N-დიეთილ(2-ქლორეთილ) ამინის ჰიდროქლორიდის ურთიერთქმედებით. ამასთანავე, უნდა აღინიშნოს, რომ ცელულოზაზე ტუტის მოქმედებისას შეიძლება წარმოიქმნას განსხვავებული შედგენილობის ალკალიცელულოზა. განსაკუთრებით რეაქციისუნარიანია ცელულოზის მეორე და მესამე ნახშირბადატომებთან დაკავშირებული ჰიდროქსილის ჯგუფები:



ცელულოზის რთული ეთერები თერმულად ლაბილური და ტუტეების მოქმედებისადმი დაბალი ქიმიური მდგრადობის მქონე ნაერთებია. მარტივი ეთერები კი პირიქით - ტუტეების, მჟაყებისა და ტემპერატურის ზემოქმედებისადმი მდგრადებია.

გოგირდმჟავას ხსნარით ცელულოზის ჰიდროლიზისას წარმოიქმნება გლუკოზა, რომელიც გოგირდმჟავას მოცილების შემდეგ გამოიყენება ეთანოლის მისაღებად (ჰიდროლიზური სპირტი).

XX თავი. ბიოლოგიურად აქტიური ჰეტეროციკლური ნაერთები

ციკლურ სისტემებში (ციკლოალკანები, ციკლოალკენები, ციკლოალკადიენები, არენები და ა.შ.) ციკლის ერთი ან რამდენიმე ნახშირბადატომის სხვა (ჰეტერო) ატომით ჩანაცვლებისას წარმოიქმნება ჰეტეროციკლური ნაერთები. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ჟანგბად-, გოგირდ- და აზოტშემცველი ხუთ- და ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლები. მრავალი მათგანი საფუძვლად უდევს ბუნებრივ ფიზიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებსა და სამკურნალო საშუალებებს.

აღნიშნული ჰეტეროციკლურ ნაერთთა ბირთვებში შემავალ ატომებს შორის არსებული ვალენტური კუთხეები არსებითად არ განსხვავდება sp^2 - ან sp^3 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში მყოფ ნახშირბადის ვალენტურ ორბიტალებს შორის არსებული კუთხეებისაგან. ამის მიზეზია ნახშირბადის, აზოტის, გოგირდისა და ჟანგბადის ატომთა ვალენტური ორბიტალების ერთნაირი ჰიბრიდიზაცია და აღნიშნული ჰეტეროატომების შედარებით მცირე მოცულობები, რომლებიც უახლოვდება მეთილენის ჯგუფის მოცულობას. ამიტომ $-CH_2-$ ან $-CH=$ დაჯგუფების შეცვლა ციკლში ასეთი ჰეტეროატომით არ ცვლის მოლეკულის გეომეტრიასა და ციკლის დაძაბულობას.

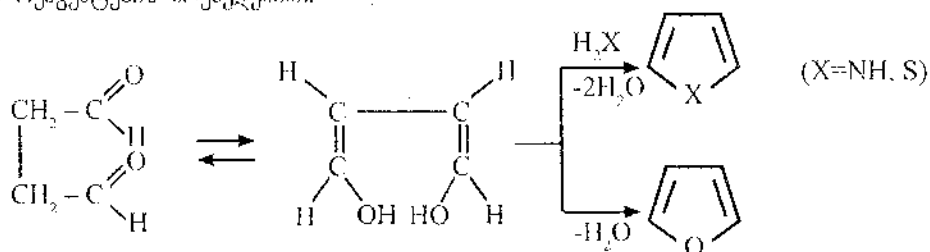
ჰეტეროციკლური ნაერთების კლასიფიკაციას ახდენენ ჰეტეროატომის ბუნებისა და რიცხვის, ციკლების სიდიდისა და რაოდენობის, გაჯერებულობის ხარისხისა და სხვა კრიტერიუმების მიხედვით.

20.1. ერთი ჰეტეროატომის შემცველი ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლები

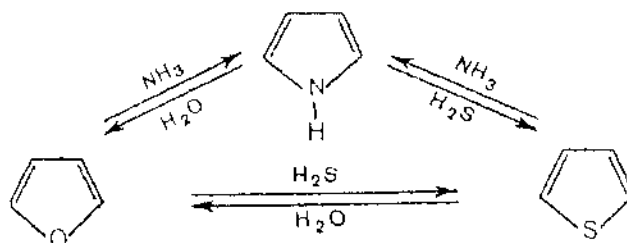
ერთი ჰეტეროატომის შემცველი ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლების წარმომადგენლებია პიროლი, ფურანი და თიოფენი. ჩვეულებრივ, ჰეტეროციკლური ნაერთებისათვის იყენებენ ტრივიალურ სახელწოდებებს. საერთაშორისო (IUPAC) ნომენკლატურით ჰეტეროატომის არსებობას ციკლში აღნიშნავენ სპეციალური პრეფიქსებით: ოქსა - (O), თია - (S) და აზა - (N). ეს პრეფიქსები ემატება შესაბამისი კარბოციკლური ნაერთის სახელწოდებას. ამასთან, ხმოვნის წინ -ა დაბოლოება ამოვარდება. ამ ნომენკლატურით ხუთწევრიანი ციკლის არსებობაზე მიგვითითებს სუფიქსი -ოლი (აზოტშემცველი ნაჯერი ციკლის შემთხვევაში სუფიქსია -ოლანინი, ხოლო სხვა ჰეტეროატომის შემცველი ნაჯერი ციკლის შემთხვევაში კი -ოლანი). აქედან გამომდინარე, საერთაშორისო ნომენკლატურით პიროლის ფურანისა და თიოფენის სახელწოდებები შესაბამისად იქნება: აზაციკლოპენტადიენი ანუ აზოლი, ოქსაციკლოპენტადიენი ანუ ოქსოლი და თიაციკლოპენტადიენი ანუ თიოლი.

ჩანაცვლებლის მდებარეობის აღნიშვნისათვის ჰეტეროციკლის ატომებს ნომრავენ. ამასთან, დანომვრა იწყება ჰეტეროატომიდან. ხუთწევრიან ჰეტეროციკლურ ნაერთებში 2- და 5-მდგომარეობებს აღნიშნავენ α ასოთი, ხოლო 3- და 4-მდგომარეობებს - β ასოთი.

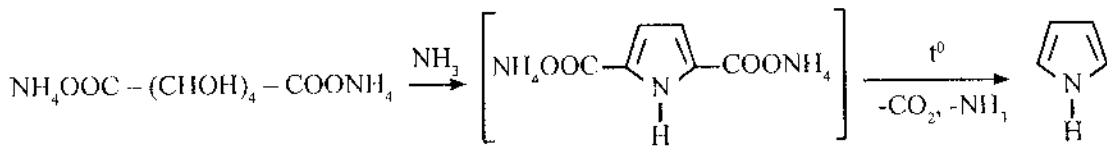
მიღების მეთოდები. პიროლის, ფურანისა და თიოფენის მიღება შესაძლებელია ქარვამთავა აღდგენილზე ნუკლეოფილური რეაგენტების მოქმედებით:



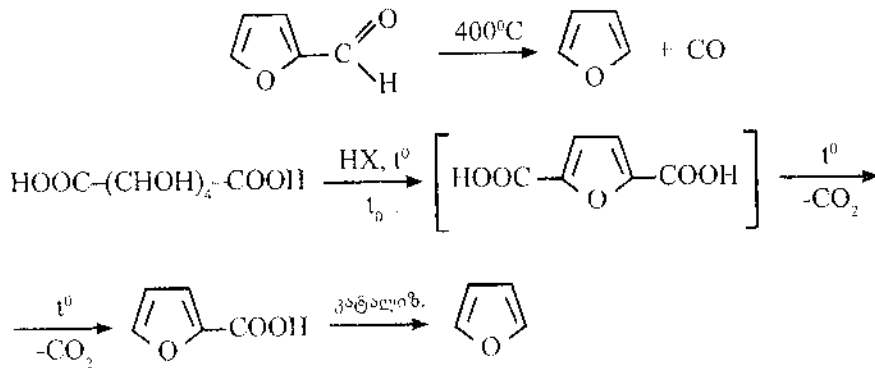
კატალიზატორის (Al_2O_3) თანაობისას $400-500^\circ C$ ტემპერატურაზე ხდება აღნიშნული ჰეტეროციკლური ნაერთების ურთიერთგარდაქმნა (იურევის რეაქცია). ამასთან, პრაქტიკული გამოყენება აქვს მხოლოდ პიროლის სინთეზს ფურანიდან და თიოფენიდან, რადგან პიროლიდან - ფურანისა და თიოფენის, ან თიოფენიდან პიროლისა და ფურანის მიღებისას გამოსავალი ძალზე დაბალია (2%):



პიროლი მიიღება, აგრეთვე, გლიკარმჟავათა ამონიუმის მარილების გახურებით:

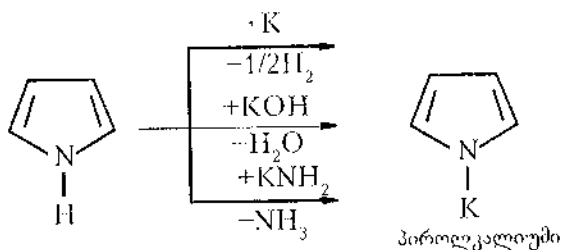


ფურანის მიღება შესაძლებელია ფურფუროლის დეკარბონილირებით მაღალ ტემპერატურაზე კატალიზატორის ($\text{Zn}(\text{CrO}_2)_2$) თანაობისას, ან გლიკარმჟავების ციკლიზაციით წარმოქმნილი 2-ფურანკარბონმჟავას (პიროლორწომჟავას) დეკარბოქსილირებით მინერალური მჟავების თანაობისას სპილენძის მარილებთან (კატალიზატორი) ერთად:



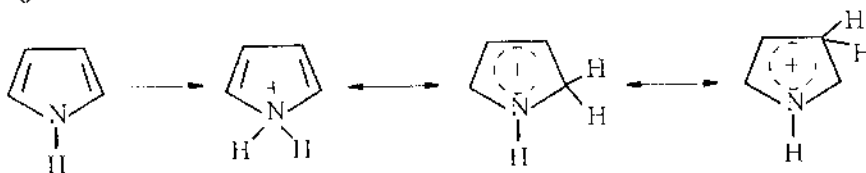
თიოფენი, პიროლთან ერთად, შედის ქვანახშირის ფისის შემადგენლობაში, საიდანაც, აგრეთვე, ხორციელდება მათი გამოყოფა.

თვისებები. პიროლი ხუთწევრიანი ჰეტეროციკლების ყველაზე მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია. იგი წყალში უხსნადი უფერული სითხეა, აქვს ქლოროფორმის სუნი. დიდხანს შენახვისას თანდათანობით მუქდება. პიროლი არომატული ნაერთია (ლოკალიზაციის ენერგია 109,2 კჯ/მოლი), რადგანაც აკმაყოფილებს არომატულობის ყველა კრიტერიუმს (იხ. 2.1). მას ძალზე სუსტად აქვს გამოხატული მჟავა თვისებები, ამიტომ აზოტთან დაკავშირებული წყალბადატომის ჩანაცვლება პიროლში ხორციელდება ტუტე ლითონებთან, ტუტეებთან (მაღალ ტემპერატურაზე) ან ტუტე ლითონთა ამილებთან (თხევად ამიაკში) ურთიერთქმედებისას:



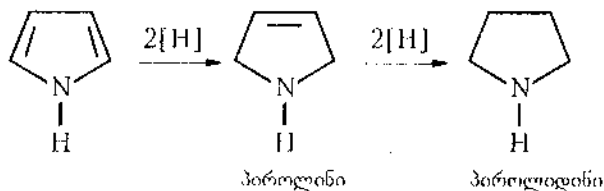
პიროლის მარილებზე ალკილ- ან აცილჰალოგენიდების მოქმედებით ახორციელებენ პიროლის მოლეკულაში ალკილის ან აცილის ჯგუფის შეყვანას (α -მდგომარეობაში).

აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილი დელოკალიზებულია, რის გამოც აზოტის პროტონირება პიროლის მოლეკულაში გაძნელებულია; პიროლი ძალზე სუსტ ფუძეს წარმოადგენს. ამასთანავე, მის მოლეკულაში შეუღლების გამო ნახშირბადატომებზე (განსაკუთრებით α -მდგომარეობაში) გაზრდილია ელექტრონული სიმკვრივე და იგი აცილოფობურია. მინერალური მჟავებით პიროლის დამუშავებისას წარმოიქმნება მუქი, ბლანტი, ფისისებრი პოლიმერი. ამ დროს ჯერ ხდება აზოტის ატომთან პროტონის მიერთება და არომატული სისტემის რღვევა, რის შედეგადაც შესაძლებელია პიროლიუმის საში სხვადასხვა კატიონის წარმოქმნა:

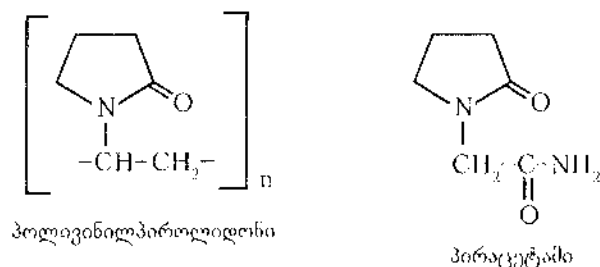


პიროლის ბირთვის α -ნახშირბადატომებს აქვს უფრო მეტი ნუკლეოფილური თვისებები, მათ ადვილად უერთდება პიროლიუმის კატიონები და პოლიმერიზაციის პროცესი ხორციელდება.

შედარებით რბილ პირობებში (Zn, HCl) პიროლის ჰიდრირებისას მიიღება პიროლინი (2,5-დიჰიდროპიროლი), ხოლო უფრო მკაცრ პირობებში (HI, Pd) კი - ტეტრაჰიდროპიროლი ანუ პიროლიდინი:



პიროლიდინის ნაწარმებია ვინილპიროლიდონი და პირაცეტამი ანუ ნოტროპილი (2-ოქსო-1-პიროლიდინილაცეტამიდი). პოლივინილპიროლიდონი სისხლის პლაზმის შემცველია, ხოლო დაბადმთვლეულური პოლივინილპიროლიდონი ნატრიუმის, კალიუმის, კალციუმის, მაგნიუმისა და ქლორის იონებთან ერთად ხსნარის სახით (პრეპარატი ჰემოდეზი) გამოიყენება ორგანიზმის დეზინტოქსიკაციისათვის. კენაში წვეთ-წვეთობით შეყვანილი ჰემოდეზი იკავშირებს სისხლში არსებულ ტოქსინებს და სწრაფად გამოჰყავს ისინი ორგანიზმიდან.

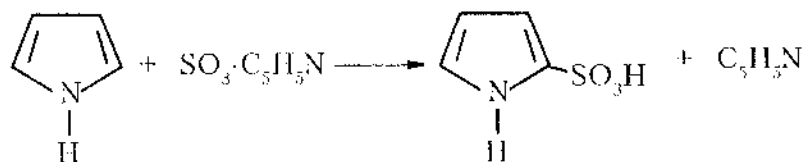


ნოტროპილი აუბჯობებს ნივთიერებათა ცვლას და სისხლის მიმოქცევას თავის ტვინში, ასტიმულირებს ჟანგვა-აღდგენით პროცესებს.

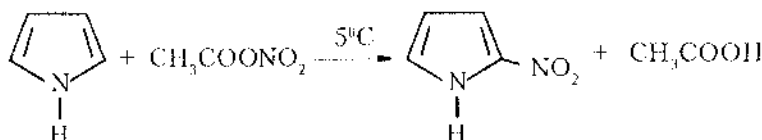
პიროლი ადვილად შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში. ამასთან, ბენზოლისაგან განსხვავებით, სადაც ელექტრონული სიმკვრივე მოლეკულაში თანაბრადაა განაწილებული, პიროლში ჰეტეროატომის არსებობის გამო სიმეტრიულობა ირღვევა. როგორც ზემოთ აღინიშნა, ρ, π - შეუღლების შედეგად β -მდგომარეობასთან შედარებით α -მდგომარეობაში ელექტრონული სიმკვრივე გაზრდილია. გარდა ამისა, α -მდგომარეობაში ელექტროფილური ნაწილაკის მიერთების შედეგად მიღებული ინტერმედიატი (σ -კომპლექსი) უფრო სტაბილურია, ვიდრე - β -მდგომარეობაში მიერთების შედეგად მიღებული. აქედან გამომდინარე, ელექტროფილური აგენტის შეტევა ხორციელდება, ძირითადად, α -მდგომარეობაში (თუ იგი დაკავებულია, მაშინ β -მდგომარეობაში). როგორც ცნობილია, პიროლი წარმოადგენს π -ჭარბ სისტემას, რის გამოც მასში ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციები ბენზოლთან შედარებით გაცილებით ადვილად მიმდინარეობს.

პიროლი ძალზე ადვილად ქალოგენირდება. ქლორთან იგი წარმოქმნის არამდგრად ტეტრაქლორიდს, ხოლო ქლორიან სულფურილთან (SO_2Cl_2) 0°C ტემპერატურაზე - α -ქლორპიროლს. ბრომი სპირტხსნარში გარდაქმნის პიროლს ტეტრაბრომიდად, ხოლო იოდი (კალიუმის იოდიდის ხსნარში) - ტეტრაიოდიდად.

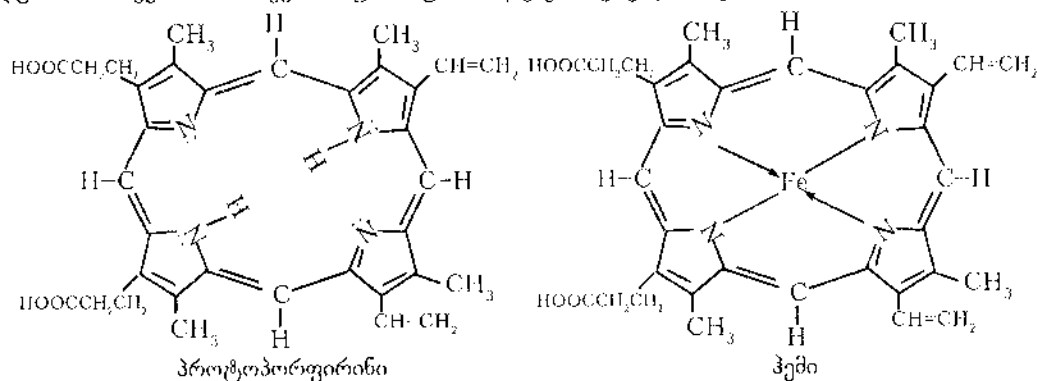
აციდოფობურობის გამო უშუალოდ მკავებით პიროლის სულფირება ან ნიტრირება არ ხერხდება. სულფირებისათვის იყენებენ გოგირდის ანჰიდრიდის კომპლექსს პირიდინთან - პირიდინსულფოტრიოქსიდს. ამ დროს მიიღება პიროლ-2-სულფომჟავა:



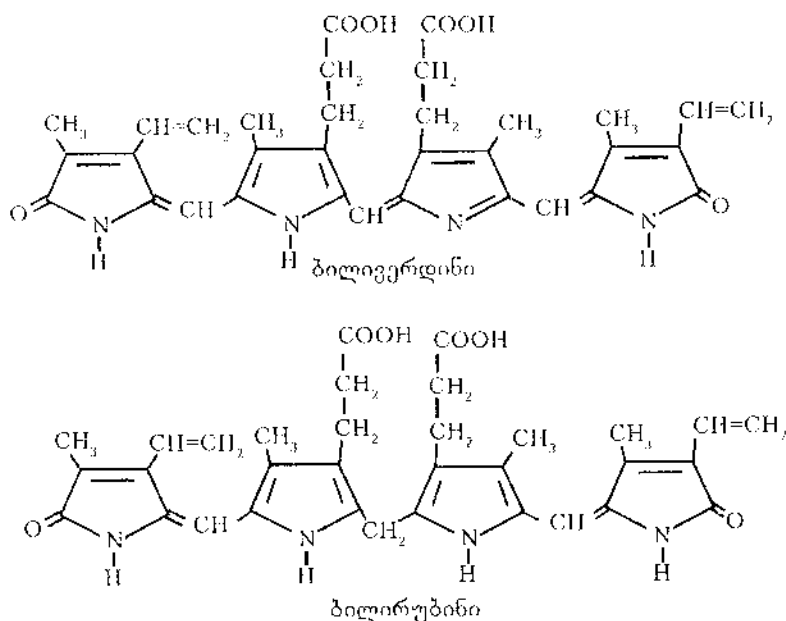
ნიტრირებას ახორციელებენ აცეტილნიტრატით, ხოლო რეაქციის პროდუქტია 2-ნიტროპიროლი:



აზოტშემცველ ნაერთთა მნიშვნელოვან ჯგუფს შეადგენს ე.წ. ტეტრაპიროლური ნაერთები, რომელთა მოლეკულების შედგენილობაში ოთხი პიროლური ბირთვია. მათი უმნიშვნელოვანესი წარმომადგენელია პორფინი, რომლის მოლეკულა წარმოადგენს მაკროციკლურ შეუღლებულ სისტემას. პორფინის პიროლურ ბირთვებში ნაწილობრივი ან სრული ჩანაცვლების პროდუქტებს პორფირინები ეწოდება. სისხლის ჰემოგლობინის შედგენილობაში შემავალი პროტოპორფირინის პიროლურ ბირთვებში ჩანაცვლებულია მეთილის, ვინილისა და β -კარბოქსიეთილური ჯგუფები. ჰემოგლობინი სისხლის ერითროციტების ძირითადი კომპონენტია, რომელსაც ჟანგბადი გადააქვს ფილტვებიდან ქსოვილში, ხოლო ნახშირორჟანგი კი — ქსოვილიდან ფილტვებში. იგი წარმოადგენს ქრომოპროტეინს, რომელიც შედგება ცილა გლობინისაგან და წითელი ფერის არაცილოვანი ნაწილის ანუ პროსთეტული ჯგუფის — ჰემისაგან. ამ უკანასკნელში პიროლური ბირთვების ოთხივე აზოტის ატომი დაკავშირებულია რკინა (II)-ის იონთან.

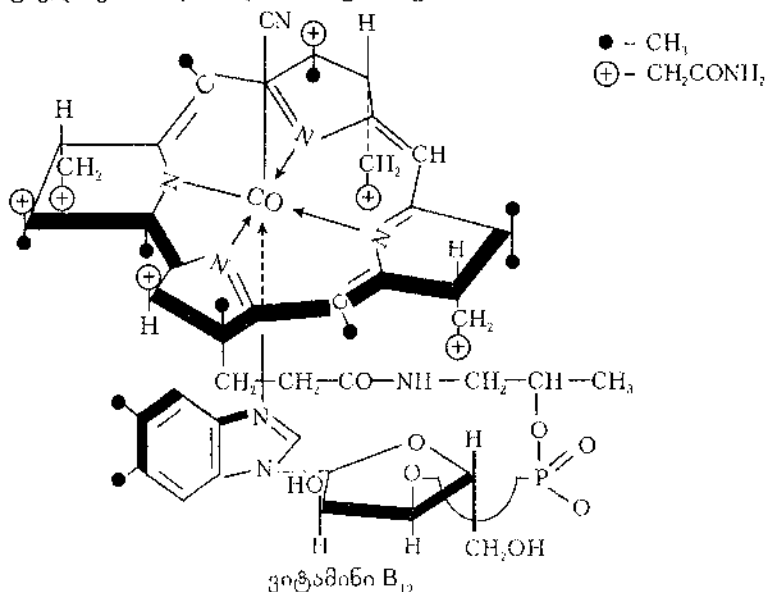


ადამიანის ორგანიზმში ჰემოგლობინისა და სხვა ჰემშემცველი ნაერთების დაფარვის შედეგად პორფინის მაკროციკლში α -მეთილური ზიდაკი წყდება და ზაზოვანი სტრუქტურის ტეტრაპიროლური ნაერთი, მწკანე შეფერილობის პიგმენტი — ბილივერდინი წარმოიქმნება. ეს უკანასკნელი ადვილად აღდგება ნალვლის ძირითად პიგმენტად — ბილირუბინად. ბილირუბინი ნარინჯისფერი ნაერთია, რომლის ნაწილი შარდთან ერთად გამოიყოფა ორგანიზმიდან და მას დამახასიათებელ შეფერვას ანიჭებს. სიყვითლით დაავადების შემთხვევაში ჰემშემცველი ცილების დიდი რაოდენობით დაშლის გამო სისხლში თანდათანობით გროვდება ბილირუბინი, რომელიც საკმაოდ სუსტად უკავშირდება სისხლის პლაზმის ალბუმინებს. სწორედ სუსტად ბმული ბილირუბინი დიფუნდირებს სისხლიდან ქსოვილებში, რაც ამ დაავადების დროს კანის მოყვითალო შეფერილობას განაპირობებს.



ქრონიკული ანემიის, პოლინევრიტების, ნალვლის ცხიმოვანი დისტროფიისა და რიგი სხვა დაავადებების სამკურნალოდ იყენებენ B_{12} ვიტამინს ანუ ციანკობალამინს, რომელიც სტრუქტურით ახლოსაა ლითონთა პორფირინულ კომპლექსებთან. მასში კობალტ (III)-ის იონი დაკავშირებულია ნაწილობრივ ჰიდრირებული

ოთხი პიროლური ბირთვის აზოტის ატომებთან, ხოლო მეხუთე და მეექვსე ლიგანდის როლს ასრულებს ციანიდ-იონი და პეტროციკლ ბენზიმიდაზოლის აზოტის ატომი:

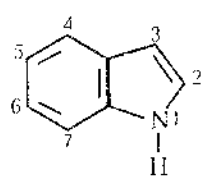


B₁₂ ვიტამინს შეიცავს საფუარი, რძე, ღვინო, თირკმლები. მცენარეული საკვები ამ ვიტამინით ღარიბია.

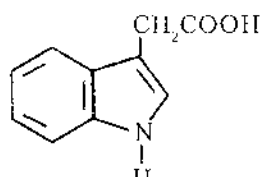
ორი ან მეტი კონდენსირებული ბირთვის შემცველ პეტროციკლურ ნაერთებს, რომლებშიც ყველა პეტეროატომი ერთ ბირთვშია მოთავსებული, ხოლო სხვა ბირთვები ბენზოლისა, ბენზოლოგებს უწოდებენ. ასეთი პეტროციკლური ნაერთის სახელწოდებას ემატება პრეფიქსი ბენზ- ან დიბენზ-. ბენზოლის ბირთვის მდებარეობის გამოსახვისათვის პეტროციკლური ნაერთის ბმებს აღნიშნავენ ასოებით: a, b, c, d და ა.შ. (იწყებენ ბმიდან პეტეროატომი – ნახშირბადი).

პიროლის ბირთვის შემცველი ბენზოლოგია ინდოლი ანუ ბენზ-[b]-პიროლი. იგი წყალში უხსნადი, თავისებური არასასიამოვნო სუნის მქონე კრისტალური ნივთიერებაა, აკმაყოფილებს არომატულობის კრიტერიუმს და თვისებებით პიროლს წააგავს. ინდოლს პრაქტიკულად არ გააჩნია ფუძე თვისებები, აციდოფობურია, ზოგიერთ რეაქციებში ამჟღავნებს სუსტ NH-მჟავურ თვისებებს. ჰაერზე ადვილად იფანგება, აქტიურად შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში. ამასთან, განსაკუთრებით რეაქციისუნარიანია ინდოლის პიროლური ბირთვის β-მდგომარეობა.

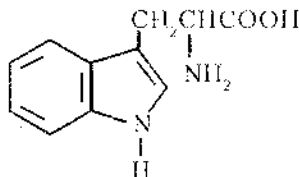
ინდოლის ნაწარმა β-ინდოლილმამრძეა ანუ პეტეროაუქსინი. იგი უმნიშვნელო რაოდენობით შედის მცენარის შემადგენლობაში, მაგრამ მის ზრდას განაპირობებს.



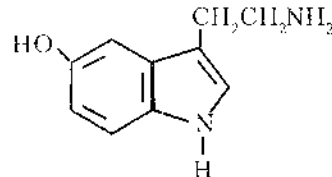
ინდოლი



პეტეროაუქსინი

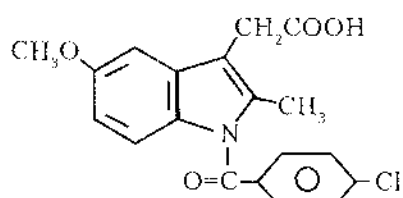


ტრიპტოფანი



სეროტონინი

ტრიპტოფანი – α-ამინო-β-(β'-ინდოლილ)პროპიონმჟავა შეუცვლელი ამინომჟავაა. ორგანიზმში მისი მეტაბოლიზმის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი გზაა პიდროქსილირება. ამ გარდაქმნის პროდუქტი – 5-პიდროქსიტრიპტოფანი შემდგომში დეკარბოქსილირდება და 5-პიდროქსიტრიპტამინი ანუ სეროტონინი წარმოიქმნება. ეს უკანასკნელი არეგულირებს სისხლის წნევას და აუცილებელია თავის ტვინის ნორმალური ფუნქციონირებისათვის. სეროტონინს დიდი როლი ენიჭება ღებრესიული მდგომარეობის პათოგენეზში. მისი ცვლის დარღვევა იწვევს შიზოფრენიას.

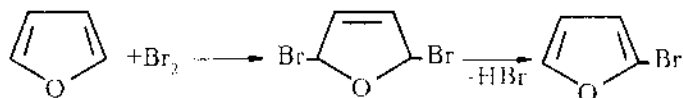


ინდომეტაცინი

ინდოლის ნაწარმა ერთ-ერთი ყველაზე უფრო აქტიური არასტეროიდული ანთების საწინააღმდეგო პრეპარატი ინდომეტაცინი (1-(4-ქლორბენზოილ)-5-მეთოქსი-2-მეთილ-1-H-ინდოლ-3-მამრძეა), რომელსაც გამოხატული ანალგეზიური თვისებები გააჩნია და გამოიყენება რევმატოიდული ართრიტების (სახსრების დაავადება), თრომბოფლებიების (ვენის კედლის ანთება, რომელიც იწვევს თრომბების გაჩენას) და სხვა დაავადებების დროს.

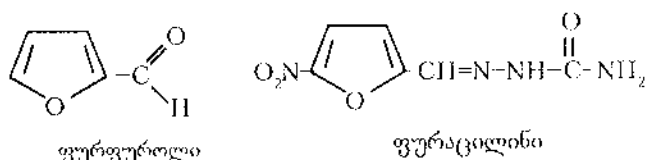
ფურანი უფერო, ქლოროფორმის მსგავსი სუნის მქონე სითხეა. შენახვისას თანდათან მუქდება და იფისება. პიროლის ანალოგიურად ქმნის π -ჭარბ არომატულ სისტემას (დელოკალიზაციის ენერგიაა 92,4 კჯ/მოლი), აციდოფობურია და მინერალური მჟავების თანაობისას პოლიმერიზდება ფისის წარმოქმნით.

დაბალ ტემპერატურაზე ქალოგენების ურთიერთქმედებით ჯერ მიიღება 2,5-დიჰალოგენნაწარმი, რომელიც დეჰიდროჰალოგენირებას განიცდის და ჰალოგენფურანი წარმოიქმნება:

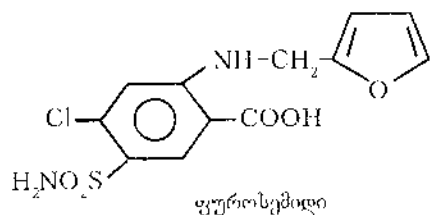


ფურანის ჰიდრირებისას კატალიზატორის (Ni) თანაობისას მიიღება ტეტრაჰიდროფურანი, რომელიც საუკეთესო გამხსნელს წარმოადგენს. სულფირება და ნიტრირება, პიროლის ანალოგიურად, პირიდინსულფოტრიოქსიდისა და აცეტილნიტრატის საშუალებით ხდება, ხოლო რეაქციის პროდუქტებია, შესაბამისად, ფურან-2-სულფომჟავა და 2-ნიტროფურანი.

ფურანის ბირთვის შეძცველი მნიშვნელოვანი ნაერთია ფურან-2-ალდეჰიდი ანუ ფურფუროლი. ნიტროფურფუროლის სემიკარბაზონს -- ფურაცილინს გააჩნია ძლიერი ბაქტერიოციდული თვისებები და გამოიყენება ჩირკოვანი ანთებითი პროცესების დროს.



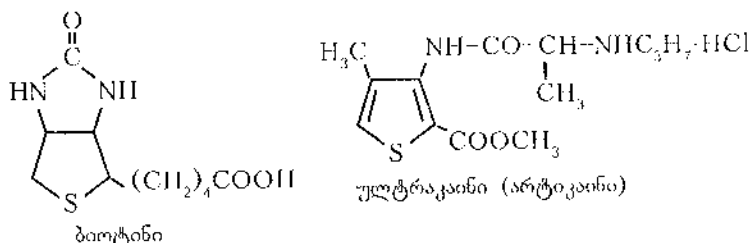
ფურანის ბირთვი შედის ძლიერი შარდმდენი საშუალების -- ფუროსემიდის (ლაზიქსი) შედგენილობაში, რომელიც ო-ამინობენზომჟავას (ანთრანილმჟავას) ნაწარმს



ხუთწევრიანი პეტეროციკლებიდან ბენზოლთან თვისებებით ყველაზე უფრო ახლოსაა **თიოფენი**. იგი წყალში უხსნადი უფერო სითხეა, აქვს ბენზოლის მსგავსი სუნი. პიროლისა და

ფურანის ანალოგიურად თიოფენიც π -ჭარბ არომატულ სისტემას ქმნის. მაგრამ მათგან განსხვავებით აციდოფობური არ არის. მისი სულფირება და ნიტრირება შესაძლებელია როგორც სუსტი მასულფირებელი (პირიდინსულფოტრიოქსიდი) და მანიტრირებული (აცეტილნიტრატი) აგენტებით, ისე უშუალოდ აზოტმჟავით და გოგირდმჟავით. ამ დროს მიიღება, შესაბამისად, თიოფენ-2-სულფომჟავა და 2-ნიტროთიოფენი. ბენზოლთან მსგავსება გამოწვეულია π -ელექტრონული ღრუბლის უფრო სრული დელოკალიზაციით (დელოკალიზაციის ენერგია 130,2 კჯ/მოლი), რადგან გოგირდის ელექტროუარყოფითობა აზოტთან და ჟანგბადთან შედარებით უფრო ნაკლებია და π -ელექტრონული სექსტეტის წარმოქმნაში მონაწილე გოგირდის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილი უფრო მეტადაა დელოკალიზებული, ვიდრე აზოტისა და ჟანგბადის ელექტრონული წყვილები პიროლსა და ფურანში.

თიოფენის ჰიდრირებით კატალიზატორის (Pd) თანაობისას მიიღება ტეტრაჰიდროთიოფენი ანუ თიოფანი. მისი ნაწარმია ბიოტინი (ვიტამინი H), რომლის ნაკლებობა ორგანიზმში იწვევს ცილებისა და ლიპიდების ცვლის დარღვევას, რასაც კანის დაავადებამდე (დერმატიტი) მივყავართ.



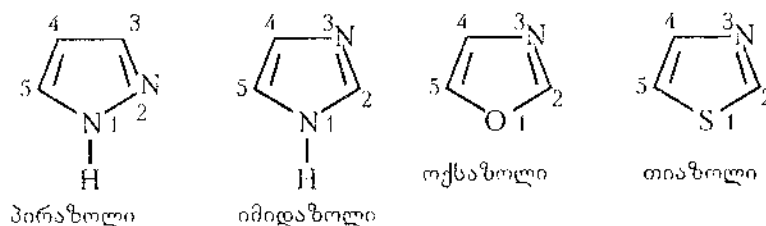
თიოფენის ნაწარმია ულტრაკინი ანუ არტიკინი (მეთილ-4-მეთილ-3-[(2-პროპილამინო)პროპანოილამინო] თიოფენ-2-კარბოქსილატი ჰიდროქლორიდი). ამ პრეპარატს, ნიუოკინთან შედარებით, უფრო ძლიერი და

ხანგრძლივი ანესთეზიური მოქმედება გააჩნია. მას იყენებენ, ძირითადად, სტომატოლოგიაში, დეპულპაციისა და სხვადასხვა ქირურგიული ჩარევებისას, რომელიც დიდ დროს მოითხოვს.

20.2. ორი პეტროატომის შემცველი ხუთნაწრიანი პეტაროცინოლები

ციკლში რამდენიმე სხვადასხვა პეტეროატომის არსებობისას მათ ასახელებენ შემდეგი თანმიმდევრობით: ოქსა-, თია- და აზა-. პეტეროციკლური ნაერთის ბირთვში ატომთა დანომვრაც ასეთივე თანმიმდევრობით ხდება. ამასთან, პეტეროატომებს უნდა ჰქონდეს უმცირესი ლოკანტები, ორი ერთნაირი პეტეროატომის შემთხვევაში კი დანომვრას იმგვარად აწარმოებენ, რომ უფრო მეტ წყალბადის ატომთან დაკავშირებულ პეტეროატომს ჰქონდეს ნაკლები ლოკანტი.

ორი პეტეროატომის შემცველი ხუთწევრიანი პეტეროციკლებიდან განვიხილოთ აზოლები. ე.ი. ისეთი ხუთწევრიანი პეტეროციკლები, რომლებშიც ორივე ან ერთ-ერთი პეტეროატომი მაინც აზოტის ატომია. უმნიშვნელოვანესი აზოლებია: პირაზოლი (1,2-დიაზოლი), იმიდაზოლი (1,3-დიაზოლი), ოქსაზოლი (1,3-ოქსაზოლი) და თიაზოლი (1,3-თიაზოლი).

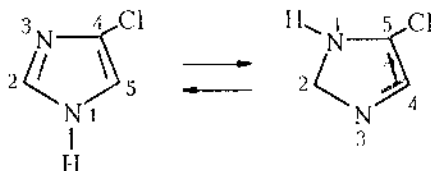


პირაზოლი და იმიდაზოლი უფრო, წყალში ხსნადი კრისტალური ნივთიერებებია. მათში ერთ-ერთი (ორივეში N-1) აზოტის ატომი პიროლში არსებული აზოტის ატომის ანალოგიურია და განაპირობებს სუსტ მჟავურ თვისებებს. მეორე (შესაბამისად, N-2 და N-3) აზოტის ატომი კი წააგავს „პირიდინულს“ და განაპირობებს ფუძე თვისებებს. ამრიგად, ორივე პეტეროციკლი ამფოტერული თვისებების მატარებელია – ისინი წარმოქმნიან მარილებს ძლიერ მჟავებთან და ტუტეებთან ურთიერთქმედებისას.

პირაზოლური და იმიდაზოლური ციკლები შეუღლებული სისტემებია, რომელთა π -ელექტრონული სექსტეტის წარმოქმნაში მონაწილეობას ღებულობს ნახშირბადის სამი ატომისა და პირიდინული აზოტის ატომის თითო ელექტრონი და პიროლური აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილი. პირაზოლისა და იმიდაზოლის პიროლური აზოტის ატომის ეს წყვილი პიროლთან შედარებით უფრო მეტადაა ჩართული ციკლური მოლეკულური ორბიტალების წარმოქმნაში. უნდა ვიკარაუდოთ, რომ ამის მიზეზია მოლეკულაში მეორე (პირიდინული) აზოტის ატომის არსებობა, რომელიც თავისკენ გადასწევს ელექტრონებს. ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, პირაზოლი და იმიდაზოლი უფრო სტაბილურია (არომატულია), ვიდრე პიროლი.

ამ პეტეროციკლებში NH-მჟავური დაფუძვლებისა და ფუძე თვისებების მქონე პირიდინული აზოტის ატომის არსებობა განაპირობებს მოლეკულათაშორისი ასოციატების წარმოქმნას წყალბადური ბმებით.

პირაზოლისა და იმიდაზოლის მონონაწარმებისათვის დამახასიათებელია პროტოტროპული ტაუტომერია:

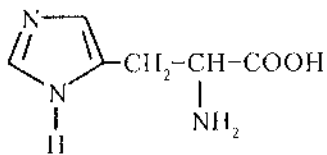


პროტონის გადასვლა აზოტის ერთი ატომიდან მეორეზე იმდენად სწრაფად (წამში დაახლოებით ათჯერ) ხდება, რომ 4- ან 5-მდგომარეობაში ჩანაცვლებული ინდივიდუალური მონონაწარმის გამოყოფა შეუძლებელია. ამიტომ, მოყვანილი ნაერთისათვის იყენებენ აღნიშვნას 4(5)-ქლორიმიდაზოლი, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ქლორის ატომი ერთ ტაუტომერში 4-მდგომარეობაშია, ხოლო მეორეში – 5-მდგომარეობაში.

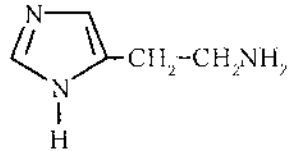
აღნიშნულ პეტეროციკლებში ელექტროფილური რეაგენტის შეტევის ცენტრი აზოტის ატომია (პირაზოლში – მეორე, იმიდაზოლში – მესამე). წარმოქმნილ პირაზოლიუმისა და იმიდაზოლიუმის კატიონებს, თავის მხრივ, უტევს ძლიერი ელექტროფილი და მიიღება ელექტროფილური ჩანაცვლების პროდუქტი. ამ გზით შეიძლება განხორციელდეს ნიტრირება, სულფირება და ჰალოგენირება. პირაზოლის შემთხვევაში

მიიღება ჩანაცვლების პროდუქტი 4-მდგომარეობაში, იმიდაზოლის შემთხვევაში კი - 4- ან 5-მდგომარეობაში. აცილირების და ალკილირების დროს, როგორც წესი, წარმოიქმნება N-ჩანაცვლების პროდუქტი.

ბუნებაში გვხვდება იმიდაზოლის მრავალი, ბიოლოგიურად მნიშვნელოვანი ნაწარმი, რომელთა შორის აღსანიშნავია ამინომჟავა ჰისტიდინი - 2-ამინო-3-(3H-იმიდაზოლ-4-ილ)პროპანმჟავა. მისი ნაშთი გვხვდება სხვადასხვა ცილის შედგენილობაში. ჰემოგლობინში ამ ამინომჟავას იმიდაზოლური ფრაგმენტის პირიქითი აზოტის ატომის ხარჯზე გლობინი უერთდება ჰემის რკინის ატომს. ჰისტიდინის დეკარბოქსილირებისას წარმოიქმნება ჰისტამინი (2-(4-იმიდაზოლილ)ეთილამინი).



ჰისტიდინი

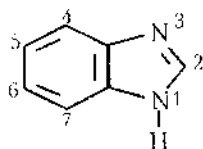


ჰისტამინი

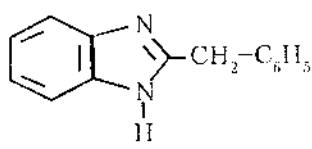
ჰისტამინი ბიოგენური ამინია, რომელიც ორგანიზმში, უპირატესად, ბშულ, არააქტიურ მდგომარეობაშია. ზოგიერთი პათოლოგიური პროცესის დროს თავისუფალი ჰისტიდინის რაოდენობა მატულობს, რაც იწვევს გლევი (მათ შორის ბრონქების) კუნთების სპაზმს, კაპილარების გაფართოებასა და არტერიული წნევის შემცირებას. ამ დროს სისხლის კაპილარების კედლების განვლადობა იზრდება, რის გამოც მათ გარშემო ზდება ქსოვილების შეშუპება და სისხლის შედედება.

ბენზიმიდაზოლი ჰეტეროციკლიარომელშიც ერომანეთთან კონდენსირებულია ბენზოლისა და იმიდაზოლის ბირთვები. ბენზიმიდაზოლური სისტემა შედის B_{12} ვიტამინის შედგენილობაში. 2-ბენზილბენზიმიდაზოლი - ღიბაზოლი დაბლა სწევს არტერიულ წნევას და გამოიყენება ჰიპერტონული კრიზების დროს.

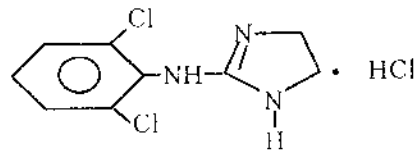
ეფექტური ჰიპოტენზიური (წნევის დამწვევი) საშუალებაა დიჰიდროიმიდაზოლის ანუ იმიდაზოლის ნაწარმი, სინთეზური პრეპარატი კლოფელინი (2-(2,6-დიქლორფენილამინო)-იმიდაზოლის ჰიდროქლორიდი). მიუხედავად იმისა, რომ გასული საუკუნის 80-იანი წლებიდან ამ პრეპარატის გამოყენება მრავალი ნაკლოვანების გამოზღავნებისა და ახალი, ეფექტური, უსაფრთხო ანტიჰიპერტენზიული საშუალებების გამოჩენასთან დაკავშირებით მნიშვნელოვნად შემცირდა, იგი დღესაც წარმატებით იხმარება ჰიპერტონული კრიზების დროს.



ბენზიმიდაზოლი

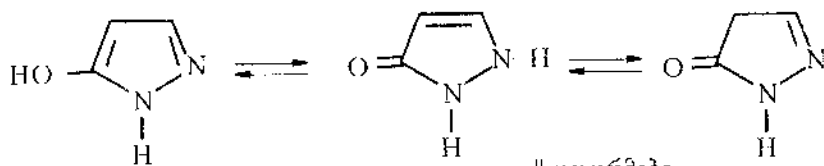


ღიბაზოლი



კლოფელინი

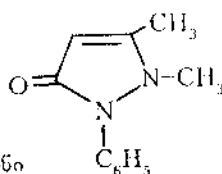
პირაზოლის ნაწარმები ბუნებაში არ გვხვდება, მაგრამ მის საფუძველზე სინთეზირებულია მრავალი სამკურნალო საშუალება. მათი დიდი ნაწილი პირაზოლ-5-ონის ნაწარმია. ამ უკანასკნელს შესაძლებელია ჰქონდეს სამი ტაუტომერული ფორმა (თუმცა, ჰიდროქსიფორმის დამადასტურებელი საბუთი არ მოიპოვება):



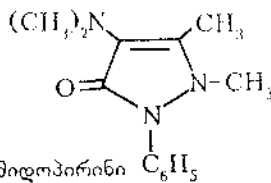
ჰიდროქსიფორმა

ოქსოფორმები

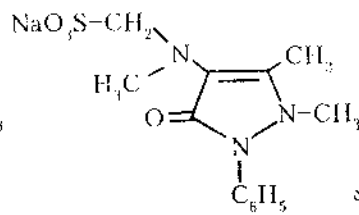
პირაზოლ-5-ონის ნაწარმებიდან აღსანიშნავია ანტიპირინი (2,3-დიმეთილ-1-ფენილპირაზოლ-5-ონი), ამილოპირინი ანუ პირამიდონი (2,3-დიმეთილ-4-დიმეთილამინო-1-ფენილპირაზოლ-5-ონი) და ანალგინი (ნატრიუმის 2,3-დიმეთილ-4-მეთილამინო-1-ფენილპირაზოლ-5-ონმეთანსულფონატი):



ანტიპირინი



ამილოპირინი

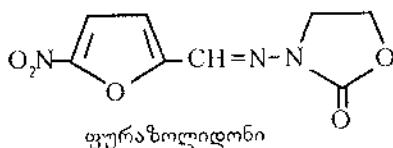


ანალგინი

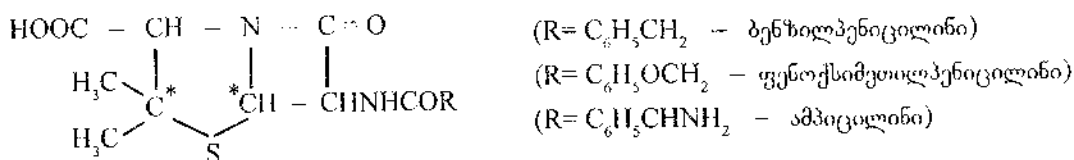
სამივე პრეპარატი გამოიყენება ანალგეზიურ, ანთების საწინააღმდეგო და სიცხის დამწვე საშუალებად. ამასთან, ანალგინი თავისი მოქმედებით ყველაზე ძლიერია. იგი მრავალი ტკივილგამაყუჩებელი პრეპარატის (პენტალგინი, ტემპალგინი, ბარალგინი და სხვ.) ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია.

ოქსაზოლი და თიაზოლი ფურანისა და თიოფენის ანალოგებია, რომლებშიც ნახშირბადატომის მაგივრად 3-მდეგომარეობაში აზოტის ატომია მოთავსებული. ამავე დროს ეს ნაერთები წააგავს იმიდაზოლს, რომელშიც NH-ჯგუფის მაგივრად ჟანგბადის ან გოგირდის ატომია ჩანაცვლებული. აღნიშნული ჰეტეროციკლები აკმაყოფილებს ჰიუკელის წესს (არომატულობა). ისინი წარმოადგენენ სუსტ ფუძეებს და ძნელად შედიან ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში.

ოქსაზოლის უფრო ზუსტად კი ოქსაზოლიდონის ბირთვი შედის ეფექტური ბაქტერიოციდული პრეპარატის – ფურაზოლიდონის (3-[(5-ნიტრო-2-ფურილ)მეთილიდენამინო]ოქსაზოლიდ-2-ონი) შედგენილობაში.



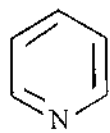
თიაზოლური ფრაგმენტი გვხვდება B₁ ვიტამინის, კოკარბოქსილაზასა და ზოგიერთი სამკურნალო პრეპარატის შედგენილობაში. თიაზოლის სრული ჰიდრირების პროდუქტის – თიაზოლიდინისა და β-ლაკტამის კონდენსირებული ციკლები ანტიბიოტიკ პენიცილინების სტრუქტურის საფუძველია.



20.3. ახალი ჰეტეროატომის შემცველი ჰეტეროციკლიანი პრეპარატები

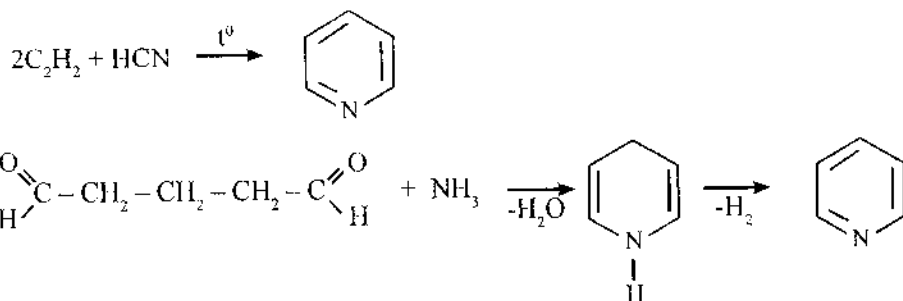
საერთაშორისო ნომენკლატურით ექვსწევრიანი უჯვრი ციკლის არსებობაზე მიგვითითებს სუფიქსი -ინი. აზოტის ატომის შემცველი ნაჯვრი ციკლის შემთხვევაში ჰეტეროციკლის სახელწოდებას ემატება პრეფიქსი პერაზიდო-, ხოლო სხვა ჰეტეროატომის შემთხვევაში ციკლის ნაჯვრობაზე მიგვითითებს სუფიქსი -ანი.

აზოტის ერთი ატომის შემცველი ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლების წარმომადგენელია პირიდინი.



პირიდინი

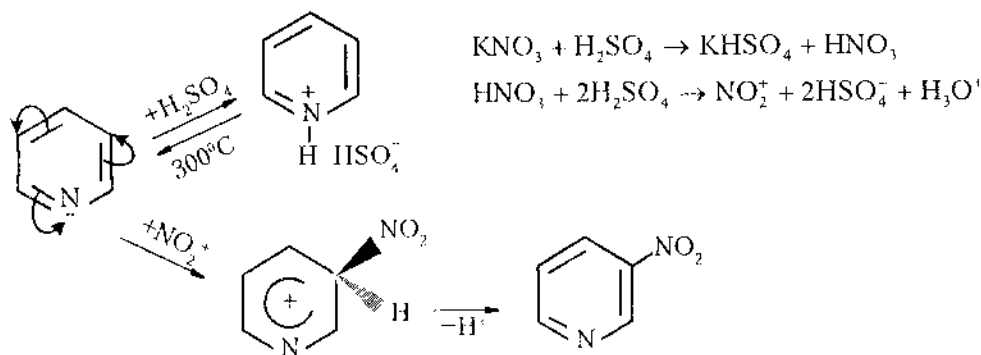
მიღების მეთოდები. პირიდინი და მისი ალკილირების პროდუქტები შედის ქვანახშირის მშრალი გამოხდით მიღებულ ფისში, საიდანაც ღებულობენ მრეწველობაში. პირიდინის მიღება შესაძლებელია, აგრეთვე, აცეტილენისა და ციანწყალბადმჟავას ციკლიზაციით მაღალ ტემპერატურაზე ან კატალიზატორების (გარდამავალ ლითონთა კომპლექსები) თანაობისას და გლუტარმჟავა ალდეჰიდის ამიაკთან ურთიერთქმედებით:



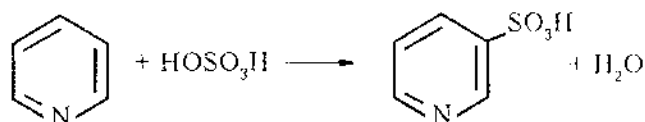
თვისებები. პირიდინი არასასიამოვნო სუნის მქონე, წყალში და ორგანულ გამხსნელებში კარგად ხსნადი სითხეა. მისი ორთქლის შესუნთქვა იწვევს ნერვული სისტემის მძიმე დაზიანებას. ბენზოლის მოლეკულაში CH-დაჯგუფების შეცვლა აზოტის იზოელექტრონული ატომით იწვევს ელექტრონულ დეფიციტს არომატულ ბირთვში, რის გამოც პირიდინი უფრო ძნელად შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების

რეაქციებში, ვიდრე ბენზოლი. როგორც ცნობილია, ბენზოლის ნიტრირება ხორციელდება მანიტრირებელი ნარევით (კონცენტრირებული აზოტმჟავასა და გოგირდმჟავას ნარევი) 50-60°C-ზე. პირიდინის ნიტრირებისათვის კი უფრო მკაცრი პირობებია საჭირო (კალიუმის ნიტრატისა და გოგირდმჟავას ნარევი, 700°C). რეაქციის ასეთ პირობებში ჩატარება გამოწვეულია არა მარტო იმით, რომ პირიდინი π -ნაკლულ სისტემას წარმოადგენს. მჟავა არეში წარმოიქმნება პირიდინიუმის კატიონი, რომლის პირიდინულ ბირთვში ელექტრონული სიმკვრივე ძალზე შემცირებულია, რის გამოც იგი საერთოდ არ შედის ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში. რეაქცია მიმდინარეობს პირიდინიუმის პიდროსულფატის წარმოქმნით, რომელიც მაღალ ტემპერატურაზე დისოცირდება და მიიღება პირიდინი. ეს უკანასკნელი ნიტრონიუმის კატიონთან წარმოქმნის σ -კომპლექსს, რომელიც სტაბილიზდება პროტონის მოწყვეტით. უნდა აღინიშნოს, რომ π -ნაკლულ სისტემებში π -კომპლექსების მიღება არ ხდება.

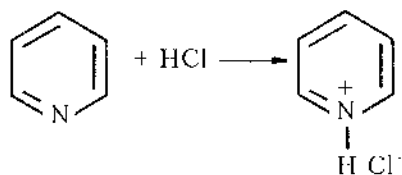
ელექტროფილური შეტევა ხორციელდება β -მდგომარეობაში, რაც შესაბამისობაშია ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებასთან პირიდინის საწყის მოლეკულაში (სტატიკური ფაქტორი). გარდა ამისა, ამ მდგომარეობაში შეტევისას წარმოიქმნება უფრო სტაბილური σ -კომპლექსი (დინამიკური ფაქტორი):



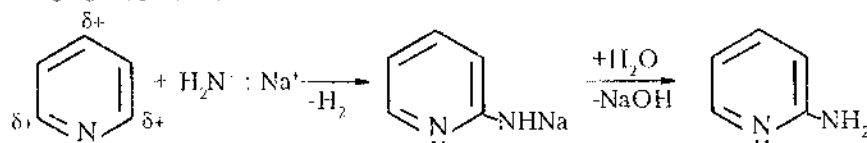
პირიდინის გახურებით 220-230°C ტემპერატურაზე მხოლოდ გოგირდმჟავასთან ერთად ვერცხლისწყალ (II)-ის სულფატის თანაობისას მიიღება პირიდინ-3-სულფომჟავა:



აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილი პირიდინის მოლეკულაში მონაწილეობას არ ღებულობს π -ელექტრონული სექსტიტის წარმოქმნაში. იგი ბირთვის სიბრტყეშია მოთავსებული და განაპირობებს ამ ნაერთის სუსტ ფუძე თვისებებს. ძლიერ მინერალურ მჟავებთან რეაგირებისას პირიდინი წარმოქმნის მარილებს:

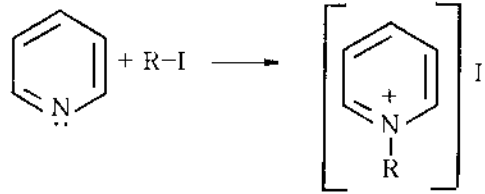


აზოტის ატომის ელექტრონაქცეპტორული გავლენის გამო პირიდინის ბირთვში ნახშირბადატომებზე (განსაკუთრებით 2-, 4- და 6- მდგომარეობაში) ჩნდება ელექტრონული სიმკვრივის დეფიციტი, რის შედეგადაც ხორციელდება მათი შეტევა ძლიერი ნუკლეოფილური აგენტებით. მაგალითად, ნატრიუმის ამიდთან პირიდინის გახურებით მიიღება 2-ამინოპირიდინი (ჩიჩიბაბინის რეაქცია). ამ რეაქციაში ნუკლეოფილის როლში გვევლინება ამიდ-იონი. რეაქციის პირველ საფეხურზე წარმოიქმნება 2-ამინოპირიდინის ნატრიუმის მარილი და გამოიყოფა წყალბადი:

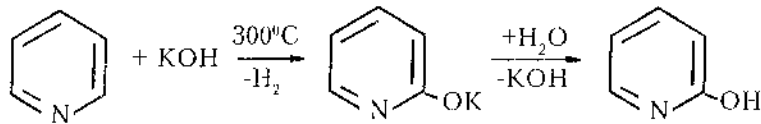


პირიდინული აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის ხარჯზე ვლინდება არა მარტო ფუძე, არამედ ნუკლეოფილური თვისებებიც. მაგალითად, პირიდინი პალოგენალკანებთან ურთიერთქმედებისას

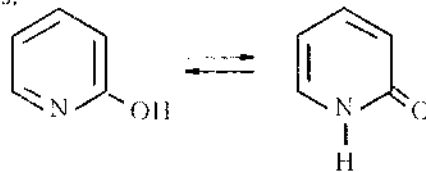
გვევლინება ნუკლეოფილური რეაგენტის როლში და წარმოქმნის ჩანაცვლებულ ალკილპირიდინუმის მარილებს:



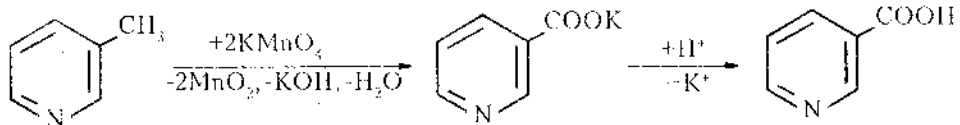
მშრალ კალიუმის ჰიდროქსიდთან პირიდინის ორთქლის რეაგირებისას 250-300°C ტემპერატურაზე წარმოიქმნება 2-ჰიდროქსიპირიდინი (მცირე რაოდენობით მიიღება 4-ჰიდროქსიპირიდინიც). ეს რეაქცია ნუკლეოფილური ჩანაცვლების მექანიზმით მიმდინარეობს:



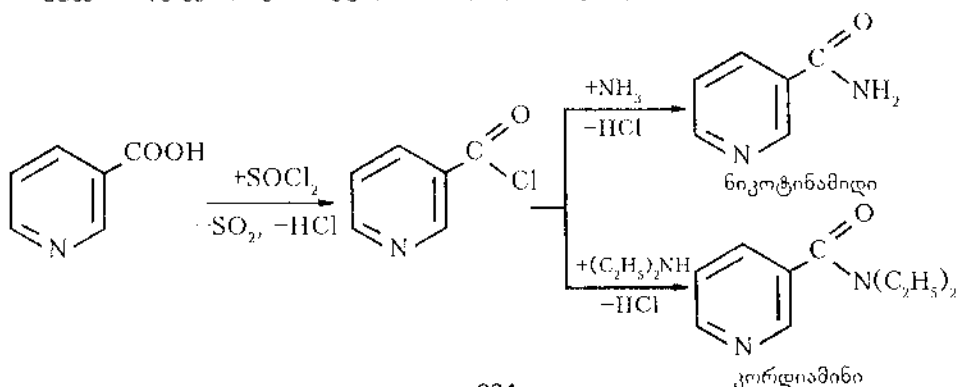
2-ჰიდროქსიპირიდინისათვის შესაძლებელია ე.წ. ლაქტიმ-ლაქტამური ტაუტომერია. აზოტის ატომი ამჟღავნებს უფრო მეტ ფუძიანობას, ე.ი. სწრაფვას პროტონისადმი, ვიდრე ჟანგბადის ატომი (მისი ელექტროუარყოფითობა ნაკლებია ჟანგბადისაზე), რის გამოც შესაძლებელია პროტონის გადასვლა ჟანგბადის ატომიდან აზოტის ატომზე. წარმოიქმნება განსხვავებული ტაუტომერები ანუ იზომერები, რომლებიც იმყოფებიან წონასწორობაში. ამასთან, ლაქტამური ანუ ოქსოფორმა უფრო სტაბილურია, ვიდრე ლაქტიმური ანუ ჰიდროქსიფორმა:



პირიდინის ჰომოლოგები ციკლის შეუცვლელად ადვილად იფანგება შესაბამის პირიდინკარბონმჟავებად. დიდი მნიშვნელობა აქვს იზომერული მეთილპირიდინების – პიკოლინების (ლათ. picatus – ფისით დაფარული. ეს ნაერთები გამოყოფილია ქანახშირის ფისიდან, რის გამოც გააჩნია ასეთი სახელწოდება) დაყენვის რეაქციას. β-პიკოლინი ამ დროს გარდაიქმნება β-პირიდინკარბონმჟავად ანუ ნიკოტინმჟავად:

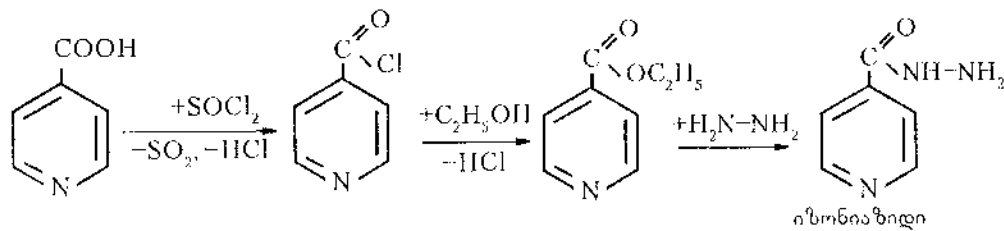


ნიკოტინმჟავა (ნიაცინი) და მისი ამიდი – ნიკოტინამიდი (ნიაცინამიდი) ცნობილია როგორც PP(B₃) ვიტამინის (ინგლ. Pellagra Preventive – პელაგრის თავიდან აცილებელი) ორი ფორმა. მათ მედიცინაში იყენებენ პელაგრის (იტალ. Pelle agra – აქერცლილი კანი) სამკურნალოდ. გარდა ამისა, ნიკოტინმჟავა ამცირებს ორგანიზმში ქოლესტერინის საერთო რაოდენობას, აფართოებს სისხლძარღვებს და იყენებენ კორონარული და პერიფერიული სისხლძარღვების ათეროსკლეროზული დაზიანების თავიდან ასაცილებლად. ნიკოტინამიდი წარმოადგენს ორგანიზმში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენითი პროცესების წარმმართველი ერთ-ერთი ფერმენტული სისტემის პროსთეტულ ჯგუფს. ცენტრალური ნერვული სისტემის ეფექტური სტიმულატორია ნიკოტინმჟავას დიეთილამიდი. მის 25%-იან ხსნარს (პრეპარატი კორდიამინი) იყენებენ სისხლის მიმოქცევის მწვავე და ქრონიკული მოშლილობის, კოლაფსისა და ასფიქსიის (ხუთვა) დროს.

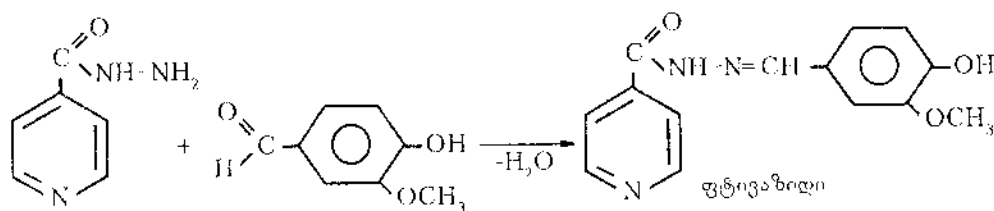


ნიკოტინმჟავა დიდი რაოდენობითაა ღვიძლში, თევზში, ხორბალში, ბრინჯსა და კარტოფილში.

γ-პიკოლინის დაჟანგვისას მიიღება γ-პირიდინკარბონმჟავა ანუ იზონიკოტინმჟავა, რომელიც გამოიყენება ტუბერკულოზის საწინააღმდეგო პრეპარატების — იზონიაზიდის (ტუბაზიდის) და ფტივაზიდის სინთეზისათვის. იზონიკოტინმჟავას ჰიდრაზიდი — იზონიაზიდი წარმოიქმნება ამ მჟავას თიონილქლორიდით, ეთანოლითა და ჰიდრაზინით თანმიმდევრობით დაბუშავების შედეგად:

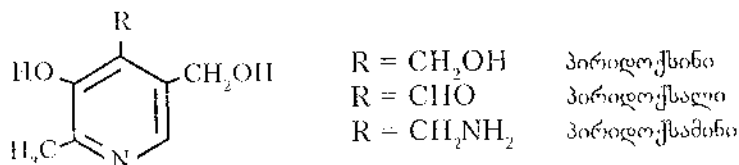


იზონიაზიდი საკმაოდ ტოქსიკურია. ტოქსიკურობის შესამცირებლად მას ამუშავებენ ვანილინით, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ფტივაზიდი (N¹[(E)-(3-მეთოქსიფენილ-4-ჰიდროქსი)მეთილიდენ]-იზონიკოტინ-ოჰიდრაზიდი):



მჟავა არეში გახურებისას ფტივაზიდი ჰიდროლიზდება.

პირიდინის ნაწარმია ვიტამინი B₆, რომელიც შეიძლება არსებობდეს სამი სხვადასხვა ფორმით: პირიდოქსინი, პირიდოქსალი და პირიდოქსამინი.

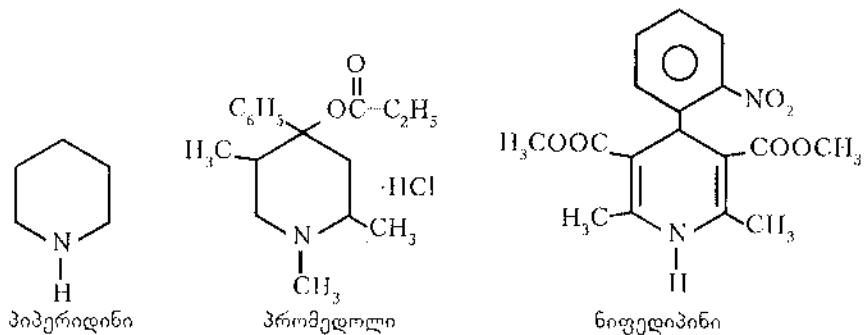


მოზრდილი ადამიანის ორგანიზმში B₆ ვიტამინის ნაკლებობა შედარებით იშვიათია, თუმცა ტუბერკულოზით დაავადებულ ადამიანებში ხშირია ასეთი შემთხვევები, რადგან ისინი მკურნალობის დროს იყენებენ B₆ ვიტამინის ანტაგონისტურ ნაერთს — ფტივაზიდს. არასრულფასოვან ხელოვნურ საკვებში B₆ ვიტამინის ნაკლებობის გამო ავიტამინოზი უფრო ხშირია ჩვილ ბავშვებში, რაც იწვევს კანის სხვადასხვა დაავადებებს და სერვული სისტემის მოშლას.

პირიდოქსინი აუმჯობესებს ცხიმოვან ცვლას ათეროსკლეროზის დროს. მას იყენებენ ანემიების, ნერვული სისტემის დაავადებების (პარკინსონიზმი, რადიკულიტი, ნევრიტი და სხვ.), კეპატიტების (ღვიძლის ანთებითი დაავადებები) და დერმატიტების დროს.

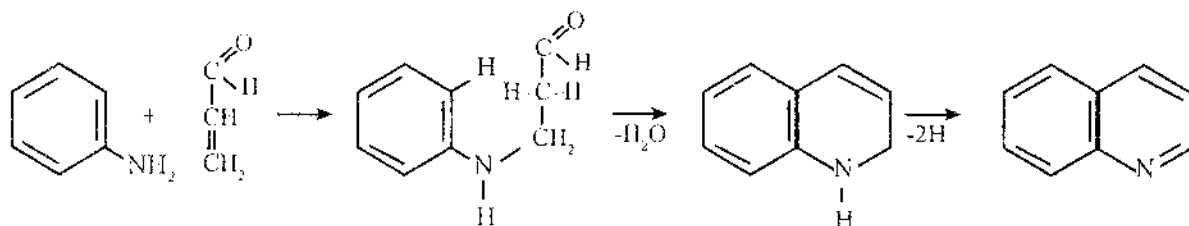
პირიდინი უფრო ადვილად აღდგება, ვიდრე ბენზოლი. მისი სრული ჰიდრირებისას მიიღება პერჰიდროაზინი ანუ პიპერიდინი, რომლის ბირთვი შედის ერთ-ერთი ყველაზე უფრო ეფექტური საანესთეზიო საშუალების — პრომედოლის (1,2,5-ტრიმეთილ-4-პროპიონილოქსი-4-ფენილპიპერიდინის ჰიდროქლორიდი).

პირიდინის ნაწილობრივი აღდგენის შედეგად მიიღება 1,4-დიჰიდროპირიდინი, რომლის ნაწარმია სამკურნალო პრეპარატი ნიფედინი (დიმეტილ[2,6-დიმეთილ-4-(2'-ნიტროფენილ)-1,4-დიჰიდროპირიდინ]-3,5-დიკარბოქსილატი). ეს პრეპარატი მნიშვნელოვნად ამცირებს არტერიულ წნევას, აუმჯობესებს ორგანოებისა და ქსოვილების სისხლით მომარაგებას.

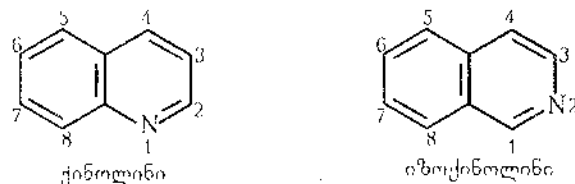


პირიდინის ბენზოლოგები – ქინოლინი (ბენზ[*b*]პირიდინი) და იზოქინოლინი (ბენზ[*c*]პირიდინი) უფერო, თავისებური სუნის მქონე, წყალში მცირედხსნადი ზეთისებრი სითხეებია. ისინი ნაფტალინის ანალოგები არიან და შეიცავენ ათი ელექტრონისაგან შემდგარ შეუღლებულ π -სისტემას. ამასთან, აზოტის ატომის არსებობა მოლეკულაში მნიშვნელოვნად ცვლის ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებას.

ქინოლინის სინთეზურად ლეზულობენ სკრაუპის მეთოდით, რომელშიც იყენებენ ანილინს, გლიცეროლს, კონცენტრირებულ გოგირდმჟავას (წყალწამოთმევი) და ნიტრობენზოლს (სუსტი მჟანგავი). აღნიშნულ ნივთიერებათა ნარევის გახურებისას გოგირდმჟავა გლიცერინს აროთმევს წყალს და გარდაქმნის აკროლეინად. ამ უკანასკნელისა და ანილინის კონდენსაციის პროდუქტი კი კარგავს წყალს და წარმოიქმნება დიჰიდროქინოლინი, რომელიც ნიტრობენზოლით იჟანგება ქინოლინამდე:

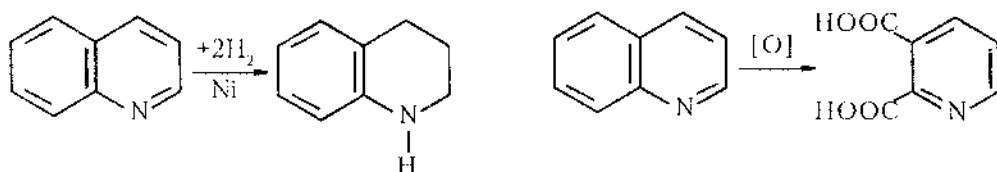


ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში უფრო ადვილად შედის ქინოლინისა და იზოქინოლინის ბენზოლის ბირთვები, რადგან ელექტრონაქცეპტორული აზოტის ატომი პირიდინული ბირთვის ნახშირბადატომებზე ამცირებს ელექტრონულ სიმკვრივეს. მაგალითად აღნიშნულ პეტეროციკლთა სულფირების ან ნიტრირების შედეგად წარმოიქმნება შესაბამისი სულფო- და ნიტრონაწარმები. ამასთან, ქინოლინში ჩანაცვლება ხდება 6- და 8-მდგომარეობაში, ხოლო იზოქინოლინში – 5- და 7-მდგომარეობაში.



სუკცედიური რეაგენტის შეტევა ქინოლინის მოლეკულაში ხორციელდება 2-მდგომარეობაში, ხოლო იზოქინოლინის მოლეკულაში კი – 1-მდგომარეობაში. მაგალითად, ადვილად მიმდინარეობს ამინო- ან ჰიდროქსილის ჯგუფის ჩანაცვლება აღნიშნულ მდგომარეობებში, შესაბამისად, ნატრიუმის ამიდთან (ჩინიბაზინის რეაქცია) ან ტუტესთან ურთიერთქმედებისას.

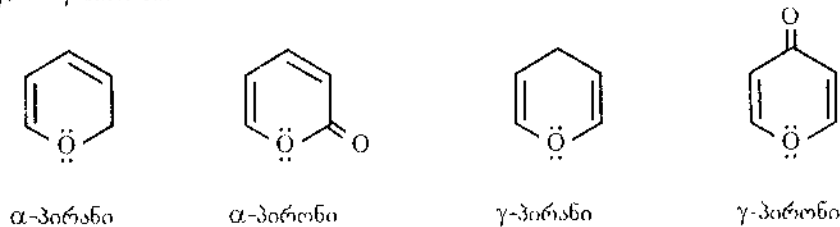
ქინოლინისა და იზოქინოლინის კატალიზური ჰიდრირებისას პირველ რიგში ხდება მათი პირიდინული ბირთვების აღდგენა, მაშინ როცა ეწინააღმდეგება ბენზოლის ბირთვები ექვემდებარება:



ქინოლინის ზოგიერთი ნაწარმი გამოიყენება ფარმაციაში, მაგალითად, ნაწლავურ დაავადებათა მკურნალობისას იხმარება ენტეროსეპტოლი (7-იოდ-5-ქლორ-8-ჰიდროქსიქინოლინი). ძლიერი ბაქტერი- ციდილური თვისებები გააჩნია, აგრეთვე, 5-ნიტრო-8-ჰიდროქსიქინოლინის (5-NOK), რომელიც გამოიყენება

პიელონეფრიტის (თირკმლების ინფექციური ანთებითი დაავადება), ცისტიტის, პროსტატიტისა და სხვა დაავადებების დროს და ინფექციის პროფილაქტიკისათვის თირკმლების ან საშარდე გზების ოპერაციის შემდეგ. საერთოდ, 8-ჰიდროქსიქინოლინის რიგის პრეპარატების ბიოლოგიური მოქმედების საფუძველია ზოგიერთი იმ ლითონის იონებთან ხელატური კომპლექსების წარმოქმნის უნარი, რომლებიც მიკროელემენტების სახით აუცილებელია ნაწლავების ბაქტერიათა ზრდა-განვითარებისათვის.

ჟანგბადის შემცველი ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლებიდან აღსანიშნავია α - და γ -პირანები. თავისუფალი სახით ეს ნაერთები არ არის ცნობილი. α -პირანში მეთილენის ჯგუფი ჰეტეროატომის მიმართ α -მდგომარეობაშია, ხოლო γ -პირანში კი – γ -მდგომარეობაში. პირველს შეესაბამება კეტონი α -პირონი, ხოლო მეორეს – γ -პირონი.



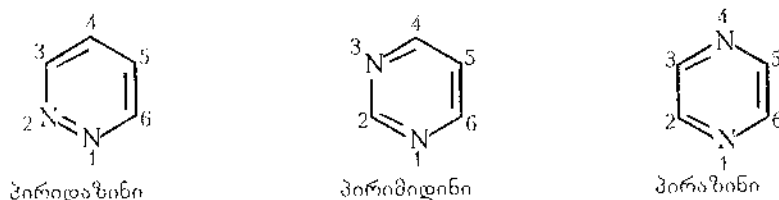
α - და γ -პირანები ფსევდოარომატული ნაერთებია. მათში ერთიანი შეუღლებული სისტემის წარმოქმნა შეუძლებელია, რადგან, შესაბამისად, მეორე და მეოთხე ნახშირბადატომის ვალენტური ორბიტალები sp^1 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაშია.

აღნიშნული ჰეტეროციკლების, უფრო ზუსტად კი მათი ბენზოლოგების, ფრაგმენტები შედის მრავალი ბუნებრივი ნაერთის (კუმარინები, ქრომონები, ფლავონები, ანტოციანები, კატექინები და სხვ.) შედგენილობაში. ეს ნაერთები განაპირობებს მცენარეების არომატსა და შეფერილობას. ზოგიერთი მათგანი, მაგალითად, რუთინი, გამოიყენება ჰიპერტონული დაავადების მკურნალობისას. იგი მიეკუთვნება ჯუფის ვიტამინებს და ამაგრებს კაპილარის კედლებს (ამცირებს მათ განვლადობას).

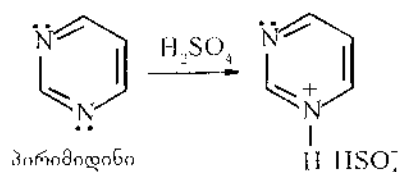
მონოსაქარიდების ექვსწევრიანი ციკლური ფორმები – პირანოზები (იხ. 19.1) პირანის, უფრო ზუსტად კი, ტეტრაჰიდროპირანის ნაწარმებია.

20.4 ორი ჰეტეროატომის შემცველი ექვსწევრიანი ჰეტეროციკლები

აზოტის ორი ატომის შემცველ არომატულ ექვსწევრიან ჰეტეროციკლურ ნაერთებს (დიაზინებს) მიეკუთვნება: პირიდაზინი (1,2-დიაზინი), პირიმიდინი (1,3-დიაზინი) და პირაზინი (1,4-დიაზინი).

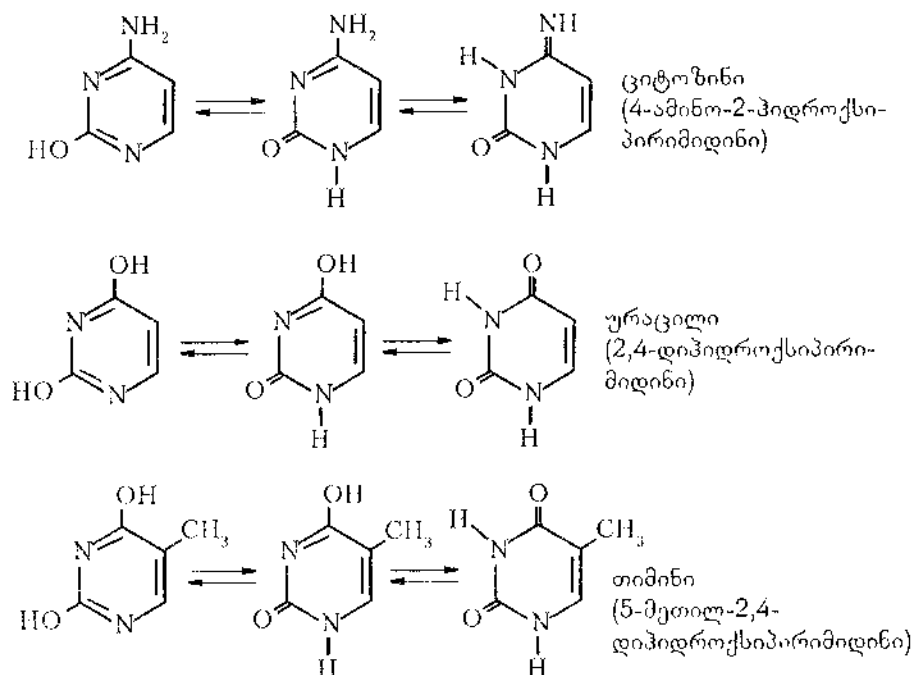


ექვსწევრიან ციკლში აზოტის მეორე ატომის შეყვანა პირიდინთან შედარებით კიდევ უფრო ამცირებს ჰეტეროციკლის აქტივობას ელექტროფილური ჩანაცვლების რეაქციებში, რის გამოც დიაზინების სულფირება, ნიტრირება, აცილირება და ჰალოგენირება პრაქტიკულად შეუძლებელია. ელექტროფილური რეაგენტი მხოლოდ 5-მდგომარეობაში უტევს პირიმიდინის ბირთვის და ისიც იმ შემთხვევაში, როდესაც ეს უკანასკნელი ძლიერ ელექტონდონორულ ჯგუფს ($-NH_2$, $-OH$, $-SH$) შეიცავს სხვა მდგომარეობაში. დიაზინები უფრო სუსტი ფუძეებია, ვიდრე პირიდინი, რაც განპირობებულია აზოტის მეორე ატომის ელექტრონაქცეპტორული თვისებებით. მაგალითად, პირიმიდინი პროტონირდება მხოლოდ ძლიერი მჟავებით, ამასთან, იგი მხოლოდ ერთ ეკვივალენტ მჟავასთან რეაგირებს:



დიაზინებში ელექტრონული სიმკვრივის ღეფიციტი ნაზშირბადატომებზე უფრო მეტია, ვიდრე პირიმიდინში, რის გამოც ნუკლეოფილური ჩანაცვლების რეაქციები მათში უფრო ადვილად მიმდინარეობს.

განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ნუკლეინმჟავათა კომპონენტები, პირიმიდინის ჰიდროქსი- და ამინონაწარმები — ურაცილი, თიმილი და ციტოზინი. ურაცილისა და თიმილისათვის დამახასიათებელია ლაქტიმ-ლაქტამური ტაუტომერია, ხოლო ციტოზინისათვის, ზოგადად კი, პირიმიდინის ამინონაწარმებისათვის — როგორც ლაქტიმ-ლაქტამური, ისე ამინო-იმინური ტაუტომერია:

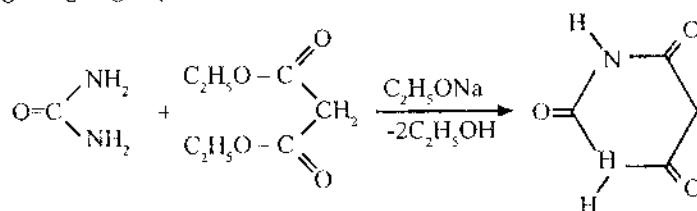


წონასწორულ ნარევიში სამივე ნაერთისათვის, როგორც წესი, ჭარბობს ლაქტამური ანუ ოქსოფორმა (ციტოზინისათვის — ამინო). ლაქტიმურ ანუ ჰიდროქსიფორმაში პირიმიდინული ბირთვი ავლენს არომატულ თვისებებს, არომატულობა არ იკარგება ლაქტამურ ფორმაშიც (ამ შემთხვევაში არომატული სისტემა წარმოიქმნება ამიდური აზოტის ატომის თავისუფალი ელექტრონული წყვილის შეუღლებაში მონაწილეობის ხარჯზე).

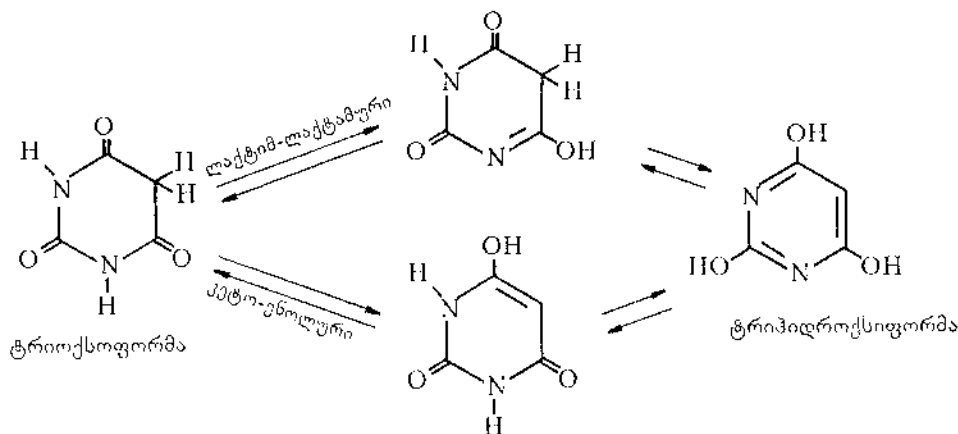
ურაცილი, თიმილი და ციტოზინი მყარი, წყალში ხსნადი კრისტალური ნივთიერებებია. მათთვის დამახასიათებელია მტკიცე მოლეკულათშორისი წყალბადური ბმები, რაც მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ნუკლეინმჟავათა სტრუქტურის ფორმირებაში.

ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობა პირიმიდინის შესაბამის ნაწარმებს ანიჭებს მჟავა თვისებებს. ეს შეიძლება აიხსნას $-C \begin{smallmatrix} \equiv O \\ \backslash OH \end{smallmatrix}$ ჯგუფის ანალოგიური $-C \begin{smallmatrix} \equiv N \\ \backslash OH \end{smallmatrix}$ დაჯგუფების არსებობით ლაქტამურ ფორმაში. განსაკუთრებით ძლიერ მჟავურ თვისებებს ამჟღავნებს 2,4,6-ტრიჰიდროქსიპირიმიდინი ანუ

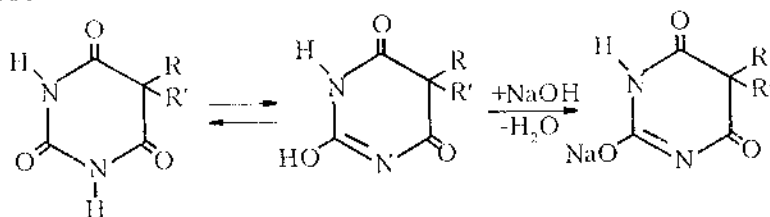
ბარბიტურმჟავა. იგი მალონმჟავას ციკლური ურედიდა და მიიღება მალონის ეთერისა და კარბამიდის ურთიერთქმედებით ნატრიუმის ეთოქსიდის თანაობისას:



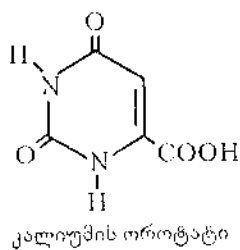
ბარბიტურმჟავა მძარმჟავაზე უფრო ძლიერია. მისთვის დამახასიათებელია ორი სახის ტაუტომერია — ლაქტიმ-ლაქტამური და კეტი-ენოლური:



საძილე და კრუნჩხვის საწინააღმდეგო საშუალებებად იყენებენ ბარბიტურმჟავას 5,5-დიანაცვლებულ ნაწარმებს – ბარბიტურატებს. ბარბიტურატებისათვის დამახასიათებელია მხოლოდ ლექტიმ-ლექტამური ტაუტომერია, რადგანაც მათი მოლეკულები არ შეიცავს მოძრავ წყალბადატომებიან მეთილენურ ჯგუფს. ერთ ეკვივალენტ ტუტესთან რეაგირებისას წარმოიქმნება წყალში ხსნადი მარილები:

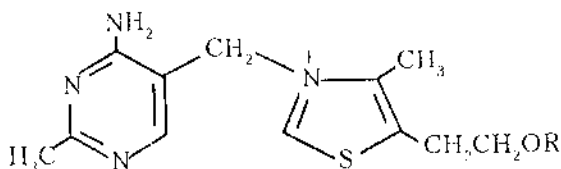


ბარბიტურატებიდან აღსანიშნავია ფენობარბიტალი ანუ ლუმინალი (5-ეთილ-5-ფენილბარბიტურმჟავა). მოუხედავად იმისა, რომ ლუმინალი საძილე პრეპარატია, ამჟამად მას უფრო ხშირად იყენებენ კრუნჩხვის საწინააღმდეგო საშუალებად ეპილეფსიური მოვლენების დროს. ამასთანავე, ფენობარბიტალი, α-ბრომიზოვალერიანმჟავასთან ერთად, ნევროზებისა და ტაქიკარდიის (აჩქარებული გულისცემა) დროს გამოყენებული დამაწყნარებელი საშუალებების – კორკალოლისა და ვალოკარდიის ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია.



ურაცილ-ნ-კარბონმჟავა ანუ ოროტმჟავა (ვიტამინი B₁₃) წარმოადგენს ცილოვანი მოლეკულების სინთეზში მონაწილე ნუკლეინმჟავების შედგენილობაში შემავალი პირიმიდინული ნუკლეოტიდების ერთ-ერთ წინამორბედს ამ მჟავას კალიუმის მარილი, როგორც ანაბოლური მოქმედების ნივთიერება, გამოიყენება ცილოვანი ცვლის დარღვევის დროს.

პირიმიდინის ბირთვი შედის B₁ ვიტამინის შედგენილობაში. ეს უკანასკნელი ამინოფგუფთან ერთად შეიცავს გოგირდის ატომს, რის გამოც მას თიამინსაც უწოდებენ. ამ ვიტამინის მოლეკულაში მეთილენური რადიკალით ერთმანეთს უკავშირდება პირიმიდინული და თიაზოლური ბირთვები:

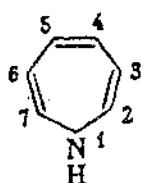


R=H თიამინი
R=H₂PO₃ თიამინმონოფოსფატი
R=H₃P₂O₆ კოკარბოქსილაზა

თიამინის წყალხსნარი მჟავა არეში მდგრადია ტემპერატურისადმი, მაშინ როცა ნეიტრალურ და, განსაკუთრებით კი, ტუტე არეში გახურებისას ძალზე ადვილად ხდება მისი დაშლა. ორგანიზმში B₁ ვიტამინის მოქმედი ფორმაა მისი ლიფოსფატი – კოკარბოქსილაზა. მედიცინაში იყენებენ, აგრეთვე, თიამინის მონოფოსფატსა და რაც სხვა ნაწარმებს, რომლებიც მეტაბოლიზმის შედეგად კოკარბოქსილაზად გარდაიქმნება, კოკარბოქსილაზა წარმოადგენს იმ მრავალი ფერმენტის პროსთეტულ ჯგუფს, რომლებიც მონაწილეობას ლებულობენ ნივთიერებათა შუალედურ ცვლაში.

20.5. ერთი და ორი აზოტის ატომის შემცველი შვიდწევრიანი ჰეტეროციკლები

სისტემატური ნომენკლატურით ერთი და ორი აზოტის ატომის შემცველი შვიდწევრიანი ჰეტეროციკლების სახელწოდებაა, შესაბამისად, აზეპინები და დიაზეპინები. აღნიშნულ ნაერთებში sp^3 -ჰიბრიდიზაციის მდგომარეობაში არსებული აზოტის ან ნახშირბადის ატომის მითითება ხდება ლოკანტითა და H-სიმბოლოთი, დანომვრა კი, როგორც წესი, აზოტის ატომიდან იწყება.



1H-აზეპინი



1H-1,2-დიაზეპინი

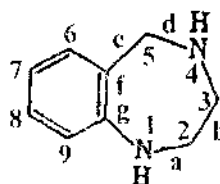
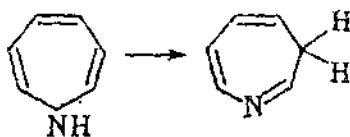


1H-1,3-დიაზეპინი

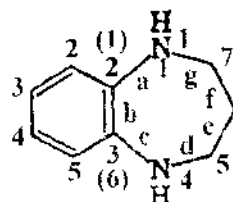


1H-1,4-დიაზეპინი

აზეპინური ციკლი, როგორც პოლიენური სისტემა, საკმაოდ ადვილად უნდა შედიოდეს ელექტროფილური მიერთების რეაქციაში, რაც არ დასტურდება. ამის მიზეზი აზოტის ატომის ინდუქციური ეფექტია, რომელიც იწვევს ციკლის ელექტრონული სიმკვრივის გადანაცვლებას და ორმაგი ბმის დეზაქტივაციას. 1H-აზეპინში ორმაგი ბმის ინერტულობის დამადასტურებელი ექსპერიმენტული მონაცემები არ არსებობს, რადგან აზოტის ატომთან ჩაუნაცვლებელი 1H-აზეპინი არამდგრადია და იზომერიზდება 3H-აზეპინად:



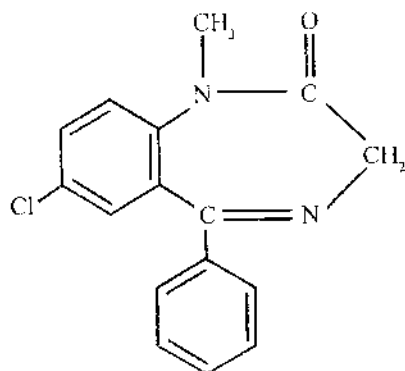
ბენზო(f)-1,4-დიაზეპინი



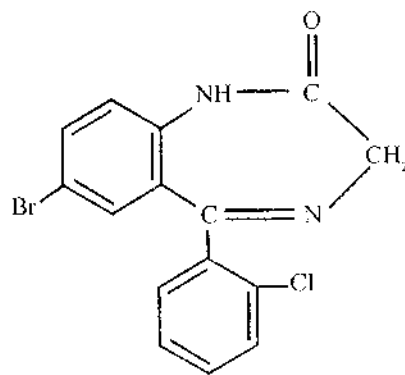
ბენზო(b)-1,4-დიაზეპინი

განსაკუთრებული აღნიშვნის ღირსია დიაზეპინების, კერძოდ, 1,4-დიაზეპინის ბენზოლოგები:

ეს ნაერთები საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი. მათ ნაწარმებს მიეკუთვნება თანამედროვე ტრანკვილიზატორების (დამაწყნარებლების) მთელი რიგი, რომელთა მოქმედების სპექტრი საკმაოდ ფართოა (მაგალითად, სიბაზონი - 7-ქლორ-2,3-დიჰიდრო-1-მეთილ-5-ფენილ-1H-1,4-ბენზოდიазეპინ-2-ონი და ფენაზეპამი - 7-ბრომ-5-(o-ქლორფენილ)-2,3-დიჰიდრო-1H-1,4-ბენზოდიазეპინ-2-ონი):



სიბაზონი

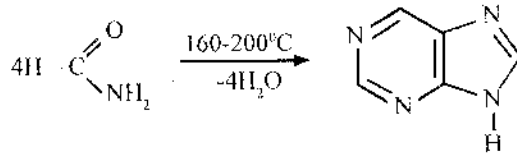


ფენაზეპამი

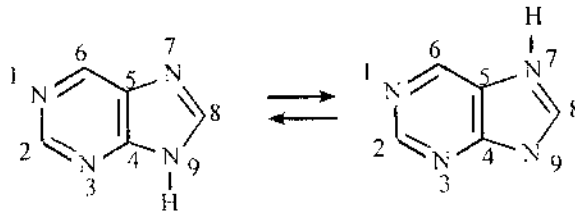
20.6. ბიციკლური ჰეტეროციკლები

კონდენსირებულირთვიანი ჰეტეროციკლური ნაერთები შეიძლება ჰეტეროატომებს რამდენიმე ბირთვში შეიცავდეს. ასეთ შემთხვევაში ეს ნაერთები ბენზოლოგებს არ წარმოადგენს. მათი სახელწოდება საერთაშორისო (IUPAC) ნომენკლატურით იმავე პრინციპზეა დამყარებული, რომელზეც – ბენზოლოგების სახელწოდება, მაგრამ აქ პრეფიქსი ბენზ- იცვლება შესაბამისი ჰეტეროციკლის სახელწოდებით (ფურო-, თიენო-, პიროლო-, იმიდაზო-, თიაზოლო-, პირიდო-, და ა.შ.). დასახელების საფუძვლად იღებენ უფრო მეტი ატომის (ერთნაირი რაოდენობის ატომების შემთხვევაში – უფრო მეტი ჰეტეროატომის) შემცველი ციკლის სახელწოდებას. ციფრების საშუალებით მიუთითებენ, თუ მეორე ციკლის რომელი ატომებია საერთო მთავარ ციკლთან, ხოლო ასოების საშუალებით – ძირითადი ციკლის რომელი ბმა საერთო ორივე ციკლისათვის.

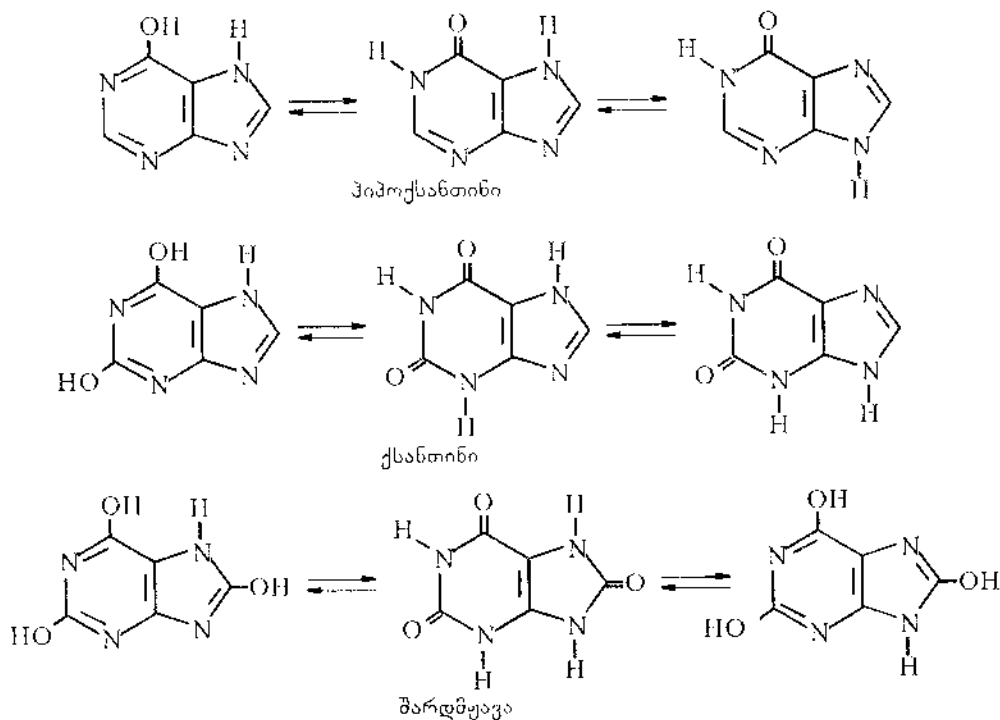
პურინი (იმიდაზო-[4,5-d]პირიმიდინი) ბიციკლური ჰეტეროციკლური ნაერთია, რომელიც წარმოქმნილია პირიმიდინისა და იმიდაზოლის კონდენსირებული ბირთვებისაგან. პურინული სისტემა არომატულია. მისი შილება საკმაოდ მაღალი გამოსავლით შესაძლებელია ფორამადის გახურებით 160-200°C ტემპერატურაზე 28 საათის განმავლობაში:



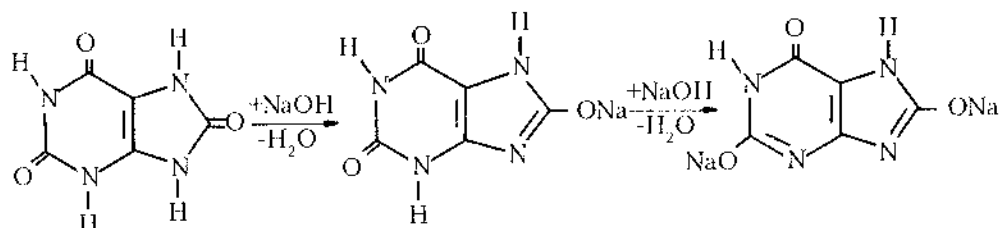
აღნიშნული ჰეტეროციკლი წყალში კარგად იხსნება, მდგრადია მჟანგავების მიმართ. პურინი სუსტი NH-მჟავა და სუსტი ფუძეა, ე.ი. გააჩნია ამოფოტერული თვისებები. მისთვის დამახასიათებელია პროტოტროპული ტაუტომერია – წყალბადის მფარაცია N-7 და N-9 ატომებს შორის:



ორგანიზმში ნუკლეინმჟავათა მეტაბოლიზმის შედეგად წარმოიქმნება პურინის ჰიდროქსინაწარმები: ჰიპოქსანთინი (6-ჰიდროქსიპურინი), ქსანთინი (2,6-დიჰიდროქსიპურინი) და შარდმჟავა (2,6,8-ტრიჰიდროქსიპურინი), მათთვის დამახასიათებელია როგორც ლაქტიმ-ლაქტამური, ისე პროტოტროპული ტაუტომერია:



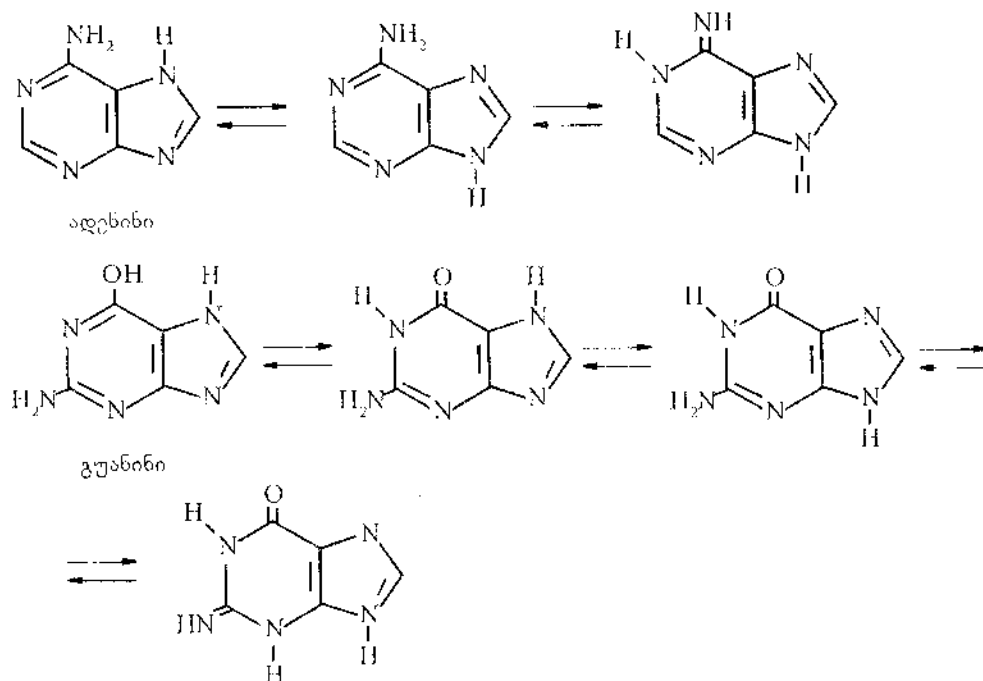
შარდმჟავა პურინის რიგის პირველი ნაერთია, რომელიც ჯერ კიდევ 1776 წელს აღმოჩენილ იქნა კარლ შველეს მიერ. იგი ორგანიზმში პურინული ნაერთების მეტაბოლიზმის საბოლოო პროდუქტია და გამოიყოფა შარდთან ერთად დღე-ღამეში 0,5-1 გრამის რაოდენობით. შარდმჟავა ორფუძიანი მჟავაა, ცუდად იხსნება წყალში, ადვილად – ტუტეში (წარმოქმნის მარილებს ერთ ან ორ ეკვივალენტ ტუტესთან რეაგირებისას):



შარდმჟავას მარილებს ურატები ეწოდება. ისინი, შარდმჟავას ანალოგიურად, წყალში ცუდად იხსნებიან. ზოგიერთი პათოლოგიების დროს ხდება მათი გამოყოფა სახსრებში კრისტალების სახით, რომელთა გარშემო მიმდინარეობს ანთებითი პროცესი. წარმოქმნილი ე.წ. „პოდაგრული კვანძები“ ხშირია ხელისა და ფეხის თითების სახსრებში, რაც მათ დეფორმაციასა და ტკივილს იწვევს. ურატების დაგროვება კენჭების სახით ხშირად ხდება თირკმლებშიც.

აზოტმჟავასთან ერთად შარდმჟავას გახურებით და წარმოქმნილ ნარევეზე, გაცივების შემდეგ, ამიაკის წყალხსნარის დამატებით წარმოიქმნება ინტენსიური იისფერი შეფერვა. ეს რეაქცია გამოიყენება პურინის ბირთვის შემცველი ნაერთების აღმოსაჩენად (**მურექსიდული სინჯი**).

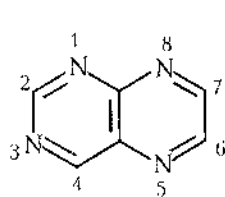
ამინოპურინებიდან დიდი მნიშვნელობა აქვს ნუკლეინმჟავათა კომპონენტებს – **რ-ამინოპურინს** ანუ **ადენინს** და **2-ამინო-6-ჰიდროქსიპურინს** ანუ **გუანინს**. ადენინისათვის დამახასიათებელია ამინო-იმინური და პროტოტროპული ტაუტომერია, ხოლო გუანინისათვის – როგორც ამინო-იმინური და პროტოტროპული, ისე ლაქტიმ-ლაქტამური:



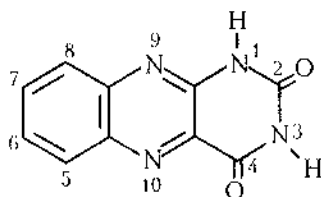
ადენინზე და გუანინზე აზოტოვანმჟავას მოქმედებისას ხდება დეზამინირება (გამოიყოფა აზოტი და წყალი) და წარმოიქმნება, შესაბამისად, ჰიპოქსანთინი და ქსანთინი.

ბუნებაში ჰიდროქსი- და ამინოწარმოების სახით საკმაოდ ფართოდაა გავრცელებული კიდევ ერთი ბიციკლური პეტროციკლი **პტერიდინი** (პირაზო-[5,6-ეპირიმიდინი). იგი შედგება პირიმიდინისა და პირაზინის კონდენსირებული ბირთვებისაგან, რომელთაგანაც, ამჟღავნებს ფუძე თვისებებს. პტერიდინის ნაწარმია ფოლმჟავა (იხ. XIII თავი), რომელსაც დიდი მნიშვნელობა აქვს როგორც ცალკეული მიკროორგანიზმების ზრდა-განვითარებისათვის, ისე ადამიანის ორგანიზმში მიმდინარე მეტაბოლური პროცესების ნორმალურად წარმართვისათვის.

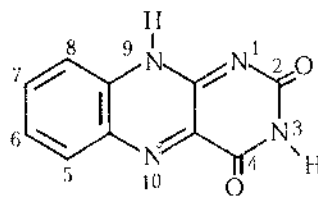
2,4-დიჰიდროქსიპტერიდინის ფრაგმენტი შედის ძალზე მნიშვნელოვანი ვიტამინის, რიბოფლავინის (B_2 ვიტამინი) შედგენილობაში. რიბოფლავინი 2,4-დიჰიდროქსიპტერიდინის ბენზოლთან კონდენსაციის შედეგად წარმოქმნილი ნაერთის – ალოქსაზინის იზომერის, იზოალოქსაზინის ნაწარმა.



პტერიდინი

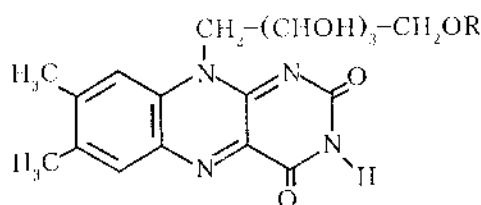


ალოქსაზინი



იზოალოქსაზინი

იზოალოქსაზინი ყვითელი ფერისაა, რის გამოც მას ფლავინსაც (ლათ. flavus – ყვითელი) უწოდებენ. სწორედ იზოალოქსაზინური ფრაგმენტისა და ხუთატომიანი სპირტის – რიბიტოლის ნაშთის არსებობაზე მიგვითითებს B_2 ვიტამინის მეორე სახელწოდება – რიბოფლავინი (ადრე მას ლაქტოფლავინსაც უწოდებდნენ, რადგან იგი პირველად რძიდან იყო გამოყოფილი). ამასთანავე უნდა აღინიშნოს, რომ იზოალოქსაზინი ძალზე ადვილად აღდგება წყალბადით და ყვითელი შეფერვა ქრება. აქედან გამომდინარე, B_2 ვიტამინის დაჟანგული ფორმა ყვითელი ფერისაა, ხოლო აღდგენილი – უფერო.



$R=H$ ვიტამინი B_2

$R=PO_3H_2$ ფლავინმონონუკლეოტიდი (FMN)

რიბოფლავინის ნაშთი შედის ფლავინური კოფერმენტების – ფლავინმონონუკლეოტიდის (FMN) და ფლავინადენინდინუკლეოტიდის (FAD) შედგენილობაში. ფლავინური ბირთვის ხარჯზე აღნიშნული კოფერმენტები, მრავალი მნიშვნელოვანი ფერმენტული სისტემის შედგენილობაში, მონაწილეობას ღებულობს ორგანიზმში მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში.

XXI თავი. ალკალოიდები

ალკალოიდები (ლათ. alkali – ტუტე, oides – მსგავსი) მცენარეული წარმოშობის პეტეროციკლური აზოტშემცველი ფუძეებია, რომელთაც პროგორც წესი კახასიათებთ ფიზიოლოგიური აქტივობა. თუმცა, უკანასკნელ ხანებში მსგავსი ნაერთები აღმოჩენილ იქნა ზოგიერთ ცხოველებში, სოკოებსა და წყალმცენარეებში. ალკალოიდთა როლი, ბიოლოგიური თვალსაზრისით, ბოლომდე არაა გარკვეული. ისინი შეიძლება წარმოადგენდნენ თავისებურ კატალიზატორებს ბიოქიმიურ პროცესებში, ასრულებდნენ, ინსექტიციდების მსგავსად, დაცვით ფუნქციებს და ა.შ. აღსანიშნავია, რომ მცენარეებში ალკალოიდები, უპირატესად, ორგანულ მჟავათა მარილების სახითაა. დიდი დოზებით ეს ნაერთები საწამლავებია, მცირე დოზებით კი – სამკურნალო ნივთიერებები.

დღეისათვის აღწერილია ხუთი ათასზე მეტი სხვადასხვა ალკალოიდი, მრავალი მათგანისათვის კი დადგენილია ქიმიური აღნაგობა. იშვიათი გამონაკლისის გარდა (მაგალითად, ნიკოტინი, კონიინი და ანაბაზინი სითხეებია), ისინი მყარ ნივთიერებს წარმოადგენენ. ალკალოიდთა უმრავლესობა წყალში – ძნელად, ხოლო ორგანულ გამხსნელებსა და ტუტეებში კარგად იხსნება. მათი მარილების უმრავლესობა წყალში ხსნადია.

ალკალოიდების აღმოსაჩენად ან გამოსაყოფად იყენებენ მათი დალექვის რეაქტივებს, რომელთაც ალკალოიდურ რეაქტივებს უწოდებენ. განვიხილოთ ზოგიერთი მათგანი.

1. უხსნადი მარილების წარმოქმნა.

ა) რეაქცია ტანინთან (ტანინები მცენარეული პოლიფენოლებია, რომელთაც გააჩნიათ ცხოველური ტყავის ცილებთან დაკავშირებისა და ამით მათი ლპობის თავიდან აცილების უნარი). ალკალოიდის მარილის ხსნარზე ტანინის ხსნარის დამატებისას გამოიყოფა ნალექი – ალკალოიდისა და ტანინის უხსნადი მარილი. ამ რეაქციას დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. ალკალოიდით მოწამვლის შემთხვევაში ავადმყოფს ასმევენ ტანინის ხსნარს, ან, უბრალოდ, ჩაის კონცენტრირებულ ნაყენს. ეს უკანასკნელი დიდი რაოდენობით შეიცავს ტანინებს, რის გამოც წარმოიქმნება უხსნადი ე. ი. ნაკლებტოქსიკური მარილი, რომლის მოცილება ორგანიზმიდან შეიძლება კუჭის ამორეცხვით.

ბ) რეაქცია პიკრინმჟავასთან. ალკალოიდთა მარილების ხსნარებზე პიკრინმჟავას მოქმედებისას გამოიყოფა ყვითელი ნალექი.

2. ორმაგი (კომპლექსური) მარილების წარმოქმნა.

ა) რეაქცია სულემასთან. ალკალოიდები სულემასთან წარმოქმნის წყალში უხსნად ორმაგ მარილებს.

ბ) რეაქცია კალიუმის იოდიდის წყალხსნარში იოდის გახსნით მიღებულ რეაქტივთან ($I_2 + KI \rightarrow K^+ I_3^-$). აღნიშნული რეაქტივი ალკალოიდებთან წარმოქმნის ორმაგი მარილის შოკოლადისფერ ნალექს.

გ) რეაქცია კალიუმის იოდიდის წყალხსნარში ბისმუტის იოდიდის გახსნით მიღებულ რეაქტივთან ($KI + BiI_3 \rightarrow K[BiI_4]$). ეს რეაქცია წინა რეაქციის ანალოგიურად მიმდინარეობს.

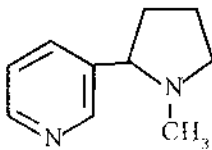
აღრე ალკალოიდთა კლასიფიკაცია წარმოებდა იმ მცენარეების მიხედვით, საიდანაც ხდებოდა მათი გამოყოფა. მას შემდეგ, რაც შესწავლილ იქნა ამ ნაერთთა ქიმიური შედგენილობა და აღნაგობა, წარმოებს ქიმიური კლასიფიკაცია. რადგანაც თითქმის ყველა ალკალოიდის შედგენილობაში გვხვდება პეტეროციკლური ნაერთის ნაშთი, კლასიფიკაცია ხდება ამ უკანასკნელის მიხედვით.

პირიდინის გვუვას ალკალოიდებია: ნიკოტინი, კონიინი და ანაბაზინი. ნიკოტინი ლიმონმჟავასა და ვაშლმჟავას მარილების სახით გვხვდება თამბაქოს (*Nicotiana tabacum*) ფოთლებში (8%-მდე). მისი მოლეკულა შეიცავს პირიდინისა და N-მეთილირებული პიროლიდინის ბირთვებს. ნიკოტინი თამბაქოს სუნის მქონე უფერო სითხეა, ჰაერზე დაჟანგვის გამო რუხ ფერს ღებულობს. პირიდინის ბირთვის β-ნახშირბადატომთან პიროლიდინის ბირთვის მიერთებაზე მეტყველებს ის ფაქტი, რომ ნიკოტინის დაჟანგვისას მიიღება β-პირიდინკარბონმჟავა ანუ ნიკოტინმჟავა.

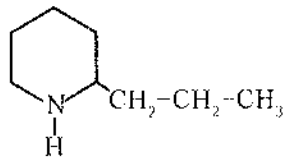
ნიკოტინი საკმაოდ ძლიერი ფუძეა, წარმოქმნის მარილებს ორ ეკვივალენტ მჟავასთან რეაგირებისას. მცირე რაოდენობით იგი აღაგზნებს ნერვულ სისტემას, ხოლო დიდი რაოდენობით მიღებისას, სუნთქვის ცენტრის დაზღვის გამო, ადამიანი იღუპება. იგი ყველაზე უფრო ტოქსიკური ალკალოიდია (40 მგ ადამიანისათვის სასიკვდილოა). ნიკოტინს დიდი რაოდენობით ღებულობენ მცენარეებიდან ნიკოტინმჟავასა და სხვა სამკურნალო პრეპარატების სინთეზისათვის. იგი იხმარება სოფლის მეურნეობაში ინსექტიციდად (მავნებლებთან საბრძოლველად).

ნიკოტინით მწკავე მოწამვლის დროს შეიძლება გულის რევის შეგრძნება, ხოლო შემდეგ ტაქიკარდია, კრუნჩხვები და სუნთქვის შეზღუდვა (ზოგჯერ სრულ შეჩერებამდე).

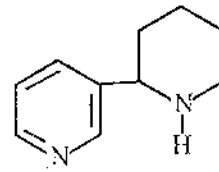
კონიინი ზეთისმცენარეა, ძლიერ ტოქსიკური სითხეა. იწვევს ცენტრალური ნერვული სისტემისა და მამოძრავებელი ნერვული დაბოლოებების პარალიზებას. შედარებით ჭარბი რაოდენობით მიღებისას, სუნთქვის შეკერის გამო, ადამიანი იღუპება.



ნიკოტინი



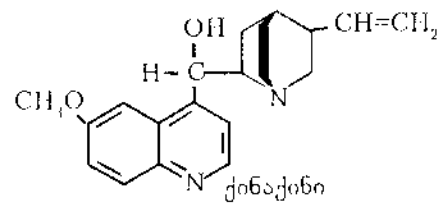
კონიინი



ანაბაზინი

ანაბაზინი ასევე ძლიერ მომწამვლავი, უფრო სითხეა. მცირე რაოდენობით შედის თამბაქოს ფოთლების შემადგენლობაში. მას იყენებენ ინსექტიციდად. ანაბაზინი ნიკოტინის იზომერს წარმოადგენს, მისი დაფანგვისას ნიკოტინმჟავა მიიღება.

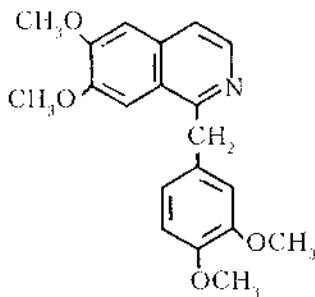
ქინოლინის ჯგუფის ალკალოიდებს მიეკუთვნება ქინაქინი. მისი მოლეკულა შეიცავს ქინოლინისა და ქინუკლიდინურ ბირთვებს. იგი წყალში მცირედხსნადი, მწარე გემოს მქონე უფრო ფხვნილია. მჟავებთან რეაგირებისას ადვილად წარმოქმნის მარილებს. სამხრეთამერიკელი ინდიელები უხსოვარი დროიდან იყენებდნენ ქინაქინის ხის ქერქს მაღარიის სამკურნალოდ. ფარმაცევტული მიზნებისათვის ქინაქინის გამოყენება დღემდე წარმატებით გრძელდება.



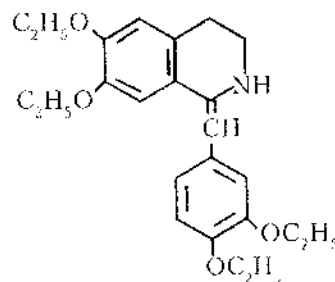
ქინაქინი

იზოქინოლინის ჯგუფის ალკალოიდებიდან აღსანიშნავია პაპავერინი. იგი უფრო კრისტალური ნივთიერებაა, გააჩნია სპაზმოლიზური თვისებები, ზომიერად აფართოებს სისხლძარღვებს, ზრდის მიოკარდიუმის მიერ ჟანგბადის მოხმარებას, რის გამოც

ფართოდ იყენებენ ჰიპერტონიისა და სტენოკარდიის დროს. ჰიპერტონიული დაავადების იოლი ფორმების დროს გამოიყენება პრეპარატი პაპაზოლი (პაპავერინისა და დიბაზოლის ნარევი). პაპავერინი შედის ოპიუმის (ხაშხაშის – *Papaver somniferum* თავების რძისებრი წვეკის პაერზე გაშრობის შედეგად მიღებული პროდუქტი) შედგენილობაში, მაგრამ დიდი მოთხოვნილების გამო ღებულობენ ქიმიური სინთეზითაც. მისი სინთეზური ანალოგებიდან აღსანიშნავია პრეპარატი ნო-შპა, რომლის მოქმედება უფრო ძლიერი და ხანგრძლივია. ჰიპერტონიის გარდა ნო-შპას იყენებენ ნაღვლის, შარდის ბუშტისა (კენჭების არსებობისას) და კუჭ-ნაწლავის არეში სპაზმების მოსახსნელად.



პაპავერინი



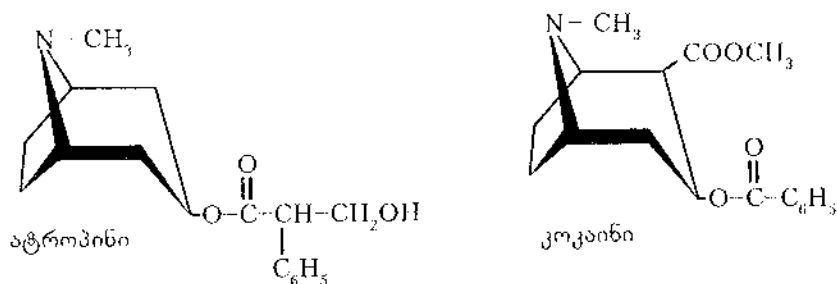
ნო-შპა

როგორც პაპავერინი, ისე ნო-შპა გამოიყენება ჰიდროქლორიდების სახით.

ტროპანის ჯგუფის ალკალოიდებს მიეკუთვნება ატროპინი და კოკაინი. თვით ტროპანი კონდენსირებული ბიციკლური ნაერთია, რომლის შედგენილობაში შედის მეთილირებული აზოტის ატომის შემცველი პიროლიდინური და პიპერიდინური ბირთვები.

ატროპინი უფრო კრისტალური ნივთიერებაა. იგი შედის მცენარეების – ბელადონასა (*Atropa belladonna*) და ლემას (*Datura Stramonium*) შემადგენლობაში, ერთ-ერთი ყველაზე ძლიერი შხამია, მაგრამ მიუხედავად ამისა, გამოიყენება ოფთალმოლოგიაში თვალის გუგის გასაფართოებლად.

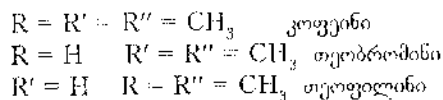
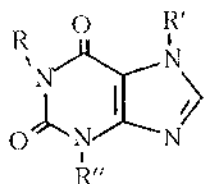
კოკაინი, სხვა მონათესავე ალკალოიდებთან ერთად, შედის კოკაინური ბუჩქის (*Erythroxylon coca* L.) ფოთლების შემადგენლობაში. იგი ძლიერი, ლოკალური ტკივილგამაყუჩებელი მოქმედებისაა, გამოიყენება ადგილობრივი ანესთეზიისათვის. კოკაინი ახდენს პერიფერიული ნერვული სისტემის პარალიზებას და ჰიდროქლორიდის სახით შეიძლება გამოყენებულ იქნას თვალის, ცხვირის, ყელის ქირურგიული ოპერაციების დროს და სტომატოლოგიურ პრაქტიკაში. თუმცა, ძლიერი ტოქსიკურობის გამო იგი იშვიათად იხმარება.



როგორც ზემოთ აღინიშნა, კოკაინი ძლიერი ანესთეზიური საშუალებაა, მაგრამ, ამასთან ერთად, იგი ძლიერი ნარკოტიკიცაა. ამიტომ, სამედიცინო პრაქტიკაში იყენებენ კოკაინის რომელიმე სინთეზურ ანალოგს (მაგალითად, ნოვოკაინს), რომელიც ანესთეზიური თვისებებით არ ჩამორჩება მას და არც ნარკოტიკია.

პურინის ჯგუფის ალკალოიდებს მიეკუთვნება N-მეთილირებული ქსანთინები — კოფეინი, თეოფილინი და თეობრომინი.

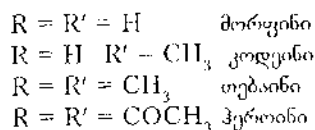
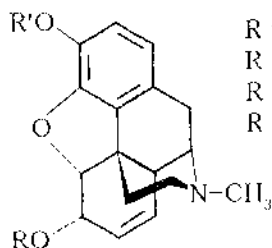
თეოფილინი (1,3-დიმეთილქსანთინი) გვხვდება ჩაის ფოთოლში. იგი კრისტალური ნივთიერებაა, ცხელ წყალში კარგად იხსნება, ცივში კი — ცუდად. თეოფილინი ამჟღავნებს როგორც ფუძე, ისე მჟავურ თვისებებს (იმიდაზოლურ ფრაგმენტში შემავალი პიროლური და პირიდინული აზოტის ატომების ხარჯზე წარმოქმნის მარილებს). დღეს მას სუფთა სახით, ძირითადად, იყენებენ ბრონქოლიზურ, ზოშიერ კარდიოტონურ და ღიურეზულ (შარდმდენ) საშუალებად. პრეპარატი თეოფილინი (80% თეოფილინი, 20% ეთილენდიამინი) კარგად იხსნება წყალში, რაც ორგანიზმში მისი პარენტერალურად (ვენაში) შეყვანის საშუალებას იძლევა. იგი გამოიყენება ბრონქული და კარდიალური ასთმებისა და ბრონქოსპაზმების, აგრეთვე, იშემიური ინსულტებისა და თავის ტვინში სისხლის მიმოქცევის ქრონიკული უკმარისობის დროს.



თეობრომინი (3,7-დიმეთილქსანთინი) დიდი რაოდენობით გვხვდება კაკაოში (1,8%), საიდანაც წარმოებს, ჩვეულებრივ, მისი მიღება. ამ ალკალოიდს მცირე რაოდენობით შეიცავს ჩაიც. თეობრომინი მწარე გემოს მქონე მყარი ნივთიერებაა, ცხელ წყალშიც კი ცუდად იხსნება. იგი ამფოტერული თვისებებით ხასიათდება (პირიდინული აზოტის ატომის ხარჯზე ურთიერთქმედებს მჟავებთან, ხოლო ლაქტიმ-ლაქტამური ტაუტომერიის შედეგად წარმოქმნილი ჰიდროქსილის ჯგუფის ხარჯზე — ტუტეებთან). თეოფილინი ღიურეზული მოქმედებით ხასიათდება, ალაგზნებს და ასტიმულირებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემას. მას, ძირითადად, იყენებენ თავის ტვინის სისხლძარღვების სუსტად გამოვლენილი სპაზმების დროს.

კოფეინი (1,3,7-ტრიმეთილქსანთინი) მნიშვნელოვანი რაოდენობით გვხვდება ყავის მარცვლებში (1,5%), განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით კი — ჩაიში (ზოგიერთი ჯიშის ჩაიში იგი ზუთ პროცენტამდე). მისი მიღება, ძირითადად, ხდება ჩაის ნარჩენებიდან. კოფეინი მოშწარო გემოს მქონე კრისტალური ნივთიერებაა, აქვს სუბლიმაციის უნარი და წყალში ნელა იხსნება. იგი არ შეიცავს დისოციაციის უნარის მქონე წყალბადის ატომებს, რის გამოც მხოლოდ სუსტი ფუძე თვისებები გააჩნია. კოფეინი ალაგზნებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემას (ტიპური ფსიქოსტიმულატორია), მაგრამ, ამასთანავე, აფართოებს კორონარულ სისხლძარღვებს და ასტიმულირებს გულის მუშაობას. მას იყენებენ ცენტრალური ნერვული და გულ-სისხლძარღვთა სისტემის ფუნქციის დაქვეითების გამომწვევი ინფექციური დაავადების დროს, მოწამვლისას, ფსიქიკური და ფიზიკური შრომისუნარიანობის გაზრდისათვის. კოფეინს გააჩნია სუსტი ღიურეზული მოქმედებაც.

იზოქინოლინფენანთრენის ჯგუფის ალკალოიდებია: მორფინი, კოდეინი და ჰეროინი. **მორფინი** ოპიუმის ერთ-ერთი ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია (8-12%). იგი მოქმედებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემაზე, იწვევს ეიფორიას — სულიერი სიმშვიდისა და განმარტობის მდგომარეობას. მისი ხშირი ხმარება იწვევს ნარკომანიის ერთ-ერთ სახეს — მორფინიზმს.



მორფინი წყალში მცირდხსნადი, უფერო კრისტალური ნივთიერებაა. მრავალი ალკალოიდისაგან განსხვავებით, იგი მოქმედებს არა მარტო მჟავებთან, არამედ ტუტეებთანაც (მოლეკულაში ფენოლური ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობის გამო). მორფინი უმნიშვნელოვანესი ანალგეზიური საშუალებაა. იგი ძლიერი ტკივილგამაყუჩებელი თვისებებით ხასიათდება და ტრავმების დროს შოკის საწინააღმდეგო მოქმედებით გამოირჩევა. დიდი დოზებით იწვევს ძილს. მედიცინაში მორფინი, ჩვეულებრივ, გამოიყენება ჰიდროქლორიდის სახით. ამასთან, სუფთა მორფინის გარდა იყენებენ, აგრეთვე, ომნაპონს (50% მორფინისა და ოპიუმის შემადგენლობაში შემავალი ოთხი სხვა ალკალოიდის ჰიდროქლორიდების ნარევი).

მორფინის მოლეკულის პიკერიდინული აზოტის ატომთან არა მეტილის, არამედ ალილის რადიკალის დაკავშირებისას მიიღება ნივთიერება, რომელიც გამოიყენება ანტიდოტის სახით ჭარბი რაოდენობის ნარკოტიკებით მოწამულისას (პრეპარატი ნალორფინი). ამჟამად სინთეზირებულია მორფინის სხვა ანტაგონისტები, რომელთა გამოყენება უფრო ეფექტურ შედეგს იძლევა.

იზოქლინოლინფენანტრენის ჯგუფის ალკალოიდების მეორე წარმომადგენელია მორფინის მეთილეთერი — **კოდეინი**. მისი რაოდენობა ოპიუმში შეადგენს 6-12%-ს. კოდეინი უფრო სუსტი ნარკოტიკული მოქმედებისაა, ვიდრე მორფინი, მაგრამ უფრო ძლიერად მოქმედებს ხველების ცენტრების აღგზნებადობაზე, რის გამოც იგი ფართოდ გამოიყენება მედიცინაში ხველების საწინააღმდეგო საშუალებად. აღსანიშნავია, რომ ოპიუმის შემადგენლობაში შემავალ კიდევ ერთ ალკალოიდს, მორფინის დიმეთილეთერს — თებაისს ნარკოტიკული მოქმედება არ გააჩნია.

ხელოვნურად შილებული ნაწარმებიდან ინტერესს იწვევს დიაცეტილმორფინი ანუ **პეროინი**. იგი ერთ-ერთი ყველაზე უფრო გავრცელებული ნარკოტიკია. ამასთან, მისი ფიზიოლოგიური მოქმედება გაცილებით უფრო ძლიერია, ვიდრე — მორფინისა.

22.1. ნუკლეინმჟავები

1869 წელს შვეიცარიელმა ექიმმა ფ.მიშერმა ლეიკოციტების ბირთვიდან გამოჰყო მჟავა ბუნების მქონე ნივთიერება, რომელსაც ნუკლეინი (ლათ. nucleus — ბირთვი) უწოდა. თვით ტერმინი — ნუკლეინმჟავები — შემოღებულ იქნა 20 წლის შემდეგ, ამ ნივთიერების ბიოლოგიური ფუნქცია კი უცნობი რჩებოდა დაახლოებით კიდევ 70 წელი. მხოლოდ XX საუკუნის 40-იან წლებში დადგენილ იქნა, რომ ნუკლეინმჟავები, კერძოდ კი დეზოქსირიბონუკლეინმჟავები, არის გენეტიკური ინფორმაციის გადამცემი.

ნებისმიერ ცოცხალ ორგანიზმში ნუკლეინმჟავათა ორი ტიპი გვხვდება — რიბონუკლეინმჟავა (რნმ) და დეზოქსირიბონუკლეინმჟავა (დნმ). ამასთან, ვირუსები ამ ორი მჟავადან მხოლოდ ერთ-ერთს შეიცავენ. ნუკლეინმჟავები ასრულებს რიგ მნიშვნელოვან ბიოლოგიური ფუნქციებს, რომლებიც არ არის დამახასიათებელი სხვა ბიოპოლიმერებისათვის. ამ ფუნქციებიდან ძირითადია მემკვიდრეობითი ინფორმაციის შენახვისა და გადაცემის უზრუნველყოფა და უშუალო მონაწილეობა ამ ინფორმაციის რეალიზაციის მექანიზმში ყველა უჯრედული ცილის სინთეზის პროგრამირების გზით. ნუკლეინმჟავათა სტრუქტურული კომპონენტები, გარდა ამისა, ასრულებს კოფაქტორების ფუნქციებს, შედის კოფერმენტების შედგენილობაში, რითაც უშუალო მონაწილეობას ღებულობს ნივთიერებათა ცვლაში, ენერგიის გადატანასა და ტრანსფორმირებაში.

ნუკლეინმჟავები ბიოპოლიმერებია, რომლებიც აგებულია ფოსფორდიეთერული ბმებით ერთმანეთთან შეერთებული ნუკლეოტიდებისაგან. თავის მხრივ, თითოეული ნუკლეოტიდი შედგება ჰეტეროციკლური ფუძის, ნახშირწყლისა და ფოსფორმჟავას ნაშთებისაგან.

ნუკლეინმჟავათა ერთ-ერთი ძირითადი კომპონენტები ჰეტეროციკლური აზოტოვანი ფუძეებია. ისინი წარმოადგენენ პირიმიდინისა და პურინის ნაწარმებს. ზოგიერთი იშვიათი გამონაკლისის გარდა, ნუკლეინმჟავები აზოტოვანი ფუძის სახით შეიცავენ: ურაცილს (მხოლოდ რნმ), თიმინს (მხოლოდ დნმ), ციტოზინს, ადენინსა და გუანინს. მიღებული ნომენკლატურის შესაბამისად, აზოტოვან ფუძეებს გამოსახავენ სამასოიანი კოდით, რომელიც წარმოადგენს მათი ლათინური სახელწოდების პირველ სამ ასოს (Ura, Thy, Cyt, Adc, Gua).

როგორც ცნობილია, პირიმიდინისა და პურინის ჰიდროქსი- და ამინონაწარმოებისათვის დამახასიათებელია ლაქტამ-ლაქტამური და ამინო-იმინური ტაუტომერია. ფიზიოლოგიურ პირობებში აღნიშნული ნაერთები მხოლოდ ლაქტამურ და ამინურ ფორმაშია. ნუკლეინმჟავათა შედგენილობაში ე. წ. მინორული კომპონენტების სახით შეიძლება შეგვხვდეს, აგრეთვე, ნუკლეოტიდები, რომელთა ძირეულ შემადგენელში ზემოაღნიშნულ აზოტოვან ფუძეთა ნაწარმებია (მაგალითად, 3-მეთილურაცილი, 5-მეთილციტოზინი, 6-N-მეთილადენინი და ა. შ.).

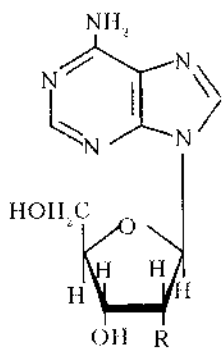
აღსანიშნავია, რომ ზოგჯერ სიმსივნით გამოწვეული დაავადებების სამკურნალოდ იყენებენ პირიმიდინული და პურინული ფუძეების ისეთ ნაწარმებს, რომლებიც აღნაგობით აზოტოვანი ფუძის მსგავსია, მაგრამ აბსოლუტურად იდენტური არ არის, მათი ანტიმეტაბოლიტებია. მაგალითად, 6-მერკაპტოპურინი, წარმოადგენს რა ადენინისა და ჰიპოქსანთინის სტრუქტურულ ანალოგს, აქტიურად ერთვება პურინულ ცვლაში და იწვევს ნუკლეოტიდების სინთეზის ბლოკირებას. მას იყენებენ მწვავე ლეიკოზის მკურნალობის დროს.

5-ფთორურაცილი გამოდის ურაცილისა და თიმინის ანტაგონისტის როლში. დაავადებული ქსოვილის უჯრედებში იგი გარდაიქმნება ნუკლეინმჟავათა სინთეზში მონაწილე ფერმენტის — თიმიდინსინთეტაზას კონკურენტულ ინჰიბიტორად. იგი ორგუნავს ძვლის ტვინის ფუნქციას და გამოიყენება კუჭის, ნაწლავების, სარძევე და კუჭქვეშა ჯირკვლების ავთვისებიანი დაავადებების სამკურნალოდ.

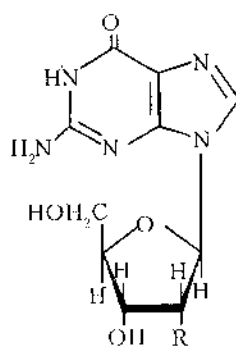
ნუკლეინმჟავებში აზოტოვანი ფუძეები უკავშირდება β-D-რიბოფურანოზას (რნმ-ში) ან 2-დეზოქსი-β-D-რიბოფურანოზას (დნმ-ში) და წარმოქმნის, შესაბამისად, რიბონუკლეოზიდებს ან დეზოქსირიბონუკლეოზიდებს. ამრიგად, ნუკლეოზიდები აზოტოვან ფუძეთა β-N-გლიკოზიდებია. ამასთან პირიმიდინული ფუძეები ნახშირწყალს უკავშირდება N-1 ატომით, ხოლო პურინული ფუძეები — N-9 ატომით. ადენინისა და გუანინის შემცველი ნუკლეოზიდებია ადენოზინი ან დეზოქსიადენოზინი და გუანოზინი ან დეზოქსიგუანოზინი. ურაცილი და ციტოზინი შედის, შესაბამისად, ურიდინის ან დეზოქსიურიდინისა და ციტიდინის ან დეზოქსიციტიდინის შედგენილობაში, ხოლო თიმინის დეზოქსირიბონაწარმის სახელწოდებაა თიმიდინი, რიბონაწარმისა კი — რიბოთიმიდინი.

ზოგიერთი სატრანსპორტო რნმ-ს შედგენილობაში გვხვდება რიბონუკლეოზიდი ინოზინი (ჰიპოქსანთინის რიბოზიდი), რომელიც შეგვიძლია განვიხილოთ ადენოზინის დეზამინირების პროდუქტად. როგორც გამოირკვა, აღნიშნული ნუკლეოზიდი ზრდის კრების ციკლის რიგი ფერმენტების აქტივობას, ასტიმულირებს ნუკლეოტიდების სინთეზს, დადებითად მოქმედებს ცილის პროცესებზე ძირკარდიუმში და აუბჯობებს კორონარული სისხლის მიმოქცევას. ამ თვისებების გამო ინოზინი პრეპარატ რიბოქსინის (ინოზი — F) სახით გამოიყენება გულის იშემიური დაავადებების, გულის რითმის დარღვევის, ჰეპატიტებისა და ციროზის დროს.

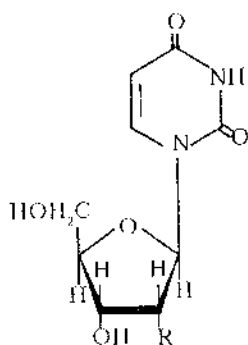
ნუკლეოზიდების შემოკლებული აღნიშვნისათვის იყენებენ სამასოიან ან ერთასოიან კოდს. პირველ ვარიანტში ნუკლეოზიდის ლათინური სახელწოდების საწყის ორ ასოს ემატება მესამე ისეთი, რომ შესაძლებელი გახდეს ნუკლეოზიდისა და აზოტოვანი ფუძის სახელწოდებათა გარჩევა ერთმანეთისაგან. მაგალითად, ადენოზინი – Ado, ურიდინი – Urd და ა. შ. მეორე ვარიანტში კი იყენებენ ლათინური სახელწოდებების საწყის ასოებს. დეზოქსინუკლეოზიდების აღნიშვნები განსხვავდება რიბონუკლეოზიდების აღნიშვნისაგან d ასოთი (dAdo ან dA, dThd ან dT და ა. შ.). ზოგადად, ნუკლეოზიდს გამოსახავენ N ასოთი. ამასთან, აზოტოვანი ფუძისა და ნახშირწყლის მოლეკულებში ატომებს განსხვავებულად (მაგალითად, 3 და 3') ნომრავენ.



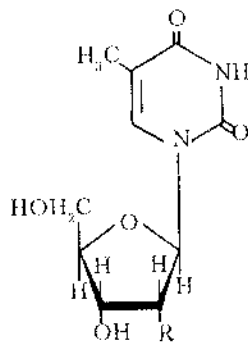
R=OH ადენოზინი (A, Ado)
R=H დეზოქსიადენოზინი (dA, dAdo)



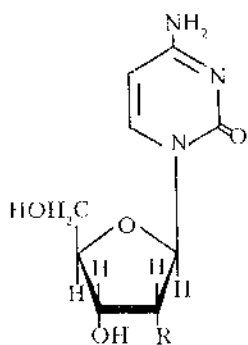
R=OH გუანოზინი (G, Guo)
R=H დეზოქსიგუანოზინი (dG, dGuo)



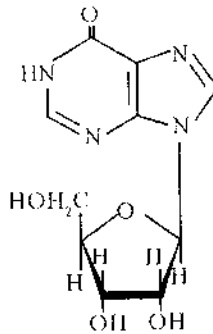
R=OH ურიდინი (U, Urd)
R=H დეზოქსიურიდინი (dU, dUrd)



R=OH რიბოთიმიდინი (T, Thd)
R=H თიმიდინი (dT, dThd)

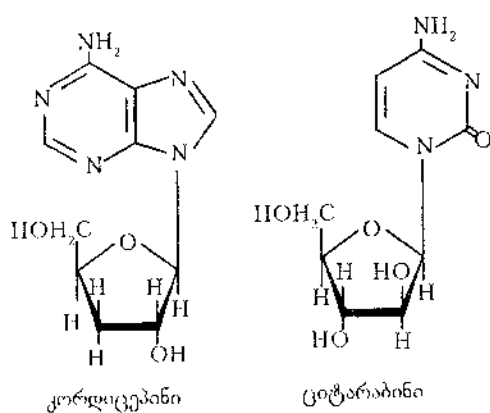


R=OH ციტიდინი (C, Cyd)
R=H დეზოქსიციტიდინი (dC, dCyd)



ინოზინი

უჯრედებში გვხვდება ისეთი ნუკლეოზიდები (კრომლებიც არ წარმოადგენენ ნუკლეინმჟავათა კომპონენტებს. ამ ბოლო დროს მათ სულ უფრო ფართოდ იყენებენ ავთვისებიანი წარმონაქმნების სამკურნალოდ. ეს ნუკლეოზიდ-ანტიბიოტიკები ნუკლეოტიდების ანტიმეტაბოლიტებია. მიკროორგანიზმებიდან, მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმებიდან გამოყოფილი ნუკლეოზიდ-ანტიბიოტიკები აღნაგობით ციტიდინის ან ადენოზინის მსგავსია. ერთ-ერთი ასეთი ანტიმეტაბოლიტია კორდიცეპინი – 3'-დეზოქსიადენოზინი. მრავალ სინთეზურ სამკურნალო საშუალებაში D-რიბოზის მაგივრად გვხვდება მისი ეპიმერი – D-არაბინოზა. მაგალითად, ციტოზინის არაბინოზიდს (პრეპარატი ციტარაბინი) იყენებენ მწვავე ლეიკოზების დროს.

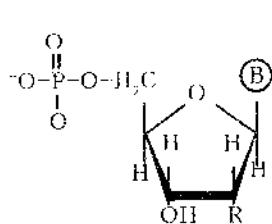


ნუკლეინმჟავათა მესამე კომპონენტი — ორთოფოსფორმჟავა რიბოზის ან დეზოქსირიბოზის სპირტულ ჯგუფებთან წარმოქმნის რთულეთერულ ბმებს. ნუკლეოზიდების ფოსფორმჟავა ეთერები ნუკლეოტიდებია. პენტოზის აღნაგობის მიხედვით განასხვავებენ რიბონუკლეოტიდებს და დეზოქსირიბონუკლეოტიდებს, ფოსფორმჟავას ნაშთის რიცხვის მიხედვით კი — ნუკლეოზიდმონოფოსფატებს, ნუკლეოზიდდიფოსფატებს და ნუკლეოზიდტრიფოსფატებს.

ნუკლეოტიდებისათვის იხმარება ორი სახის ნომენკლატურა. ერთის მიხედვით, შესაბამისი -ილ სუფიქსიანი აზოტოვანი ფუძის სახელწოდებას ემატება სიტყვა „მჟავა“ (ე. ი. ნუკლეოტიდი, მასში ფოსფორმჟავას ნაშთის არსებობის გამო, განიხილება როგორც მჟავა). ამასთან, უთითებენ ფოსფატური ჯგუფის მდებარეობასაც (მაგალითად, 3'-ადენილმჟავა, 5'-გუანილმჟავა

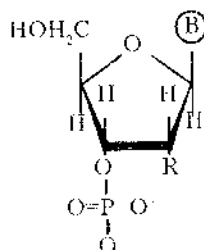
და ა. შ.). მეორის მიხედვით, ნუკლეოტიდებს განიხილავენ ნუკლეოზიდების რთულ ეთერებად — ფოსფატებად (მაგალითად, ადენოზინ-3'-ფოსფატი, თიმიდინ-5'-ფოსფატი და ა. შ.). ხშირად იყენებენ ნუკლეოტიდების ერთასოიან აღნიშვნებს: 5'-ფოსფატებისათვის — pN და pdN, 3'-ფოსფატებისათვის — Np და dNp, 2'-ფოსფატებისათვის — N(2')p. 5'-ნუკლეოტიდებისათვის გამოიყენება, აგრეთვე, აღნიშვნები — NMP და dNMP.

განსაზღვრულ პირობებში რიბონუკლეინმჟავათა პიდროლიზისას წარმოიქმნება ციკლური ფოსფატები, რომლებიც წარმოადგენს ორთოფოსფორმჟავას დიეთერებს რიბოზის 2'- და 3'-ჰიდროქსილის ჯგუფებთან. მათ ნუკლეოზიდ-2',3'-ციკლოფოსფატებს უწოდებენ და ასე აღნიშნავენ: N>P. ნუკლეინმჟავათა დაშლისას არ ზდება (3',5'')>P ტიპის ციკლოფოსფატების (აღნიშვნა cNMP) წარმოქმნა, თუმცა ზოგიერთი მათგანი, მაგალითად, ადენოზინ-3',5'-ციკლოფოსფატი (cAMP), წარმოადგენს უჯრედში მიმდინარე ფერმენტული რეაქციების პროდუქტს და მნიშვნელოვანი ბიოლოგიური როლი გააჩნია.



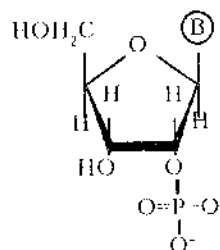
R=OH ნუკლეოზიდ-5'-ფოსფატი (pN)

R=H დეზოქსინუკლეოზიდ-5'-ფოსფატი (pdN)

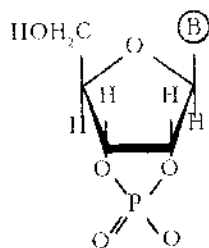


R=OH ნუკლეოზიდ-3'-ფოსფატი (Np)

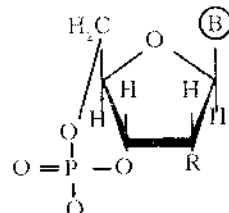
R=H დეზოქსინუკლეოზიდ-3'-ფოსფატი (dNp)



ნუკლეოზიდ-2'-ფოსფატი N(2')p



ნუკლეოზიდ-2',3'-ციკლოფოსფატი (N>P)



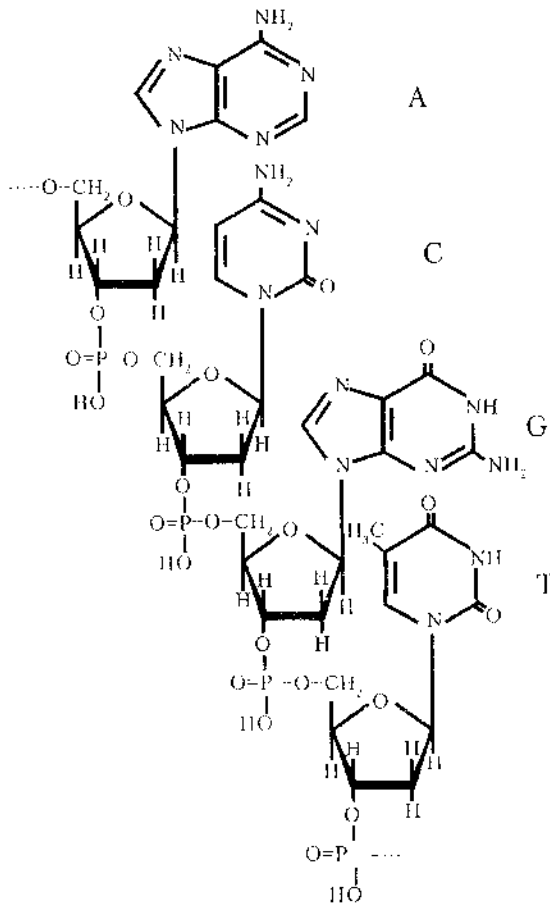
R=OH ნუკლეოზიდ-3',5'-ციკლოფოსფატი N(3',5')>P
R=H დეზოქსინუკლეოზიდ-3',5'-ციკლოფოსფატი dN(3',5')>P

(B) — პეტროციკლური ფუძე (ლათ. basis — ფუძე)

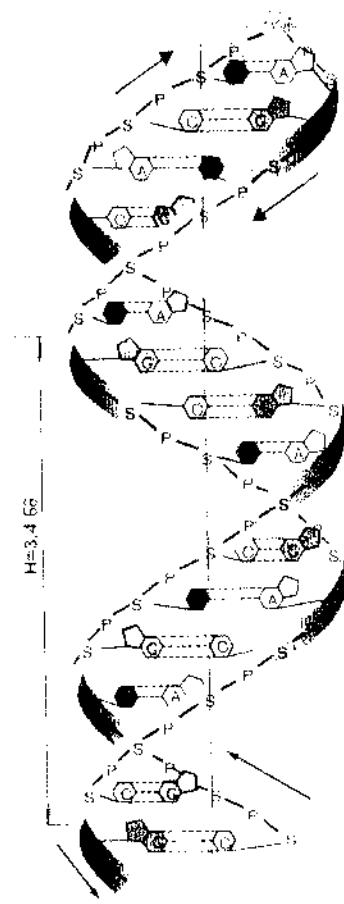
ნუკლეოტიდები ფოსფატური ჯგუფების ხარჯზე უკავშირდება ერთმანეთს გრძელ ჯაჭვებად და წარმოქმნის პოლიკონდენსაციის მაღალმოლეკულურ პროდუქტებს — ნუკლეინმჟავებს. რიბონუკლეოტიდები წარმოქმნის რნმ-ს, ხოლო დეზოქსირიბონუკლეოტიდები — დნმ-ს. ფოსფატური ჯგუფი პოლინუკლეოტიდურ ჯაჭვში წარმოქმნის ორ რთულეთერულ ბმას: წინა ნუკლეოტიდური რგოლის მონოსაქარიდული ნაშთის C-3' ატომთან და შემდეგი ნუკლეოტიდური რგოლის მონოსაქარიდული ნაშთის C-5' ატომთან. ამიტომ ამ ბმას ფოსფოდიეთერულ ბმას უწოდებენ.

ნუკლეინმჟავათა პოლიმერული ჯაჭვი შედგება მონაცვლეობით განლაგებული პენტოზური და ფოსფატური ნაშთებისაგან, ხოლო ჰეტეროციკლური ფუძეები – „გვერდითი“ ჯგუფები – უკავშირდება პენტოზურ ნაშთებს. ამასთან, აღსანიშნავია, რომ აზოტოვანი ფუძეები არ მონაწილეობს არცერთი სხვა კოვალენტური ბმის წარმოქმნაში, გარდა მონოსაქარიდულ ნაშთთან არსებული ბმისა. სწორედ აზოტოვანი ფუძეების თანმიმდევრობა პოლინუკლეოტიდურ ჯაჭვში განაპირობებს დნმ და რნმ მოლეკულების უნიკალურ სტრუქტურასა და ფუნქციურ ინდივიდუალობას. ამიტომ, ტერმინები „ნუკლეოტიდური თანმიმდევრობა“ და „აზოტოვანი ფუძეების თანმიმდევრობა“ დაკავშირებულია ერთმანეთთან.

ნუკლეინმჟავათა პირველადი სტრუქტურა არის პოლინუკლეოტიდების უწყვეტ ჯაჭვში კოვალენტური ბმებით ერთმანეთთან დაკავშირებულ ნუკლეოტიდურ რგოლთა თანმიმდევრობა. მისი მოხერხებული ჩაწერისათვის იყენებენ შემოკლების რამდენიმე მეთოდს. ერთ-ერთის მიხედვით, ნუკლეოტიდებისათვის იხმარება ზემოთ განხილული აღნიშვნები, მაგალითად, მოყვანილი დნმ ფრაგმენტი (სურ. 22.1) შემოკლებულად ასე ჩაიწერება: d(Ap Cp Gp Tp) ან d(A-C-G-T). ხშირად, როდესაც ტექსტიდან აშკარად ჩანს, რომ საუბარია დნმ-ს შესახებ, d ასო არ იწერება.



სურ. 22.1. დნმ-ს ჯაჭვის ფრაგმენტის პირველადი სტრუქტურა



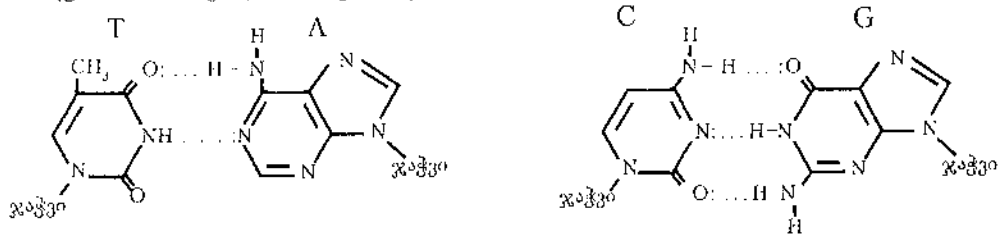
სურ. 22.2. დნმ-ს ორმაგი სპირალი

დნმ-ს მეორეული სტრუქტურა განისაზღვრება მის მოლეკულაში პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვის სივრცითი ორგანიზაციით. ჯ. უოტსონისა და ფ. კრიკის მოდელის მიხედვით (1953 წ.) დნმ-ს მოლეკულა შედგება ორი პოლინუკლეოტიდური ჯაჭვისაგან, რომლებიც დახვეულია საათის ისრის მოძრაობის მიმართულებით საერთო ღერძის ირგვლივ, ორმაგი სპირალის სახით (დიამეტრი, 1,8-2,0 ნმ). ეს ორი ჯაჭვი ერთმანეთს ანტიპარალელურია, ანუ მათში ფოსფოდიეტერული ბმების წარმოქმნის მიმართულებები ურთიერთსაწინააღმდეგოა: ერთ ჯაჭვში 5'-3', მეორეში კი – 3'-5' (სურ. 22.2).

ორმაგი სპირალის აღნიშნული სტრუქტურა სტაბილიზებულია ჯაჭვებს შორის არსებული წყალბადური ბმებით. ეს ბმები, თავის მხრივ, მყარდება აზოტოვანი ფუძეების სპეციფიკურ წყვილებს – ერთი ჯაჭვის პურინულ ფუძესა და მეორე ჯაჭვის პირიმიდინული ფუძეს – შორის. აღნიშნული ფუძეები მიმართულია ორმაგი სპირალის შიგნით და მათი სიბრტყეები დაახლოებით სპირალის ღერძის მართობულად მდებარეობს.

ე. ჩარგაფის ნების თანახმად, აღენი ყოველთვის თიბინს უკავშირდება, ხოლო გუანინი – ციტოზინს. A-T და G-C აზოტოვან ფუძეთა კომპლემენტარული წყვილებია (სურ. 22.3). უფრო მეტიც, ერთი ჯაჭვის

მიმდევრობა მთლიანად მეორე ჯაჭვის მიმდევრობის კომპლემენტარულია. აღსანიშნავია, რომ ჩარგაჟის წესი სამართლიანია დნმ-სათვის. რნმ-ს შემთხვევაში ეს წესი საერთოდ არ სრულდება, ან სრულდება გარკვეული მიახლოებით, რადგან რნმ მრავალ მინორულ ფუძეს შეიცავს.



სურ. 22.3. კომპლემენტარულ ფუძეთა წყვილები

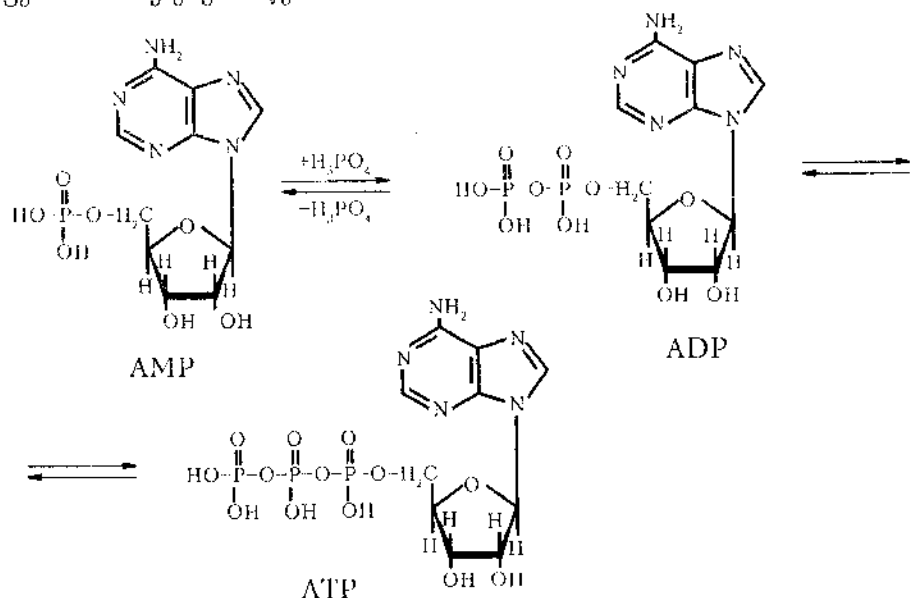
ორი ჯაჭვის კომპლემენტარობა ძალზე ადვილად ხსნის გენების გაორმაგებას ანუ რეპლიკაციას. ამისათვის საკმარისია დნმ-ს ორმაგი სპირალის გაყოფა და თითოეულ ჯაჭვზე ახალი კომპლემენტარული ჯაჭვის სინთეზი, რის შედეგადაც ხდება საწყისი დნმ-ის იდენტური ორი ახალი დნმ-ის მოლეკულის წარმოქმნა.

22.2 ნუკლეოტიდური კოფერმენტები

ცნობილია, რომ ფერმენტი თავის ბიოკატალიზურ ფუნქციებს ასრულებს მხოლოდ კოფერმენტებისა და ეროიდ. ყველა ფერმენტი ცილოვანი ბუნებისაა, მაშინ როცა კოფერმენტი, ჩვეულებრივ, ცილას არ წარმოადგენს, აქვს უფრო მარტივი აღნაგობა და არაორგანული (ლითონთა იონები) ან ორგანული ბუნებისაა.

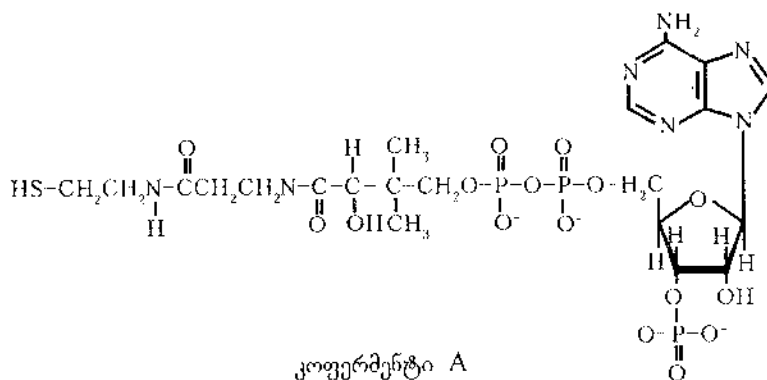
ნუკლეოტიდები არა მხოლოდ ნუკლეინმჟავათა საშენი მასალაა, არამედ ისინი კოფერმენტებსაც წარმოადგენენ და მონაწილეობას ლეზულობენ ნივთიერებათა ცვლაში.

კოფერმენტების მნიშვნელოვან ჯგუფს შეადგენს ნუკლეოზიდოლიფოსფატები. ორგანიზმის ყველა ქსოვილში თავისუფალი სახით გვხვდება ნუკლეოზიდების მონო-, დი- და ტრიფოსფატები. განსაკუთრებით ფართოდაა გავრცელებული ადენინმეცველი ნუკლეოტიდები: ადენოზინ-5'-ფოსფატი (AMP), ადენოზინ-5'-დიფოსფატი (ADP) და ადენოზინ-5'-ტრიფოსფატი (ATP). ამ ნუკლეოტიდებს ფოსფატური ნაშთების რიცხვის გაზრდის ან შემცირების გზით ერთმანეთში გარდაქმნის უნარი აქვს. ფოსფატური ნაშთები ერთმანეთთან დაკავშირებულია ბმით, რომელიც ენერგიის დიდი მარაგის გამო მაკროერგულ ბმას წარმოადგენს. ამ ბმას ხშირად კლავილი ხაზით (~) გამოსახავენ. მის წარმოსაქმლად საჭიროა ენერგეტიკული დანახარჯები, რომელთა დაფარვა ხდება ნახშირწყლების დაჟანგვის პროცესში გამოყოფილი ენერგიის ნაწილით. ამრიგად, ADP და ATP მარაგის სახით შეიცავს ნახშირწყლების ფოტოსინთეზისათვის საჭირო მზის ენერგიის ნაწილს. მაკროერგული ბმის გაწყვეტისას ეს ენერგია (30,5 კჯ/მოლი) გამოიყოფა, რის გამოც მრავალ ბიოქიმიურ პროცესში ATP ენერგიის წყაროა.

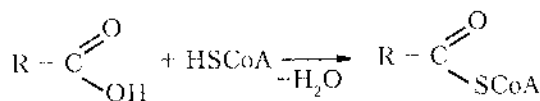


აღსანიშნავია, რომ ფიზიოლოგიურ პირობებში ოთხი P-O-H ბმის იონიზაციის გამო ATP ტეტრაანიონის სახით არსებობს და ბიოქიმიურ ლიტერატურაში მას და სხვა ნუკლეოტიდებს ანიონური ფორმით გამოსახავენ.

ნივთიერებათა ცვლის პროცესში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს კოფერმენტი (კოენზიმი) A, რომელიც შედგება პიროფოსფატური ჯგუფით ერთმანეთთან დაკავშირებული ადენილმჟავასა და პანტოთენმჟავას ნაშთებისაგან, რომელთაგან უკანასკნელი, თავის მხრივ, 2-ამინოეთანოლთან არის მიერთებული:



კოფერმენტი A (CoASH) ააქტიურებს კარბონმჟავებს, გარდაქმნის რა მათ თიოლების რეაქციისუნარიან რთულ ეთერებად:



ჩვეულებრივ ეთერებთან შედარებით, თიოეთერებში კარბონილურ ნახშირბადატომზე ევექტური დადებითი მუხტი უფრო მეტია და ნუკლეოფილური ჩანაცვლებაც გაცილებით ადვილად მიმდინარეობს. ეს იმითაა განპირობებული, რომ RS-ჯგუფს RO-ჯგუფთან შედარებით ნაკლები +M-ეფექტი გააჩნია, რადგან ნახშირბადატომის ვაკანტურ 2p-ორბიტალსა და გოგირდის ატომის 3p-ელექტრონებს შორის ურთიერთქმედება ნაკლებეფექტურია, ვიდრე შესაბამისი ურთიერთქმედება იმავე ენერგეტიკულ დონეზე მდებარე ჟანგბადის ატომის 2p-ელექტრონებთან. გარდა ამისა, კონდენსაციის რეაქციების დროს წყალბადატომები α-ნახშირბადის ატომთან თიოეთერებში უფრო ძერადები და აქტიურებია. ამრიგად, თიოეთერების მნიშვნელოვანი ფუნქცია მდგომარეობს ახალი C-C ბმების წარმოქმნაში.

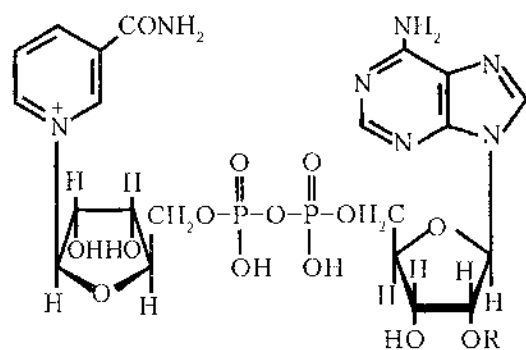
აღნიშნული ნაერთებიდან ყველაზე უფრო გავრცელებულია აცეტილკოფერმენტი A-მმარმჟავასა და კოფერმენტ A-ს თიოეთერი (CH_3COSCoA). აცეტილ-CoA ახდენს აცეტილის ჯგუფის გადატანას ნუკლეოფილურ სუბსტრატებზე:



იგი ქოლის გარდაქმნის აცეტილქოლისად, იწყებს ძალზე მნიშვნელოვან მეტაბოლურ გარდაქმნათა სერიას კრებსის ციკლში და ა. შ.

საინტერესოა, რომ გარკვეულ პირობებში (მაგალითად, დიაბეტის, შიმშილობის ან ღიპიდებით მდიდარი დიეტის დროს) β-ჟანგვის შედეგად აცეტილ-CoA დიდი რაოდენობით სისტეზირდება. ჭარბად დასინთვებული კოფერმენტი ღვიძლში მიმდინარე გარდაქმნების შედეგად წარმოქმნის აცეტომმარმჟავას, რომლის ნაწილი დეკარბოქსილირდება აცეტონად. თუ აღნიშნული პროცესი ძალზე ინტენსიურად წარიმართა, სისხლში ანომალურად დიდი რაოდენობით გროვდება ეს ნაერთები (კეტონური სხეულები), რის შედეგადაც სისხლის pH მცირდება და ადამიანი ავადდება აციდოზით (აღრუული სტადია) ან კეტოზით (გვიანი სტადია). უკანასკნელ შემთხვევაში სუნთქვის დროს იგრძნობა აცეტონის სუნი. პათოლოგიური პროცესების შემდგომმა განვითარებამ შეიძლება კომა და ადამიანის სიკვდილი გამოიწვიოს.

კოფერმენტების მეორე მნიშვნელოვან ჯგუფს შეადგენს დინუკლეოტიდური კოფერმენტები, რომელთა შორის აღსანიშნავია ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდი (NAD^+) და მისი ოქსოფატი (NADP^+). მათ შედგენილობაში ნიკოტინამიდური ფრაგმენტის სახით შედის პირიდინიუმის კატიონი:

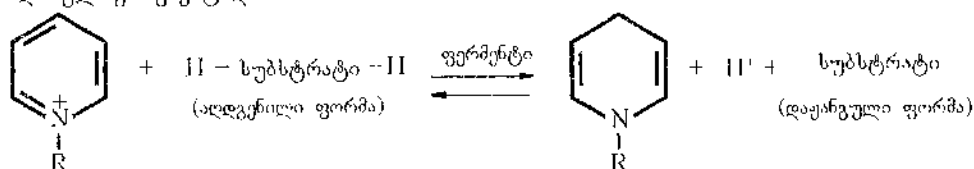


R-H ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდი (NAD')

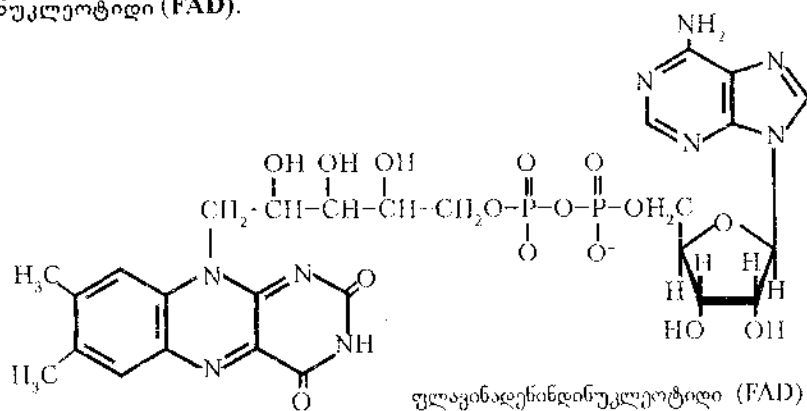
R=PO₃H₂ ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდფოსფატი (NADP')

NAD⁺ და NADP⁺ მონაწილეობას ღებულობს ჟანგვა-აღდგენით პროცესებში და, აქედან გამომდინარე, შეიძლება არსებობდეს დაჟანგული (NAD⁺, NADP⁺) ან აღდგენილი (NADH, NADPH) ფორმით.

ბიოლოგიური დეჰიდრირების დროს, რომელიც ჟანგვის განსაკუთრებულ შემთხვევას წარმოადგენს, სუბსტრატი კარგავს წყალბადის ორ ატომს, ე. ი. ორ პროტონსა და ორ ელექტრონს, ან — პროტონსა და ჰიდრიდ-იონს. NAD⁺, ჩვეულებრივ, განიხილება როგორც ჰიდრიდ-იონის აქცეპტორი, თუმცა საბოლოოდ ჯერ კიდევ არ არის დადგენილი, წყალბადის ატომის გადატანა ამ კოფერმენტზე ელექტრონის გადატანასთან ერთად ხდება თუ ცალკე აღდგენის შედეგად NAD⁺-ის პირიდინიუმის ბირთვი გარდაიქმნება 1,4-დიჰიდროპირიდინულ ფრაგმენტად:

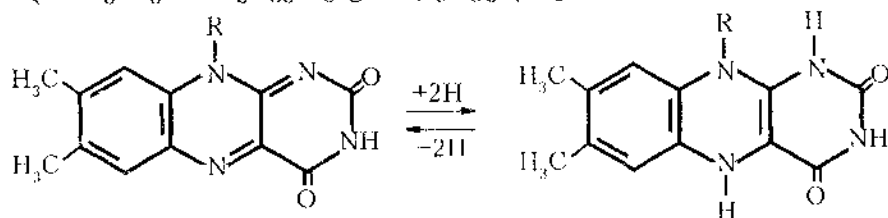


მრავალ ჟანგვა-აღდგენით პროცესში (ამინომჟავების ჟანგვითი დეჰამინირება, ქარვამჟავას ფუმარმჟავად გარდაქმნა და ა. შ.) მონაწილეობს ფლავინური კოფერმენტების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი წარმომადგენელი ფლავინადენინდინუკლეოტიდი (FAD).



ფლავინადენინდინუკლეოტიდი (FAD)

იგი წარმოადგენს რიბოფლავინის მეტაბოლურად აქტიურ ფორმას. სწორედ რიბოფლავინის იზოალოქსაზინური შეუღლებული ციკლური სისტემის ზარჯზე მიმდინარეობს ჟანგვა-აღდგენითი პროცესი. ორი ატომი წყალბადის მიერთებისას კოფერმენტის დაჟანგული ფორმა (FAD) აღდგება (FADH₂):



FADH₂-ის წარმოქმნა წარმოადგენს ელექტრონების მაღალენერგეტიკული გადასვლის კიდევ ერთ მაგალითს იმ გაკებით, რომ, NADH-ის ანალოგიურად, მოლეკულური ჟანგბადით, როგორც მჟანგავით, მისი დაჟანგვა, წარმოადგენს ძლიერ ეგზერგონულ რეაქციას.

XXIII თავი. ლიპიდები

ლიპიდები (ბერძნ. ცხიმოვანი) წყალში უხსნადი, მაგრამ არაპოლარულ გამხსნელებში (ქლოროფორმი, ეთერი, გოგირდნახშირბადი და სხვ.) ხსნადი ბუნებრივი დაბალმოლეკულური ორგანული ნაერთებია. დიდი ხნის განმავლობაში მათ საკმაოდ მოკრძალებულ როლს აკუთვნებდნენ, მაგრამ ამჟამად ცნობილია, რომ ორგანიზმში ისინი სხვადასხვა ფუნქციებს ასრულებენ: წარმოადგენენ უჯრედის მემბრანის სტრუქტურულ კომპონენტს და „ენერგეტიკული სათბობის“ შენახვისა და გადატანის ძირითად ფორმას; არიან სხვა მნიშვნელოვანი ნაერთების წინამორბედები; ასრულებენ თერმული, ელექტრული და ფიზიკური ზემოქმედებისაგან დამცავი ბარიერის ფუნქციებს; შედიან ორგანიზმის ინფექციისაგან, წყლის ზედმეტი დაგროვების ან დაკარგვისაგან დამცავი გარსების შემადგენლობაში; წარმოადგენენ ვიტამინებს, ჰორმონებს და ა. შ.

ფიზიოლოგიური დანიშნულების მიხედვით ლიპიდებს ყოფენ ორ ჯგუფად: პროტოპლაზმურ ლიპიდებად (უჯრედის პროტოპლაზმის სტრუქტურული კომპონენტები, რომელთა რაოდენობა სხვადასხვა ორგანოსა და ქსოვილში მუდმივია) და სარეზერვო ლიპიდებად (შინაგანი ორგანოების ირგვლივ ცხიმოვან ქსოვილებში დაგროვილი ცვალებადი რაოდენობის ლიპიდები, რომლებსაც ორგანიზმი საჭიროების შემთხვევაში იყენებს).

ჰიდროლიზის უნარის მიხედვით ლიპიდებს ყოფენ გასაჰენად და გაუსაჰენად ლიპიდებად. გასაჰენადი ლიპიდი ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნის ორ ან მეტ კომპონენტს, მაშინ როცა გაუსაჰენადი ლიპიდი ერთკომპონენტიანია და არ ჰიდროლიზდება.

23.1. გასაჰენადი ლიპიდები

ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილი კომპონენტების რაოდენობის მიხედვით არჩევენ მარტივ და რთულ ლიპიდებს. თუ ჰიდროლიზის პროდუქტები მხოლოდ სპირტები და კარბონმჟავებია, ლიპიდი მარტივია, ხოლო თუ, ზემოაღნიშნულ ნაერთთა გარდა, ჰიდროლიზის პროცესის შედეგად სხვა კლასის ორგანული ნაერთებიც (ამინოსპირტები, ნახშირწყლები და ა. შ.) მიიღება – რთული.

23.1.1. მარტივი ლიპიდები

მარტივი ლიპიდები იყოფა ნეიტრალურ აცილგლიცეროლებად და ცვილებად ანუ ცერიდებად. ბუნებაში არსებული ლიპიდების ნახევარზე მეტი გლიცეროლიპიდების (გლიცერიდების) კლასს მიეკუთვნება. ისინი სამატომიანი სპირტის – გლიცეროლის ნაწარმები არიან. გლიცეროლიპიდებში მოლეკულის ჰიდროფობურ ნაწილს მაღალმოლეკულური ცხიმოვანი კარბონმჟავები ქმნის. ამასთან, ლიპიდების მრავალფეროვნება ძირითადად, სწორედ კარბონმჟავებით არის განპირობებული. ეს ნაერთები პირველად გამოყოფილ იქნა ცხიმებიდან, რის გამოც მათ ცხიმოვანი კარბონმჟავები ეწოდა.

დღეისათვის ცნობილია ორასზე მეტი ცხიმოვანი კარბონმჟავა, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდება ნახშირბადული ჯაჭვის განშტოების ხარისხისა და ხასიათის, ორმაგი ბმების რიცხვისა და მდებარეობის, სხვა ფუნქციური ჯგუფების ბუნებისა და რაოდენობის, და ბოლოს, ნახშირბადული ჯაჭვის სიგრძის მიხედვით. მცენარეული და ცხოველური ლიპიდების შედგენილობაში შემაჯალი ცხიმოვანი კარბონმჟავები, როგორც წესი, ნახშირბადატომთა ლუწ რიცხვს შეიცავს. ამასთან, ჭარბობს მოლეკულაში 16-20 ნახშირბადატომის შემცველი კარბონმჟავები (იხ. ცხრ. 23.1).

უჯერ მჟავებში ერთი ან რამდენიმე ცის-კონფიგურაციის მქონე ორმაგი ბმაა. ამასთან, ჩვეულებრივ, პირველი ორმაგი ბმა C-9 – C-10 ატომებს შორის მდებარეობს, ხოლო რამდენიმე ორმაგი ბმა ერთმანეთისაგან მეთილენის ჯგუფებით გამოიყოფა. უჯერ ცხიმოვან კარბონმჟავებს ციფრობრივი სიმბოლოებით აღნიშნავენ. ამ სიმბოლოს პირველი ციფრი გვიჩვენებს მჟავას მოლეკულაში ნახშირბადატომების რაოდენობას, მეორე – მოლეკულაში ორმაგი ბმების რიცხვს, ხოლო ფრჩხილებში ჩასმული ციფრები კი – იმ ნახშირბადატომთა ლოკანტებს, რომლებთანაც ორმაგი ბმებია. მაგალითად, არაქილონმჟავას ციფრობრივი სიმბოლო – 20:4 (5, 8, 11, 14) გვიჩვენებს, რომ ამ მჟავას მოლეკულაში 20 ნახშირბადატომი და 4 ორმაგი ბმაა C-5 – C-6, C-8 – C-9, C-11 – C-12 და C-14 – C-15 ატომებს შორის. ხშირად, ორმაგი ბმების მდებარეობის აღნიშვნისათვის გამოიყენება სიმბოლო Δ, რომელშიც Δ ორმაგ ბმას ნიშნავს, ხოლო n მიუთითებს ნახშირბადის იმ ატომებზე, რომლებთანაც ორმაგი ბმებია. არაქილონმჟავას აღნაგობა ამ შემთხვევაში შეიძლება ასე გამოისახოს: Δ^{5,8,11,14} – ყველა ცის, 20:4.



ლინოლმჟავა და ლინოლენმჟავა ადამიანის ორგანიზმში არ სინთეზირდება და მხოლოდ საკვებთან ერთად ხვდება მასში. ეს მჟავები აუცილებელია ნორმალური ლიპიდური ცვლისათვის, რის გამოც მათ შეუცვლელ ცხიმოვან მჟავებს უწოდებენ. ლინოლმჟავითი და ლინოლენმჟავითი მდიდარია მცენარეული ზეთები. ეს მჟავები ხელს უწყობს სისხლში ქოლესტერინის, ათეროსკლეროზის გარვითარების ერთ-ერთი ფაქტორის, რაოდენობის შემცირებას. ხელის ზეთიდან (Oleum Lini) მიღებულია პრეპარატი ლინეტოლი, რომელსაც იყენებენ ათეროსკლეროზის პროფილაქტიკისა და მკურნალობისათვის. მასში ოლეინმჟავასა და ლინოლმჟავას შემცველობა ეთილეთერების სახით შეადგენს 15-15%-ს, ლინოლენმჟავასი — 57%-ს, ხოლო ნაჯერი კარბონმჟავებისა — მხოლოდ 9-11%-ს. F ვიტამინის სახელწოდებით, პირობითად, აერთიანებენ უჯერი ცხიმოვანი მჟავების ჯგუფს შემდეგი შემადგენლობით: ოლეინმჟავა, ლინოლმჟავა, ლინოლენმჟავა და არაქიდონმჟავა. მნიშვნელოვანია, აგრეთვე, არაქიდონმჟავას როლი პროსტაგლანდინების ბიოსინთეზში.

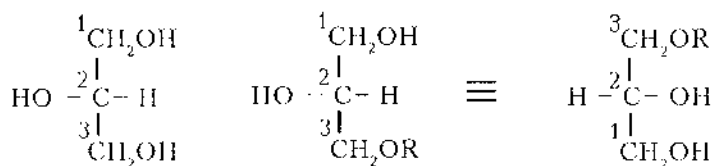
ცხრილი 23.1. ლიპიდების შედგენილობაში შემავალი ყველაზე უფრო გავრცელებული ცხიმოვანი კარბონმჟავები

ნახშირბად- ატომების რიცხვი	ფორმულა (სტრუქტურა)	სახელწოდება საერ- თაშორისო ნომენკლა- ტურით	ტრიაკლიური სახელწოდება
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	ნ-ბუტანმჟავა	ვრობმჟავა
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	ნ-ჰექსანმჟავა	კაპროიმჟავა
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	ნ-ოქტანმჟავა	კაპრილმჟავა
10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	ნ-დეკანმჟავა	კაპრინმჟავა
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	ნ-დოდეკანმჟავა	ლაურინმჟავა
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	ნ-ტეტრადეკანმჟავა	მარისტინმჟავა
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	ნ-ჰექსადეკანმჟავა	პალმიტინმჟავა
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	ნ-ოქტადეკანმჟავა	სტეარინმჟავა
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	ნ-ეიკოზანმჟავა	არაქიდმჟავა
22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	ნ-დოკოზანმჟავა	ბეტენმჟავა
24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	ნ-ტეტრაკოზანმჟავა	ლიგნოცერინმჟავა
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	ჰექსადეკენ-9(2)-მჟავა	პალმიტოლენმჟავა
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	ოქტადეკენ-9(2)-მჟავა	ოლეინმჟავა
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	ოქტადეკენ-9(2)-მჟავა	ლინოლმჟავა
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	ოქტადეკენ-9(2), 12(2)-მჟავა	ლინოლენმჟავა
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	ეიკოზატეტრენ-5(2), 8(2), 11(2)-მჟავა	არაქიდონმჟავა
24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	ტეტრაკოზენ-15(2)-მჟავა	ნერვონმჟავა

ბუნებაში, ძალზე იშვიათი გამოწვევის გარდა, გლიცეროლის მხოლოდ სრული ეთერები, ანუ ტრიაცილგლიცეროლები გვხვდება. ამასთან, მარტივი ტრიაცილგლიცეროლები შეიცავს მხოლოდ ერთი კარბონმჟავას ნაშთებს, ხოლო შერეული ტრიაცილგლიცეროლები — სხვადასხვა კარბონმჟავათა ნაშთებს. ბუნებრივი ცხიმები წარმოადგენს შერეული ტრიაცილგლიცეროლების ნარევს. ცხოველური წარმოშობის ტრიაცილგლიცეროლები, ძირითადად, ნაჯერი კარბონმჟავების ნაშთებს შეიცავს, რის გამოც ისინი მყარი კონსისტენციისაა ან (მყარი ცხიმები), მცენარეული წარმოშობის ტრიაცილგლიცეროლები კი, ძირითადად, უჯერი კარბონმჟავათა ნაშთებია და ასეთი ცხიმი თხევადი კონსისტენციისაა (ზეთები). ადამიანის ცხიმი, რომლის ღლიობის ტემპერატურაა 15°C, შეიცავს: 25% პალმიტინმჟავას, 8% სტეარინმჟავას, 3% მირისტინმჟავას, 46% ოლეინმჟავას, 10% ლინოლმჟავასა და 8% სხვა (C_{14} -ზე დაბალ) კარბონმჟავებს. ამასთან, სხვადასხვა ორგანიზმში გამოყოფილი ცხიმების შედგენილობა განსხვავებულია. მაგალითად, კანქვეშა ცხიმში მეტია ნაჯერი, ხოლო ღვიძლში — უჯერი ცხიმოვანი კარბონმჟავები.

გლიცეროლის მოლეკულის რომელიმე ჰიდროქსიგუბი უჯერში ნებისმიერი ჩამნაცვლებლის შეყვანა ანა შუა ნახშირბადატომს ქირალურს ხდის. ამიტომ, მოუხდავად იმისა, რომ ჩაუნაცვლებელი გლიცეროლი არ შეიცავს ასიმეტრიული ნახშირბადის ატომს, მისი C-1 და C-3 ატომები არ არის იდენტური. მათი

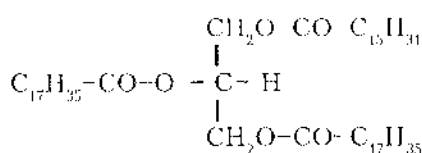
ერთმანეთისაგან განსხვავების მიზნით შემოღებულია სტერეოსპეციფიკური დანომვრის (stereospecific numbering) სისტემა, რომელიც აღინიშნება SN-სიმბოლოთი. თუ ფიშერის პროექციით გამოსახულ გლიცეროლის მოლეკულაში მეორე ნახშირბადატომთან ჰიდროქსილის ჯგუფი მარცხნივ მდებარეობს, მაშინ C-2 ატომის ზემოთა ნახშირბადის ატომს ექნება ნომერი 1, ხოლო ქვემოთას – ნომერი 3.



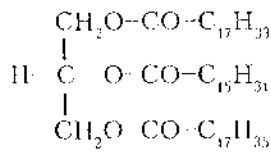
სურ. 23.1. ნახშირბადატომების დანომვრა გლიცეროლსა და მის ნაწარმებში

გლიცეროლის პირველადი სპირტული ჯგუფების არაიდენტურობას ადვილად არჩევს სპეციფიკური ფერმენტი გლიცეროლკინაზა, რომელიც ახდენს გლიცეროლის ფოსფორილირებას და SN-გლიცეროლ-3-ფოსფატი (და არა SN-გლიცეროლ-1-ფოსფატი) წარმოიქმნება.

თუ ნაერთში ნახშირბადატომების დასანომვრად SN-სისტემა გამოიყენება, მაშინ ამ ნაერთის სახელწოდებას წინ ეწერება სიმბოლო sn. ქვემოთ მოყვანილია ორი ტრიაცილგლიცეროლის ფორმულა და სახელწოდება.



1-პალმიტოილისტეაროილ-SN-გლიც-
ეროლი (1-პალმიტოილისტეარინი)



1-სტეაროილ-2-პალმიტოილ-3-ოლეოილ-SN-გლიც-
ეროლი (1-სტეარო-2-პალმიტოლეინი)

ცხიმების დასახასიათებლად დიდი მნიშვნელობა აქვს გასაპვნისა და იოდური რიცხვების ცნებებს. თუ ცხიმს გავაცხელებთ ტუტის ხსნართან ერთად, ჰიდროლიზის შედეგად წარმოქმნილი ცხიმოვანი მჟავები განეიტრალებიან ტუტით და ამ უკანასკნელის ნაწილი ჰიდროლიზის ბოლოს დახარჯული აღმოჩნდება. გასაპვნის რიცხვი არის კალიუმის ტუტის მილიგრამების რაოდენობა, რომელიც იხარჯება 1 გ ცხიმის ჰიდროლიზისას წარმოქმნილი ცხიმოვანი მჟავების განეიტრალებას. რაც უფრო მცირეა ეს რიცხვი, მით უფრო მაღალია მოცემული ცხიმის შედგენილობაში შემავალი ცხიმოვანი მჟავების მოლეკულური მასა.

იოდური რიცხვი გვიჩვენებს ცხიმების უჯვრობის ხარისხს. უჯერ მჟავებს, მოლეკულაში არსებული ორმაგი ბმების ხარჯზე, იოდის ან ნებისმიერი სხვა ჰალოგენის მიერთების უნარი გააჩნია. იოდური რიცხვი არის იოდის გრამების რაოდენობა, რომელიც უერთდება 100 გ ცხიმს. რაც უფრო მაღალია იოდური რიცხვი, მით უფრო უჯერია მოცემული ცხიმი, მით უფრო მეტ ორმაგ ბმებს შეიცავს მასში შემავალი ცხიმოვანი კარბონწყავა.

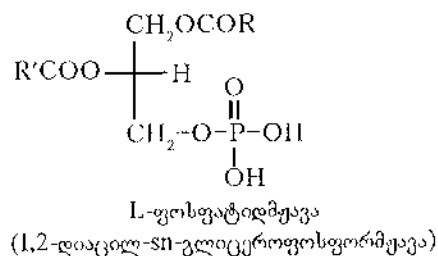
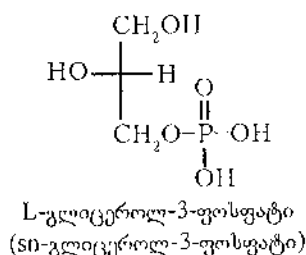
მარტივ გასაპვნად ლიპიდებს მიეკუთვნება, აგრეთვე, ცვილები ანუ ცერიდები. ეს ნაერთები უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავებისა და უმაღლესი ერთატომიანი სპირტების რთული ეთერებია და ცხოველურა ან მცენარეული წარმოშობისაა. ცვილები წარმოქმნის დაშლად ფენას ადამიანისა და ცხოველის კანზე და იცავს მცენარეებს მკენებლების, სხვადასხვა დაავადებებისა და წყლის ზედმეტი დაკარგვისაგან. მცენარეული ლიპიდების 80% ცვილებზე მოდის.

ცხოველური ცვილების შედგენილობაში შემავალი უმაღლესი ერთატომიანი სპირტებიდან აღსანიშნავია ცეტილისა – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ და მირიცილის – $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$ სპირტები. ორივე მათგანი გავრცელებულია, ძირითადად, პალმიტინმჟავას რთული ეთერების სახით. ცეტილპალმიტატი – $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$ წარმოადგენს სპერმაციტის ძირითად კომპონენტს, ხოლო მირიცილპალმიტატი – $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{11}\text{H}_{23}$ შედის ფუტკრის ცვილის შემადგენლობაში. მათ იყენებენ ფარმაცოლოგიასა და კოსმეტიკაში სხვადასხვა მაღაძობისა და საცხების დასამზადებლად.

23.1.2. რთული ლიპიდები

ფოსფორმჟავასა და გლიცეროლის ან ორატომიანი ამინოსპირტ სფინგოზინის რთული ეთერები – ფოსფოლიპიდები ბიოლოგიური მემბრანის ძირითადი კომპონენტებია. გლიცეროფოსფოლიპიდებში გლიცეროლის ერთ-ერთი (sn-სისტემით C-3 ატომთან დაკავშირებული) პირველადსპირტული ჯგუფის

წყალბადატომი ჩანაცვლებულია ფოსფორმჟავას ნაშთით, დარჩენილი ორი ჰიდროქსილის ჯგუფის წყალბადატომები კი — ნახშირწყალბადური რადიკალებით, ან აცილის ჯგუფებით. ამ ნაერთებში ნახშირბადის ერთი ქირალური ატომია, რის გამოც ისინი შეიძლება არსებობდნენ ორი სტერეოიზომერის სახით. ამასთანავე უნდა აღინიშნოს, რომ ბუნებაში არსებული ყველა ფოსფოგლიცერიდი L-რიგისაა.

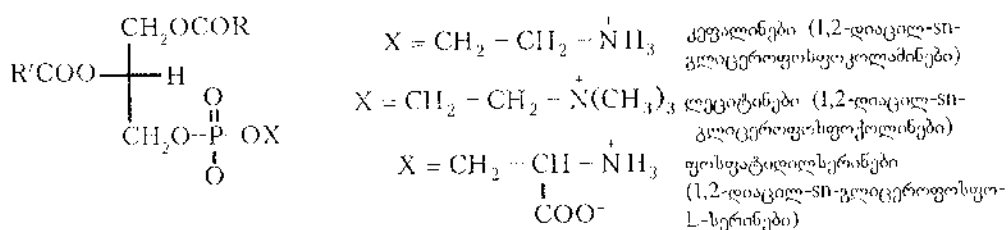


ცოცხალ ორგანიზმებში განსაკუთრებით გავრცელებულია გლიცეროფოსფოლიპიდების დიაცილური ფორმები, რომელთაც L-ფოსფატიდებს ანუ L-ფოსფატიდმჟავას ნაწარმებს უწოდებენ.

აღსანიშნავია, რომ ბუნებრივ ფოსფოლიპიდებში გლიცეროლის ჯაჭვის sn-1-მდგომარეობაში, როგორც წესი, ნაჯერი, ხოლო sn-2-მდგომარეობაში — უჯერი მჟავას ნაშთებია ჩანაცვლებული.

გლიცეროფოსფოლიპიდების მნიშვნელოვანი წარმომადგენლებია ფოსფატიდილქოლინები ანუ ლეციტინები. ისინი უმაღლეს ცხოველთა და მცენარეთა ქსოვილებში შემაჯავლი ფოსფოლიპიდთა 50%-ს შეადგენენ. ამ ქსოვილებში შედარებით მცირე რაოდენობით (15-30%) გვხვდება ფოსფატიდილეთანოლამინები ანუ კეფალინები, მაგრამ ბაქტერიულ უჯრედებში ისინი ერთ-ერთ ძირითად შემადგენელ კომპონენტს წარმოადგენენ. ცხოველური წარმოშობის ლეციტინებისა და კეფალინების შედგენილობაში ერთნაირი სიგრძის ცხიმოვანი მჟავებია.

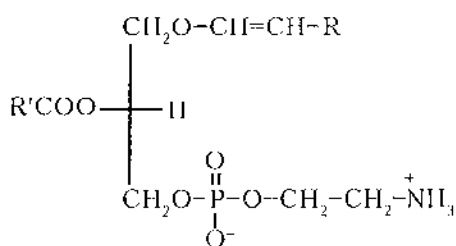
სტრუქტურული კომპონენტების სახით ამინომჟავების შემცველი ბუნებრივი ფოსფოლიპიდებიდან გავრცელებულია ფოსფატიდილსერინები, რომლებიც თითქმის ყველა პროკარიოტული და ეუკარიოტული უჯრედის მემბრანის შემადგენლობაში გვხვდება, მაგრამ მიუხედავად ამისა, მნიშვნელოვან კომპონენტს წარმოადგენს. ყველაზე დიდი რაოდენობით აღნიშნული ნაერთები შედის ტუბემწოვრების ტვინში (~15%). ფოსფატიდილსერინები ახდენს რიგი მემბრანადაკავშირებული ფერმენტების აქტივობის რეგულირებას და მრავალ უჯრედში გვევლინება კეფალინების წინამორბედად.



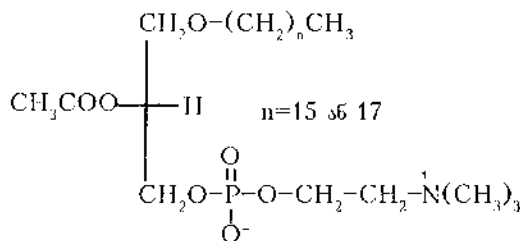
ცოცხალ ორგანიზმებში გვხვდება, აგრეთვე, ისეთი ფოსფოლიპიდები, რომელთა ძოლეკულებში ფოსფატიდმჟავას ნაშთი ფოსფოეთერული ბმით დაკავშირებულია მიოინოზიტოლთან და გლიცეროლთან. ამ ფოსფოლიპიდთა რაოდენობა შედარებით მცირეა.

აუცილებელია აღინიშნოს, რომ ორგანიზმში (pH~7,4) ყველა იონოგენური დაჯგუფება იონიზებულია. თავისუფალი L-ფოსფატიდმჟავას შემცველობა ცხოველურ და მცენარულ ქსოვილებსა და მიკროორგანიზმებში ძალზე მცირეა (ფოსფატიდების საერთო რაოდენობის 1-1,5%), მაგრამ იგი წარმოადგენს სხვა ფოსფოლიპიდების ბიოსინთეზის ძირითად წყაროს და, აქედან გამომდინარე, მისი როლი მნიშვნელოვანია.

შედარებით ნაკლებადაა გავრცელებული გლიცეროფოსფოლიპიდების კიდევ ერთი ტიპი — პლაზმალოგენები. ისინი ზემოაღნიშნული ფოსფოგლიცერიდებისაგან იმით განსხვავდებიან, რომ უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავას ნაშთის ნაცვლად sn-1-მდგომარეობაში შეიცავენ ამ მჟავას ალდეჰიდის (ენოლურ ფორმაში) ნაშთს. გლიცეროლის ჰიდროქსილის ჯგუფსა და α,β-უჯერ სპირტს (ალდეჰიდის ენოლური ფორმა) შორის ბმა მარტივეთერულია.



L-ფოსფატიდოლეთანოლაშინები
(პლაზმალოგენები)

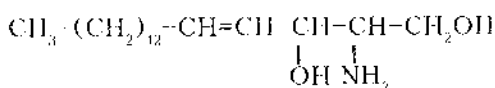


თრომბოციტგამაქტიურებელი ფაქტორი

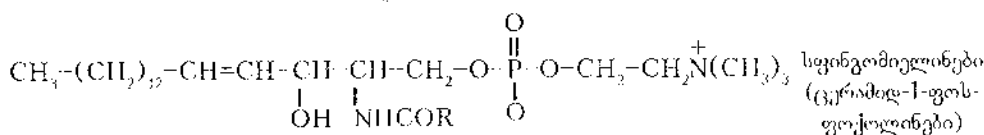
პლაზმალოგენები აღმოჩენილია ყველა ცხოველის ქსოვილსა და ორგანოებში. საკმაოდ დიდი რაოდენობით (22%) გვხვდებიან ისინი ადამიანის ორგანიზმშიც, შედარებით მცირე რაოდენობით მცენარეებსა და მიკროორგანიზმებში. ცენტრალური ნერვული სისტემის ლიპიდების საერთო რაოდენობის 10% პლაზმალოგენებია.

უკანასკნელ წლებში ყურადღება მიიქცია უჩვეულო აღნაგობის ქოლინშემცველმა გლიცეროფოსფოლიპიდმა, რომელსაც თრომბოციტგამაქტიურებელი ფაქტორი უწოდეს. ეს ნივთიერება ძალზე მცირე კონცენტრაციებით იწვევს თრომბოციტების აგრეგაციას და სეროტონინის გამოთავისუფლებას. ვარაუდობენ, რომ თრომბოციტგამაქტიურებელი ფაქტორი (1-ალკილ-2-აცეტილ-SN-გლიცეროფოსფოქოლინი), როგორც ქიმიური მედიატორი, მონაწილეობს ღებულობს ადამიანებსა და ცხოველებში რიგი მწვავე ალერგიული და ანთებითი პროცესების განვითარებაში.

ფოსფოგლიცერიდების სტრუქტურული ანალოგებია სფინგოლიპიდები, რომელთა შედგენილობაში გლიცეროლის ადგილი უჭირავს სფინგოზინს. ამ უკანასკნელის მოლეკულაში ორმაგი ბმა ტრანს-კონფიგურაციისაა, ხოლო ქირალურ ნახშირბადატომებს D-კონფიგურაცია გააჩნია. N-აცილირებული სფინგოზინი ცერამიდია. სფინგოლიპიდების ყველაზე უფრო გავრცელებული წარმომადგენლებია სფინგომიელინები, რომელთა პოლარული ჯგუფების შედგენილობაში შედის ქოლინის ნაშთი. აღნიშნული სფინგოლიპიდები შეიცავს, ძირითადად, 18-24 ნახშირბადატომის შემცველ ნაჯერ და მონოენერ კარბონმჟავათა ნაშთებს.



სფინგოზინი

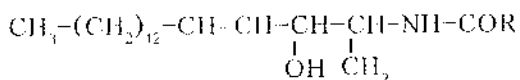


სფინგომიელინები
(ცერამიდ-1-ფოს-
ფოქოლინები)

სფინგომიელინები მნიშვნელოვანი რაოდენობით (ფოსფოლიპიდების საერთო რაოდენობის 4-10%) გვხვდება მიელონში, კრითოციტებსა და თირკმლებში. უჯრედში ისინი ლიპოკალიზებული არიან პლაზმურ მემბრანაში. ორგანიზმის ზოგიერთი პათოლოგიური მდგომარეობა დაკავშირებულია სფინგომიელინების შემცველობის ცვლილებასთან. მაგალითად, მათი რაოდენობის გაზრდა აორტის კედლებში შემჩნეულია ათეროსკლეროზის დროს.

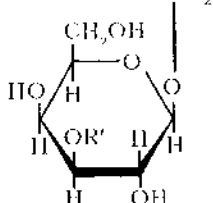
ლიპიდების კიდევ ერთ დიდ ჯგუფს შეადგენს გლიკოლიპიდები, რომლებშიც ცერამიდთან დაკავშირებულ ძირითად ნახშირწყლოვან კომპონენტებად გვევლინება: გლუკოზა, გალაქტოზა და მათი სულფატები (ძირითადად გალაქტოზილსულფატი), ამინოშაქრები (გალაქტოზამინი, გლუკოზამინი და მათი N-აცილირებული ნაწარმები) და სიალმჟავები. გლიკოლიპიდების შედგენილობაში არ გვხვდება ფოსფორმჟავა და მასთან დაკავშირებული აზოტოვანი ფუნქცია. მათი ტიპური წარმომადგენლებია ცერებროზიდები და განგლიოზიდები.

ცერებროზიდებიდან, რომლებიც დიდი რაოდენობით გვხვდება თავის ტვინში (ლათ. cerebrum — თავის ტვინი), გალაქტოცერებროზიდს (გალაქტოზილცერამიდს) ძირითადად ნერვული ქსოვილი შეიცავს, ხოლო გლუკოცერებროზიდს (გლუკოზილცერამიდს) სხვა ქსოვილებში უფრო მეტი რაოდენობითაა.

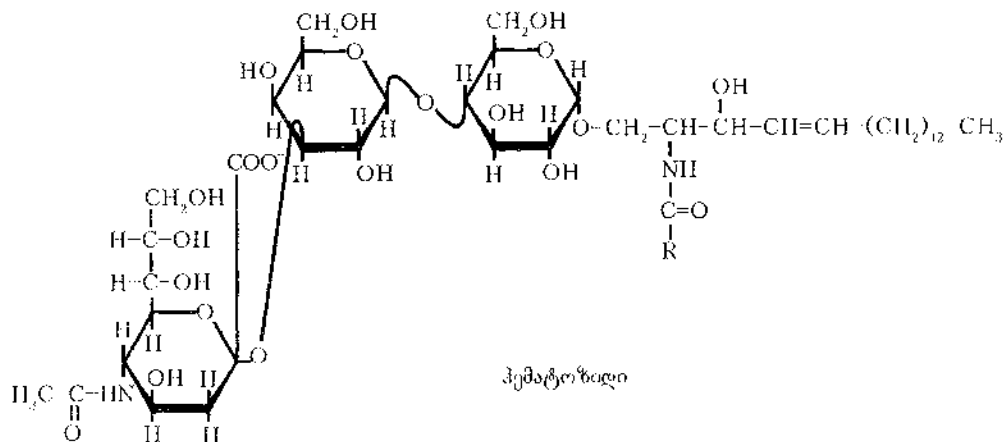


R'=H გალაქტოზილცერამიდი

R'=SO₃ სულფოგალაქტოზილცერამიდი



განგლიოზიდები გლიკოლიპიდებია, რომელთა შედგენილობაში შედის სიალმჟავას ერთი ან რამდენიმე ნაშთი და ოლიგოსაქარიდული ჯაჭვი. ეს ნაერთები პირველად აღმოჩენილ იქნა განგლიებში და აქედან წარმოიშვა მათი სახელწოდებაც. განგლიოზიდებით განსაკუთრებით მდიდარია ტვინის რუხი ნივთიერება. ერითროციტებიდან გამოყოფილ იქნა ერთ-ერთი უმარტივესი განგლიოზიდი ჰემატოზიდი, რომელიც შედგება ცერამიდთან დაკავშირებული გლუკოზისა და გალაქტოზის ნაშთებისაგან (ზოგადად, განგლიოზიდების ოლიგოსაქარიდული ფრაგმენტი შეიძლება შეიცავდეს 2-10 მონოსაქარიდულ ნაშთს). ეს უკანასკნელი კი C-3-თან ჩანაცვლებულია N-აცეტილნიერამინმჟავით.



დღეისათვის განგლიოზიდები აღმოჩენილია მრავალ ორგანოში (თირკმლები, ღვიძლი, ელენთა, ფილტვები და ა. შ.) ქსოვილებში, მაგრამ მათი ბიოლოგიური როლი სრულად შესწავლილი არ არის.

23.2. გაუსაპვნადი ლიპიდები

გაუსაპვნად ლიპიდებში აერთიანებენ ტერპენებსა და სტეროიდებს. სტეროიდები, ძირითადად, ცხოველური წარმოშობისაა, ხოლო ტერპენები — მცენარეული.

23.2.1. ტერპენები

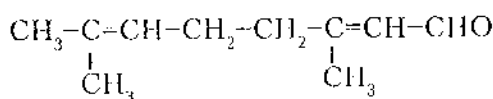
ტერპენები ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებია, რომელთა პირველი წარმომადგენლები გამოყოფილ იქნა სკიპიდარიდან (ტერპენტიწული ზეთი). აქედან წარმოიშვა კლასის სახელწოდებაც. მათი ზოგადი ფორმულაა $(C_5H_8)_n$, n -ის მნიშვნელობის მიხედვით ტერპენებს ყოფენ: მონოტერპენებად ($n=1$), სესკვიტერპენებად ($n=2$), დიტერპენებად ($n=3$), სესტერტერპენებად ($n=4$), ტრიტერპენებად ($n=5$), ტეტრატერპენებად ($n=6$) და პოლიტერპენებად ($n \geq 8$).

ყველა ეს ნაერთი აგებულია ე. წ. „იზოპრენული წესით“. თითოეული მათგანა შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ n რაოდენობის იზოპრენულ ფრაგმენტებად, რომლებიც ერთმანეთთან შეერთებულია პრინციპით — „თავი ბოლოსთან“. იზოპრენის ფრაგმენტებისაგან შემდგარ ნაერთებს იზოპრენოიდებს უწოდებენ. ჟანგბადშემცველი ტერპენები ტერპენოიდებია.

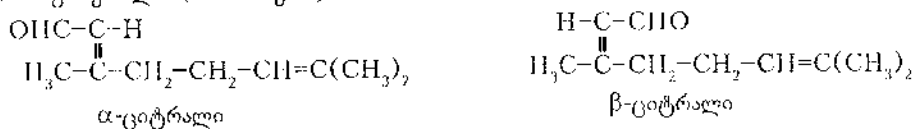
ბაქტერიოსტატიკური მოქმედების გამო ტერპენებს იყენებდნენ ჯერ კიდევ ძველ ეგვიპტეში ბალზამირებისათვის. ამჟამად პარფუმერულ წარმოებაში სურნელოვანი ნივთიერებების სახით გამოყენებულ ნაერთთა უმრავლესობა ტერპენებია. მონოტერპენები, სესკვიტერპენები და დიტერპენები სხვადასხვა მცენარეული ზეთების შემადგენელი კომპონენტებია. ისინი განაპირობებენ ამ ზეთების სუნს (ამითაა გამოწვეული მრავალი ყვავილისა და მცენარეთა ფოთლების სუნი). ასხვავებენ ალიფატურ, მონოციკლურ, ბიციკლურ და ტრიციკლურ ტერპენებს.

ყველა მონოტერპენი სითხეა. მათი მოლეკულები შეიცავს ერთ ან ორ ორმაგ ბმას, რის გამოც ამ ნაერთებს ახასიათებს ალკენების თვისებები (იერთებს ჰალოგენებს, წყალბადს, ჰალოგენწყალბადებს და ა. შ.). ტერპენების მნიშვნელოვანი თვისებაა პერის ჟანგბადით დაჟანგვა. ამასთან, ამ უკანასკნელის მიერთება ხდება ორმაგი ბმის ადგილას და წარმოიქმნება პეროქსიდი, რომელიც შემდეგ ოქსიდად იშლება. გამოთავისუფლებული ატომური ჟანგბადი უკავშირდება მოლეკულურს და გარდაქმნის მას ოზონად. წიწვოვან ტყეებში სასიამოვნო სუნი გამოწვეულია როგორც ეთერზეთებით, ისე ოზონით.

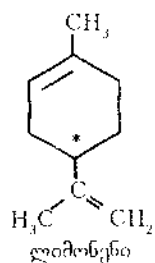
ალიფატური ტერპენების წარმომადგენელია ციტრალი (3,7-დიმეთილ-2,6-ოქტადიენალი):



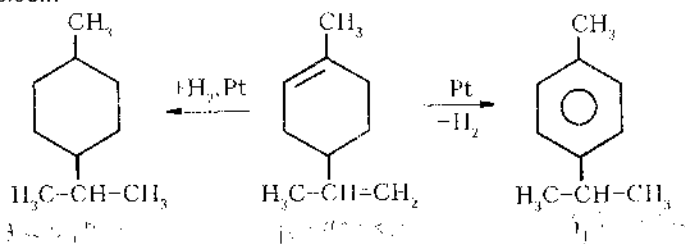
იგი შედის ევკალიპტის ზეთის შემადგენლობაში, წარმოადგენს საწყის პროდუქტს A ვიტამინის მისაღებად. ცნობილია ციტრალის ორი დიასტერეომერი – α -ციტრალი ანუ გერანიოლი (E-იზომერი) და β -ციტრალი ანუ ნერალი (Z-იზომერი):



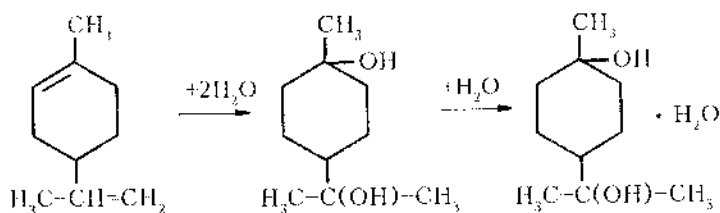
ციტრალი მოყვითალო ფერის ზეთისებრი ნივთიერებაა, აქვს ლიმონის სუნი. Z-იზომერი შედის ლიმონისა და ვარდის ეთერზეთების შემადგენლობაში. გასაყიდი ციტრალი, ჩვეულებრივ, ორივე იზომერის ნარევს წარმოადგენს. მისი აღდგენით, ძირითადად, გერანიოლი მიიღება.



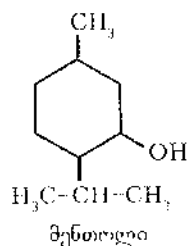
მონოციკლური ტერპენების წარმომადგენელია ლიმონენი. მას შეიცავს მრავალი ეთერზეთი, მათ შორის ლიმონის ზეთიც, რაც განაპირობებს ლიმონის სასიამოვნო სუნს. აქედან წარმოიშვა სახელწოდებაც – ლიმონენი. იგი შეიცავს ერთ ასიმეტრიულ ნახშირბადატომს, რის გამოც არსებობს ორი ენანტიომერისა და მათი რაციმატის სახით. D-ლიმონენი გვხვდება ლიმონის ზეთში, L-ლიმონენი – ნაძვის წიწვებში, ხოლო რაციმატს ლეზულობენ იზოპრენის დიმერიზაციით. პადადიუმის (კატალიზატორი) თანაობისას ლიმონენის დისპროპორციით მიიღება არომატული ნახშირწყალბადი ციმოლი, ხოლო იმავე პირობებში პლდირებით – პოლიმეთილენური ნახშირწყალბადი მენტანი:



ლიმონენის ჰიდრატირებით წარმოიქმნება ორატომიანი სპირტი ტერპინი, რომელიც კრისტალდება ერთ მოლეკულა წყალთან ტერპინჰიდრატის სახით (ეს უკანასკნელი გამოიყენება ქრონიკული ბრონქიტის დროს ამოსახველებელ საშუალებად):



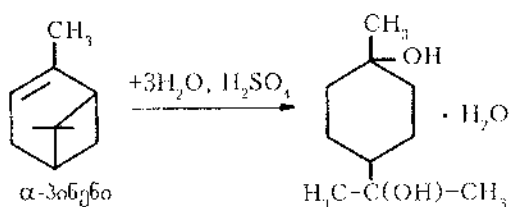
მონოციკლური ტერპენების კიდევ ერთი წარმომადგენელია მენტოლი. იგი წყალში მცირედხსნადი, პიტნის სუნის მქონე გამჭვივრვალე კრისტალური ნივთიერებაა, შედის პიტნის ეთერზეთების შემადგენლობაში, აქვს ანტისეპტიკური, დამაწყნარებელი და სუსტი ტკივილგამაყუჩებელი მოქმედება. სამივე ჩამნაცვლებელი მის ციკლოპექსანურ ბირთვში ევკატორიალურ მდგომარეობაშია.



მენტოლი მრავალი სამკურნალო პრეპარატის შემადგენელი კომპონენტია. მაგალითად, მისი 2.5%-იანი ხსნარი იზოვალერიანმეფაგამენთილეთერში აწყნარებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემას და ზომიერად აფართოებს სისხლძარღვებს (პრეპარატი ვალიდოლი). მენტოლის, ნოვოკაინისა და ანესთეზინის ნარევის სპირტხსნარი (პრეპარატი მენოვანინი) გამოიყენება ადგილობრივ ტკივილგამაყუჩებელ საშუალებად ნერვალგიების, შიალეებისა და არორალგიების (ნერვის, კუნთისა და სახსრების ტკივილი) დროს.

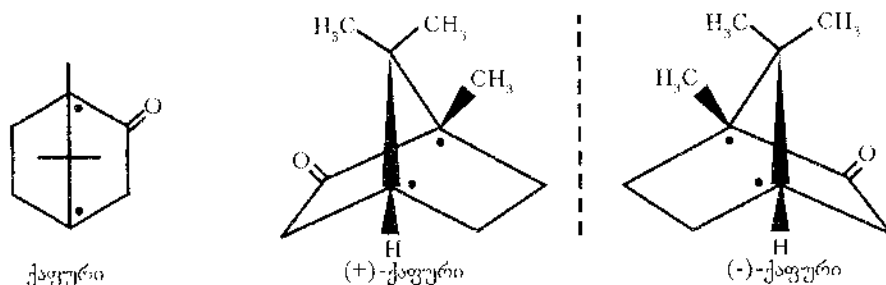
ბიციკლური ტერპენებს მიეკუთვნება α -პინენი და β -პინენი სკიპიდარის ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია. იგი არსებობს წვეილი ენანტიომერისა და რაციმატის სახით. ქიმიური გარდაქმნებისას

α -პინენი იზომერიზდება, ან მისი ბირთვი იხლიჩება. მაგალითად, გოგირდმჟავას თანაობისას იგი იერთებს სამ მოლეკულა წყალს და წარმოქმნის ტერპინოიდრატს:



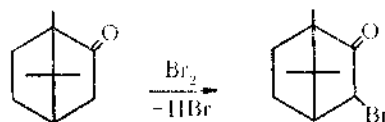
ქაფური სპეციფიკური სუნის მქონე, წყალში მცირედხსნადი თეთრი კრისტალური ნივთიერებაა. იგი ძველთაგანვე გამოიყენებოდა გულის მუშაობის სტიმულატორად. ამჟამად მის ჩსნარებს სხვადასხვა მცენარეულ ზეთებში იყენებენ კომპლექსური თერაპიისათვის მწვავე და ქრონიკული გულის უკმარისობის, კოლაფსის, ფილტვების ანთებისას სუნთქვის შეზღუდვისა და სხვადასხვა ინტოქსიკაციების დროს.

ქაფური იშვიათი მაგალითია ისეთი ნაერთისა, რომელშიც ექვსწევრიან ციკლს აბაზანის კონფორმაცია გააჩნია. იგი შეიცავს ნახშირბადის ორ ქირალურ ატომს და, აქედან გამომდინარე, მოსალოდნელია 4 ოპტიკური სტერეოიზომერის არსებობა. მაგრამ ცნობილია მხოლოდ ორი სტერეოიზომერი, რადგან სისტემის სიხისტის გამო ორივე ქირალური ცენტრის კონფიგურაცია მხოლოდ ერთდროულად შეიძლება შეიცვალოს ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ზიდაკისებური ჯგუფის ტრანს-განლაგება ასიმეტრიულ ატომებს შორის შეუძლებელია):



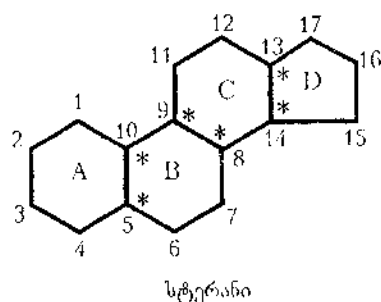
უკანასკნელ წლებამდე თვლიდნენ, რომ თერაპიული ზემოქმედების უნარი მხოლოდ ბუნებრივ მარჯვენაგნობრუნავ სტერეოიზომერს გააჩნდა. აღმოჩნდა, რომ მარცხნივმბრუნავი სინთეზური ქაფური ფიზიოლოგიური აქტივობით მას არ ჩამორჩება. ბოლო დროს კი დადგინდა, რომ განსხვავება ქაფურის აღნიშნული იზომერებისა და მათი რაციმატის მოქმედებებს შორის არ არსებობს.

ბრომთან რეაგირებისას ხდება ჩანაცვლება კარბონილის ჯგუფის მიმართ α -მდგომარეობაში და წარმოიქმნება ბრომქაფური:



ეს ნივთიერება აუმჯობესებს გულის მუშაობას, აწყნარებს ცენტრალურ ნერვულ სისტემას და გამოიყენება მომატებული წერეული ალგზნებადობის, ნევროსტენიისა და გულის ნევროზის დროს.

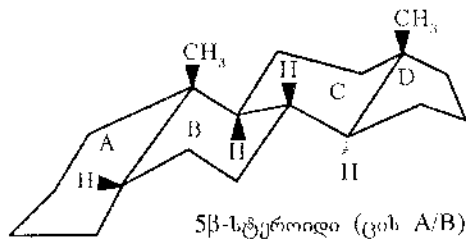
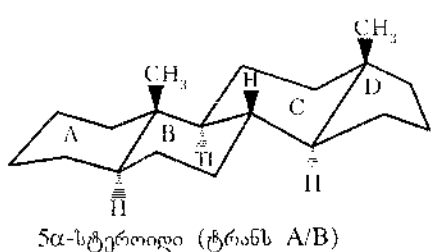
23.2.2. სტეროიდები



სტეროიდები ბიოლოგიურად მნიშვნელოვანი ნაერთებია, რომელთა სტრუქტურას საფუძვლად უდევს ციკლოპენტანოპერაპიდროფენანთერენის (სტერანი) კონდენსირებული კარბოციკლური სისტემა. ჩამოთვლილი შედეგები სამი ციკლოპენტანისა და ერთი ციკლოპენტანის ბირთვებისაგან. სტეროიდები ორგანიზმში განსხვავებულ ფუნქციებს ასრულებს. ამ ტიპის მრავალი ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთი, რომელსაც იყენებენ მედიცინაში, დღეს სინთეზის გზით არის მიღებული. ჩაუნაც-კლებელი სტერანი კვანძებში შეიცავს 6 ქირალურ ნახშირბადის ატომს. ამიტომ მისთვის შესაძლებელია $64(2^6)$ სტერეოიზომერის არსებობა.

ჩამნაცვლებლების შეყვანა ბირთვებში კიდევ უფრო ზრდის მათ რიცხვს, მაგრამ ბიოსინთეზური რეაქციების მაღალი სტერეოსელექტიურობის გამო ცოცხალ ბუნებაში შესაძლო სტერეოიზომურული ფორმებიდან მხოლოდ ზოგიერთი გვხვდება.

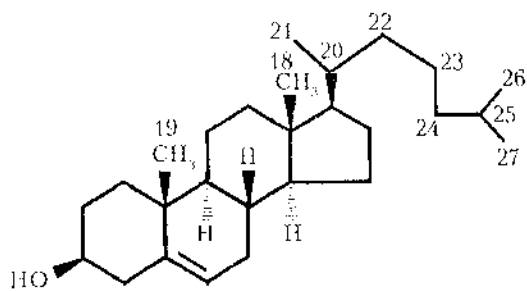
A და B, B და C, C და D ბირთვები ერთმანეთის მიმართ შეიძლება მდებარეობდეს ცის- ან ტრანს-მდგომარეობაში (ორი ბირთვისათვის საერთო - C-5 - C-10, C-8 - C-9, C-13 - C-14 - ნახშირბადატომებთან დაკავშირებული წყალბადის ატომები ბირთვების წარმოსახვითი სიბრტყის ერთ ან სხვადასხვა მხარესაა). ბუნებრივ სტეროიდებში B და C ბირთვებს ერთმანეთის მიმართ - ყოველთვის, ხოლო C და D ბირთვებს თითქმის ყოველთვის ტრანს-მდგომარეობა უკავია, მაშინ როცა A და B ბირთვები როგორც ცის-, ისე ტრანს-მდგომარეობაშია. ამასთან, ციკლოპენტანის სამივე ბირთვი სავარძლის კონფორმაციაშია. ჩვეულებრივ, სტეროიდების ფორმულების წერისას ციკლური ჩონჩხი ბრტყელი სახითაა გამოსახული. ჩამნაცვლებლები და წყალბადის ატომები ამ შემთხვევაში ბირთვების წარმოსახვითი სიბრტყის ზევით (β -კონფიგურაცია) ან ქვევით (α -კონფიგურაცია) მდებარეობს. ამასთან, β -ჩამნაცვლებლებს პოლიციკლურ სისტემას უკავშირებენ უწყვეტი ხაზით (ან მთლიანი სოლით), ხოლო α -ჩამნაცვლებლებს - წვეტილი ხაზით (ან დამტრიხული სოლით). და ბირთვების ურთიერთმდებარეობის მითითება ხდება 5-მდგომარეობაში მყოფი წყალბადატომის ორიენტაციის მიხედვით - 5 α -სტეროიდს გააჩნია ამ ბირთვების ტრანს-, ხოლო 5 β -სტეროიდს - ცის-ურთიერთგანლაგება:



სტეროიდებს მიეკუთვნება: 1) სტეროლები და მათთან აღნაგობით ახლოს მდგომი D-ჯგუფის ვიტამინები; 2) ნაღვლის მჟავები; 3) ცალკეული ჰორმონები; 4) საგულე გლიკოზიდების აგლიკონები.

სტეროლები პოლიციკლური კრისტალური ერთატომიანი სპირტებია, რომლებიც წარმოადგენენ ნახშირწყალბად ქოლესტანის ნაწარმებს. ეს ნახშირწყალბადი ციკლოპენტანოპერჰიდროფენანსთან განსხვავდება A, B, C და D ბირთვების მიერ წარმოქმნილ კუთხეებში ორი მეთილის ჯგუფის არსებობით, რომელთაც ანგულარულ (ბერძ. *angulus* - კუთხე) მეთილის ჯგუფებსაც უწოდებენ. გარდა ამისა, ქოლესტანში ციკლოპენტანის ბირთვთან დაკავშირებულია რვანახშირბადიანი განშტოებული ჯაჭვი. არჩევენ ზოოსტეროიდებს (ცხოველური), ფიტოსტეროიდებს (მცენარეული), მიკოსტეროიდებს (სოკოვანი) და მიკროორგანიზმების სტეროიდებს.

ყველაზე უფრო ცნობილი სტეროლია ქოლესტეროლი (ქოლესტ-5-ენ-3 β -ოლი), რომელიც შედის



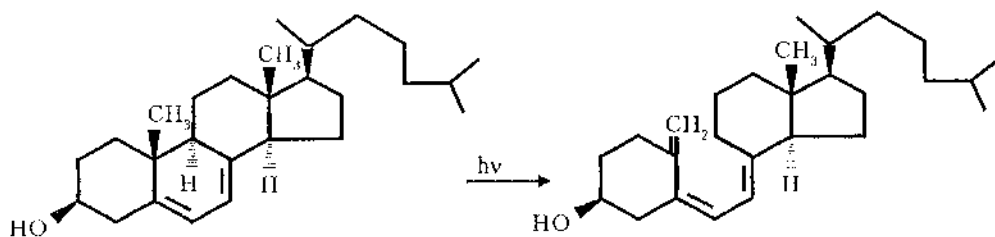
თითქმის ყველა ცხოველური ორგანიზმის შემადგენლობაში. ნაღვლის ქვები ზოგჯერ 90% ქოლესტეროლს (ბერძ. *ყარი ნაღველი*) შეიცავს. აღნიშნული ზოოსტეროლი სუფთა სახით თეთრი კრისტალური ნივთიერებაა. ორგანიზმში გვხვდება როგორც თავისუფალი, ისე რთული ეთერის სახით. ქოლესტეროლის საერთო რაოდენობიდან, რომელსაც შეიცავს ადამიანის ორგანიზმი, მხოლოდ 20% შედის საკვებთან ერთად. მისი ძირითადი რაოდენობა სინთეზირდება *in vivo* ძმარმჟავადან. ქოლესტეროლის მიმოცვლის დარღვევა იწვევს არტერიების კედლებზე მის გამოყოფას და, აქედან გამომდინარე, სისხლძარღვთა

ელასტიკურობის შემცირებას (ათეროსკლეროზი).

ქოლესტეროლის ჰიდრირებისას ხდება ორმაგი ბმის გაწყვეტა და ორი ატომი წყალბადის მიერთება, რის შედეგადაც წარმოქმნილ დიჰიდროქოლესტეროლში ძეხუთე ნახშირბადატომთან ჩნდება ქირალობის ცენტრი და იქმნება ორი სტერეოიზომურული ფორმის არსებობის შესაძლებლობა ციკლური სისტემის მიმართ წყალბადის ატომისა და მეთილის ჯგუფის განსხვავებული მდებარეობით. ცის-იზომერი არის კოპროსტანოლი, ხოლო ტრანს-იზომერი - ქოლესტანოლი.

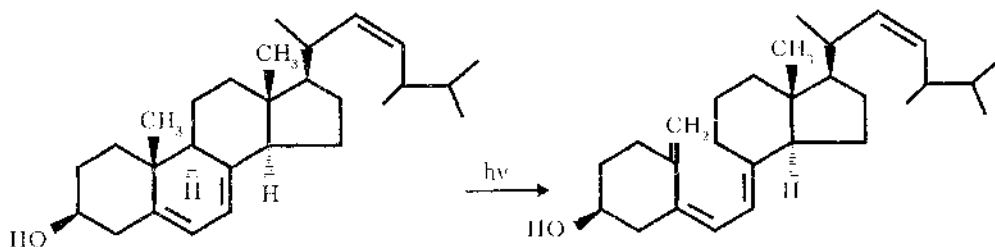
ქოლესტეროლის დეჰიდრირების პროდუქტი - 7-დეჰიდროქოლესტეროლი D ჯგუფის ვიტამინების ერთ-ერთი წარმომადგენლის, D₂ ვიტამინის პროვიტამინია. იგი შედის ადამიანის კანის ლიპიდების შემადგენლობაში. ულტრაიისფერი სხივებით დასხივებისას, მისი აბაზანების მიღების დროს, ხდება აღნიშნული ნაერთის B

ციკლის გაწყვეტა და D_3 ვიტამინის — ქოლესტეროლის წარმოქმნა:



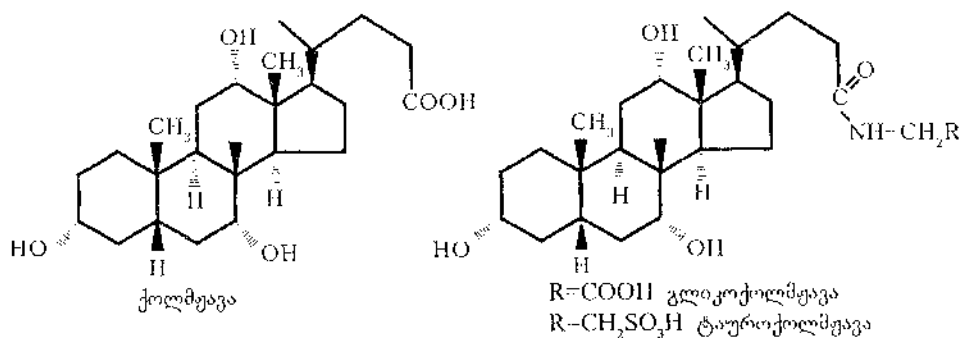
ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ფიტოსტეროლია **ერგოსტეროლი** (24-მეთილქოლესტა-5,7,22-ტრიენ-3 β -ოლი). იგი დიდი რაოდენობით შედის საფუარში, საიდანაც, ჩვეულებრივ, ხდება მისი გამოყოფა. შეუღლებული ორმაგი ბმების არსებობა ქოლესტეროლში განაპირობებს ერგოსტეროლისათვის დამახასიათებელ შთანთქმას ულტრაიისფერ უბანში, რითაც იგი განსხვავდება რიგი სტეროლებისაგან.

ერგოსტეროლის დასხივებისას ულტრაიისფერი სხივებით წარმოიქმნება ჯგუფის ვიტამინების კიდევ ერთი წარმომადგენელი, ვიტამინი D_2 — **ერგოკალციფეროლი**:

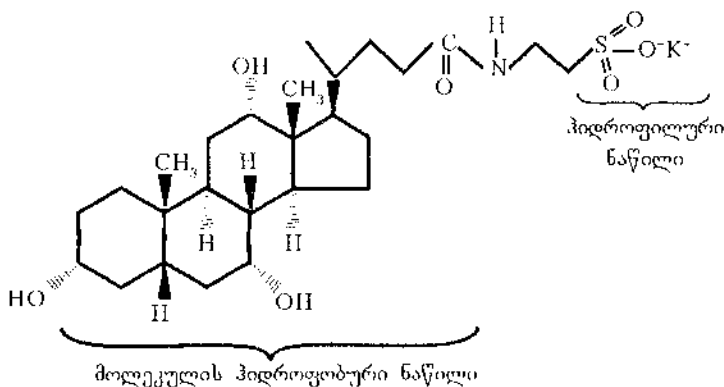


D ჯგუფის ვიტამინები (ამ ვიტამინებით მდიდარია კარაქი, რძე, კვერცხი და, განსაკუთრებით, თევზის ღვიძლი) არეგულირებს კალციუმისა და ფოსფორის ცვლას ორგანიზმში, ეს კი ხელს უწყობს ნორმალური ძვლოვანი და, ნაწილობრივ, კუნთოვანი ქსოვილის ფორმირებას. ვიტამინის ნაკლებობა ბავშვთა ასაკში იწვევს რაქიტს. ამ დროს არ ხდება კალციუმის ფოსფატის გამოლექვა ძვლოვან ქსოვილში და ძვლები რბილდება. რაც, თავის მხრივ, ქსოვილის დეფორმირებას იწვევს. ხანდაზმულ ასაკში კი პირიქით — ხორციელობა დაღეძილი ფოსფატების ძვლებიდან გამორეცხვა, რის გამოც იზრდება ამ უკანასკნელთა სიმკვლე და, აქედან გამომდინარე, ტრავმების ალბათობაც.

სტეროლები, კერძოდ კი ქოლესტეროლი, დიდი რაოდენობით გარდაიქმნება ნაღვლის მჟავებად. ადამიანის ნაღვლიდან გამოყოფილია 4 მაღალმოლეკულური მჟავა, რომლებიც ცნობილია ქოლმჟავების სახელწოდებით. მათგან ყველაზე უფრო გავრცელებულია თვით ქოლმჟავა (3 α ,7 α ,12 α -ტრიჰიდროქსი-5 β -ქოლან-24-მჟავა). იგი ნახშირწყალბად ქოლანის (ქოლესტანისაგან განსხვავებით ციკლოპენტანის ბირთვთან ზუთნახშირბადიანი განშტოებული ჯგუფით) ნაწარმია. დანარჩენი ქოლმჟავები ამ მჟავასაგან განსხვავდება ერთი ან ორი ჰიდროქსილის ჯგუფით C-7 და C-12 ატომებთან.



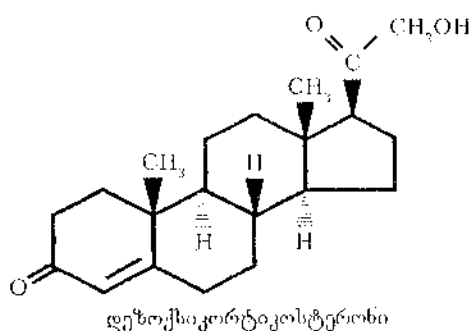
ორგანიზმში ნაღვლის მჟავები, ჩვეულებრივ, ამიდეების სახითაა. პეპტიდური ბმებით ისინი უკავშირდებიან გლიცინს (გლიოქოლმჟავა) ან ტაურინს — $H_2N-CH_2-CH_2-SO_3H$ (ტაუროქოლმჟავა). ამ ნაერთთა ნატრიუმისა და კალციუმის მარილები ხასიათდება ბივილური თვისებებით, რაც განპირობებულია მათში როგორც არაპოლარული ჰიდროფობური, ისე მაღალპოლარული, იონიზებული ჰიდროფილური დაჯგუფებების არსებობით:



ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ასეთი ნაერთები მოქმედებს როგორც საუკეთესო ემულგატორები. ახდენს რა საკვები ცხიმების ემულგირებას, აღნიშნული მარილები აუმჯობესებს მათ შეთვისებას, ამასთანავე, ააქტიურებს ცხიმების ჰიდროლიზის წარმმართველ ფერმენტ ლიპაზას.

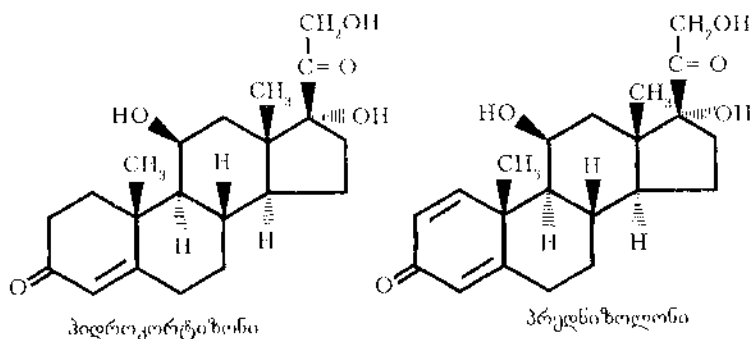
ჰორმონები ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებია, რომლებიც წარმოიქმნება შიგა სეკრეციის ჯირკვლების მოქმედების შედეგად და მონაწილეობს დებულობს ორგანიზმში ნივთიერებათა ცვლისა და ფიზიოლოგიური პროცესების რეგულირებაში. ისინი წარმოადგენენ შუალედურ რგოლს ნერვულ სისტემასა და ფერმენტებს შორის. შიგა სეკრეციის ჯირკვლებში სინთეზირებული ჰორმონები სისხლის საშუალებით გადაიტანება სხვადასხვა ორგანოში, სადაც ახდენს შესაბამისი ფერმენტების კატალიზური აქტივობის გაზრდას, ან მათი ბიოსინთეზის დაჩქარებას.

ანატომიური კლასიფიკაციით არჩევენ ფარისებრი, თირკმელზედა, სასქესო და სხვა ჯირკვლების ჰორმონებს. ქიმიური კლასიფიკაციის თანახმად, ყველა ცნობილი ჰორმონი იყოფა სამ ჯგუფად: 1) ამინომჟავები და მათი გარდაქმნის პროდუქტები; 2) პეპტიდები და ცილოვანი ჰორმონები; 3) სტეროიდების ნაწარმები. ამ უკანასკნელ ჯგუფში გაერთიანებულია პრეგნანის, ესტრანისა და ანდროსტანის ნაწარმები.

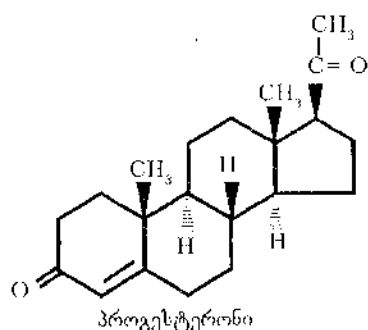


თირკმელზედა ჯირკვლის ქერქიდან გამოყოფილია ორმოცამდე ჰორმონი, რომლებიც წარმოადგენენ პრეგნანის (ციკლოპენტანოპერჰიდროფენანთერენი, რომელიც, გარდა ორი ანგულარული მეთილის ჯგუფისა, 17-მდგომარეობაში შეიცავს ეთილის ჯგუფს) ნაწარმებს. მათ კორტიკოიდებსაც უწოდებენ. მოქმედების ხასიათის მიხედვით კორტიკოიდებს ყოფენ ორ ჯგუფად: მინერალოკორტიკოიდებად (ისინი გავლენას ახდენენ მინერალური ნივთიერებების ცვლაზე) და გლუკოკორტიკოიდებად (არეგულირებენ ნახშირწყლების ცვლას). ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მინერალოკორტიკოიდია დეზოქსიკორტიკოსტერონი (21-ჰიდროქსი-4-პრეგნენ-3,20-დიონი). იგი იწვევს ორგანიზმში ნატრიუმის იონების შეკავებას და კალიუმის იონების გამოყოფის დაჩქარებას, რის გამოც მატულობს ქსოვილების მიერ წყლის შებოჭვის უნარი.

გლუკოკორტიკოიდების წარმომადგენლებია ჰიდროკორტიზონი და პრედნიზოლონი. ჰიდროკორტიზონი (11β,17α,21-ტრიჰიდროქსი-4-პრეგნენ-3,20-დიონი) ხელს უწყობს გლიკოგენის დაგროვებას ღვიძლში. ზრდის გლუკოზის შემცველობას სისხლში და გააჩნია ანთების საწინააღმდეგო მოქმედება. პრედნიზოლონი (11β,17α,21-ტრიჰიდროქსი-1,4-პრეგნადიენ-3,20-დიონი) სინთეზური კორტიკოიდია. მოქმედებით იგი თავის ბუნებრივ ანალოგებზე უფრო ძლიერია და გამოიყენება რევმატიზმის, ბრონქული ასთმის, კანის ანთებითი პროცესების მკურნალობის დროს.

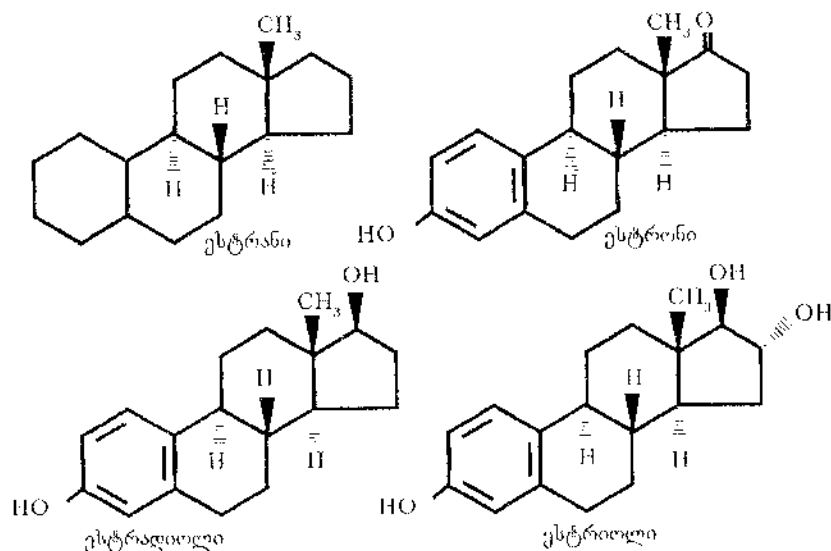


სასქესო ჰორმონებს გამოიყენებენ სასქესო ორგანოები. ეს ჰორმონები ახდენს სასქესო ფუნქციების რეგულირებას. მათ მიეკუთვნება ქალის (გესტაგენები და ესტროგენები) და მამაკაცის (ანდროგენები) სასქესო ჰორმონები.



გესტაგენები (ფეხმძიმობის ჰორმონები) წარმოიქმნება საკვერცხეებში. ისინი, კორტიკოსტეროიდების მსგავსად, პრეგნანის ნაწარმებს წარმოადგენენ. ყველაზე უფრო აქტიური მათ შორის პროგესტერონია (4-პრეგნენ-3,20-დიონი). მისი ზოგიერთი სინთეზური ანალოგი გამოიყენება ფეხმძიმობის საწინააღმდეგო პრეპარატად. ამასთან, მათმა უკონტროლო მიღებამ შეიძლება გამოიწვიოს დიაბეტი, ღვიძლის ფუნქციის მოშლა და სისხლის ფორმულის შეცვლა.

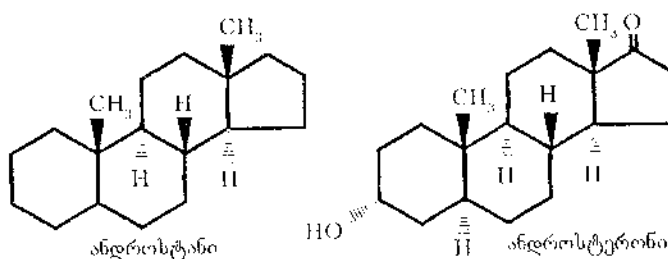
ესტროგენები აკონტროლებს მენსტრუალურ ციკლს ქალებში. ისინი ნახშირწყალბად ესტრანის ნაწარმები არიან. ესტროგენული ჰორმონების წარმომადგენლებია: ესტრონი (3-ჰიდროქსი-1,3,5(10)-ესტრატრიენ-17-ონი), ესტრადიოლი (1,3,5(10)-ესტრატრიენ-3,17β-დიოლი) და ესტრიოლი (1,3,5(10)-ესტრატრიენ-3,16α,17β-ტრიოლი);

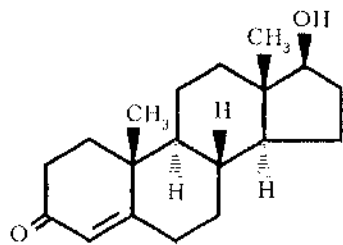


ესტროგენებში პირველი ბირთვის არომატულობის გამო C-3-თან დაკავშირებულ ჰიდროქსილის ჯგუფს მჟავა ხასიათი აქვს.

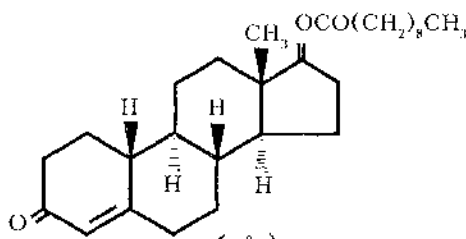
მამაკაცის სასქესო ჰორმონები (ანდროგენები) ნახშირწყალბად ანდროსტანის ნაწარმებია. ეს ჰორმონები ასტიმულირებს სპერმის გამომუშავებას. მათი ნაკლებობა იწვევს აზოთისა და ფოთფორის ცვლის დარღვევას. ანდროგენული ჰორმონების წარმომადგენლებია ანდროსტერონი (3α-ჰიდროქსი-5α-ანდროსტან-17-ონი) და ტესტოსტერონი (17β-ჰიდროქსი-4-ანდროსტენ-3-ონი).

ანდროგენებსა და მათ ნაწარმებს ახასიათებს ანაბოლური აქტივობა (უჯრედებისა და ქსოვილების სტრუქტურული ნაწილების წარმოქმნა და განახლება). ამ ტიპის ძლიერი და ხანგრძლივმოქმედი პრეპარატია რეტაბოლილი, რომელიც წარმოადგენს ტესტოსტერონის სტრუქტურული ანალოგის, 19-ნორ-ტესტოსტერონის (ერთ-ერთი ანგულარული მეთილის ჯგუფის ნაცვლად შეიცავს წყალბადის ატომს) დეკანმჟავათერს (19-ნორ-ტესტოსტერონ-17β-დეკანოატი).





ტესტოსტერონი

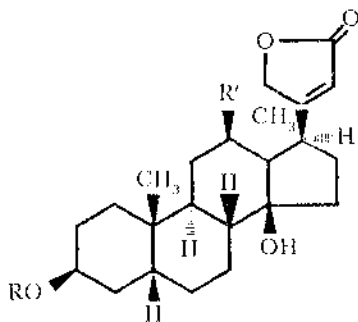


რეტაბოლილი

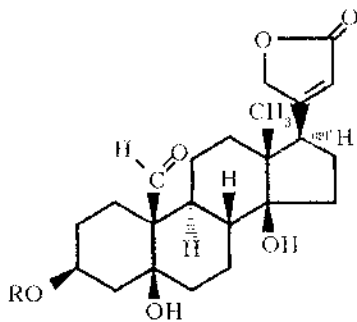
ქალის სასქესო ჰორმონებისაგან განსხვავებით ანდროგენებს არ გააჩნია არომატული ბირთვი. ტესტოსტერონის ციკლის ჰიდრირებითა და ციკლის დაუანგვით ორგანიზმში ხდება ანდროსტერონის წარმოქმნა, რომელიც შარდთან ერთად გამოიყოფა.

მიუხედავად იმისა, რომ სტეროიდების შესწავლა ნახევარ საუკუნეზე მეტი ხნის განმავლობაში მიმდინარეობს, მათი ბიოლოგიური მოქმედების მექანიზმი მხოლოდ გასული საუკუნის 80-იან წლებში გაირკვა. დადგინდა, რომ ეს ნაერთები მონაწილეობს ცილების ბიოსინთეზის რეგულირებაში ტრანსკრიფციის დონეზე. ბიოსინთეზის შედეგად წარმოქმნილი სტეროიდული ჰორმონები გადაიტანება სისხლში. ამასთან, ცალკეული ჰორმონის ტრანსპორტი ხორციელდება სპეციფიკური ცილით. პეპტიდური ჰორმონისაგან განსხვავებით, რომელიც მემბრანის დონეზე ურთიერთქმედებს უჯრედთან, სტეროიდული ჰორმონი შედის უჯრედის შიგნით და ციტოპლაზმაში ხვდება თავის სპეციფიკურ რეცეპტორს. სტეროიდ-რეცეპტორული კომპლექსი სტაბილიზდება ჰიდროფობური ურთიერთქმედებისა და წყალბადური ბმების ხარჯზე. ამის შემდეგ აღნიშნული კომპლექსი შეაღწევს ბირთვში და უკავშირდება ქრომატინს, რითაც ახდენს სპეციფიკური გენების ტრანსკრიფციის ინიცირებას. წარმოქმნილი ირმ-ს წინამორბედი გამოდის ციტოპლაზმაში და ასტიმულირებს სპეციფიკური ფერმენტების ტრანსლაციას. ამრიგად, სტეროიდული ჰორმონების საშუალებით ხორციელდება ფერმენტების ინდუცირება.

ზოგიერთი მცენარე შეიცავს გლიკოზიდებს, რომლებიც ძალზე მცირე დოზებით (დიდი რაოდენობით მათი მიღება იწვევს მოწამვლას) ძლიერ ზემოქმედებას ახდენს გულის კუნთზე. ამ გლიკოზიდებმა მიიღო საგულე გლიკოზიდების სახელწოდება. მათ ახასიათებთ კარდიოტონური მოქმედება და იყენებენ გულ-სისხლძარღვთა დაავადებების მკურნალობისას. საგულე გლიკოზიდების პიდროლიზის შედეგად მიიღება რამდენიმე მოლეკულა მარტივი ნახშირწყალი და სტეროიდული ბუნების აგლიკონი (ზოგ შემთხვევაში აღნიშნულ ნაერთებთან ერთად მიიღება ძმარმჟავაც). ამ გლიკოზიდებში აგლიკონების (მათ გენინებსაც უწოდებენ) სახით, ძირითადად, გვხვდება დიგიტოქსიგენინი და სტროფანთიდინი. სხვა გენინები მათგან უმნიშვნელოდ განსხვავდება. ყველა ზემოთ განხილული სტეროიდისაგან განსხვავებით ამ ნაერთებში C და D ბირთვები ცის-მდგომარეობაშია, ხოლო C-17-თან უჯერი γ -ლაქტონური ბირთვია დაკავშირებული:



$R = (D\text{-დიგიტოქსოზა } H_2O)_3$, $R' = H$ დიგიტოქსინი
 $R = (D\text{-დიგიტოქსოზა})_2$, $R' = OH$ დიგოქსინი
 $R = R' = H$ დიგიტოქსიგენინი



$R = H$ სტროფანთიდინი
 $R = CH_3CO$ სტროფანთიდინის აცეტატი

დიგიტოქსინი გამოიყენება ქრონიკული გულის უკმარისობის დროს, განსაკუთრებით მაშინ, როცა ამ დაავადებას თან ახლავს ტაქიკარდია (ბერძნ. tachys – ჩქარი, kardia – გული). დიგოქსინს გააჩნია მაღალი კარდიოტონური აქტიუობა, იგი ანელებს გულის რიტმს და სხვა საგულე გლიკოზიდებისაგან განსხვავებით არ გროვდება ორგანიზმში. სტროფანთიდინის აცეტატი ვენაში შეჰყავთ გულის მწვავე უკმარისობის დროს სწრაფი კარდიოტონური ეფექტის მისაღებად.

ლიტერატურა

1. John McMurry. Organic Chemistry. Thomson, Brooks Cole. Australia-Canada- Mexico-Singapore-Spain-United Kingdom-United States. 2004.
2. T.W.Graham Solomons. Organic Chemistry. John Wiley & Sons, INC. New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore. 1988.
3. Органическая химия. Основной курс // п/р Н.А.Тюкавкиной, «Дрофа». 2003.
4. О.Я.Нейланд. Органическая химия. М. «Высшая школа». 1990.
5. Т.Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. М. «Мир». 1996.

საგნობრივი საშიგალო

აბსოლუტური კონფიგურაცია 14

აღენილმევა 220

აღენი 212

აღენიზინდიფოსუატი 222

აღენიზინი 219

აღენიზინმონოფოსუატი 222

აღენიზინტრიფოსუატი 222

აღიპინატები 123

აღიპინმევა 118

აღრენალინი 176

აზობენზოლი 147

აზოქსიბენზოლი 147

აზულენი 21

აკონიტმევა 156

აკრილმევა 118

აკრილონტრილი 55

აკროლენი 87

აღანინი 163

აღდემილები იხ. კარბონილური

ნაერთები

აღდემილმევა 158

აღდემილები 183

აღდოზები 177

აღიფატური ნაერთები 6

აღკალინები 49

– ელექტროფილური მიერთება 50

– მიღება 49

– პოლიმერიზაცია 51

– რადიკალური მიერთება 51

– ციკლომიერთება 51

აღკალიდები 214

აღკანები 27

– დეჰიდრირება 36

– დეჰიდროციკლიზაცია 36

– იზომერიზაცია 35

– კრეკინგი 35

– მიღება 30

– ნიტრირება 33

– ნომენკლატურა 27

– ჟანგვა 34

– სულფოქლორირება 34

– ჰალოგენირება 32

აღკენები 40

– ეპოქსიდირება 46

– მიერთება

– – ელექტროფილური 44

– – ნუკლეოფილური 46

– – რადიკალური 47

– ოზონოლიზი 47

– მიღება 42

– ჟანგვა 46

– ჰალოგენირება 43

– ჰიდრატაცია 45

– ჰიდრირება 45

– ჰიდროჰალოგენირება 44

აღკენები 52

– აღკილირება 53

– გინილირება 55

– მიერთება

– – ელექტროფილური 54

– – ნუკლეოფილური 54

– მიღება 53

– მუავური თვისებები 55

– ნომენკლატურა 52

– ჟანგვა 56

– ჰალოგენირება 54

– ჰიდრატაცია 54

– ჰიდრირება 56

– ჰიდროკარბონილირება 119

– ჰიდროჰალოგენირება 54

აღიზა 178

აღიქსაზინი 213

აღტროზა 178

ამიგდალინი 188

ამილები 135

– აღკილირება 138

– ამიდური ჯგუფის აღნაგობა 136

– აღდგენა 139

– აცილირება 138

– გაზღეფა ჰოფმანის მიხედვით 139

– დეჰიდრატაცია 138

– მიღება 135

– ნომენკლატურა 135

– ფუქს-მუავური თვისებები 137

– ჰალოგენირება 139

– ჰიდროლიზი 137

ამიდოპირინი 201

ამილოზა 190

ამილოპექტინი 191

ამინალონი 168

ამინები 146

– აღკილირება 149

– აცილირება 149

– ბიოგენური 176

– ელექტროფილური ჩანაცვლება 151

– მიღება 146

– მუავურობა 149

– ნომენკლატურა 146

– რეაქცია აზოტოვანმევათთან 149

– ფუძიანობა 148

2-ამინობენზომევა იხ.

ანთრანილმევა

3-ამინობენზომევა 152

3-ამინობენზოსულფომევა იხ.

სულფანილმევა

2-ამინოეთანოლი 174

γ-ამინოებოზომევა 168

ამინომევა 162

– ამფოტერობა 166

– N-აცილირება 167

– დანსილური ნაწარმი 171

– დეზამინირება 168

– დეკარბოქსილირება 168

– დინიტროფენილური ნაწარმები 171

– თვისებითი რეაქციები 169

– იზოელექტრული წერტილი 167

– კლასიფიკაცია 162

– კომპლექსნაწარმოქმნა 167

– მიღება 165

– პროტეინგენური 162

– სტერეოიზომერია 162

– ტერმინალური 171

– ფენილთიოჰიდანტოინნაწარმი 172

– შეუცვლელი 166

ამინოსპირტები 174

ამინოფენოლები 175

ამინოშაქრები 187

ამინოლიზი 165

ანაბაზინი 215

ანაღვინი 201

ანდროგენები 236

ანდროსტანი 236

ანდროსტერონი 236

ანესთეზინი 134

ანთრანილმევა 199

ანთრაცენი 19

ანიზოლინი 146

ანიზოლი 98

ანილინი 151

ანომერიზაცია 180

ანტიმეტაბოლიტები 152

ანტიპირინი 201

ანჰიდრიდები

– კარბონმევათა 131

– ციკლური 131

არაბინოზა 178

არაქიდმევა 226

არაქიდონმევა 226

არგინინი 164

არენები 57

– აღკილირება 59

– აცილირება 62

– მიღება 59

– ნიტრირება 61

– ჟანგვა 63

– სულფირება 61

• ფორმილირება 62
 - ჩანაცვლება
 - - ორინენტაციის წესი 63
 - - ჩამნაცვლებელთა გავლენა 63
 - ჰალოგენირება 60
 • ჰიდრირება 62
 არილჰალოგენიდები 76
 არომატულობა
 - არახენზოიდური არომატული
 ნაერთების 19
 - არენების 18
 - ჰეტეროციკლური ნაერთების 19
 არტიკანი იხ. ულტრაკანი
 ასიმეტრიული ატომი 12
 ასკობინმჟავა იხ. ვიტამინი C
 ასპარაგინი 164
 ასპარაგინმჟავა 164
 ასპირინი იხ. აცეტილსალიცილმჟავა
 ატროპინი 215
 აცეტალდეჰიდი 107
 აცეტალები 111
 აცეტანილიდი 151
 აცეტანჰიდრიდი იხ. ძმრის
 ანჰიდრიდი
 N-აცეტილ-D-გლუკოზამინი 187
 აცეტილენი 52
 აცეტილკოფერმენტი A 223
 აცეტილნიტრატი 196
 აცეტილსალიცილმჟავა 157
 აცეტილქოლინი 175
 აცეტოაცეტატები 159
 აცეტონდიკარბონმჟავა 156
 აცეტონი 107, 117
 აცეტონიტრილი 139
 აცეტოფენონი 107
 აცეტოქმარმჟავა 159
 აცეტოქმარმჟავა ეთერი 159
 აციდოლიზი 99
 აციდოფობური ნაერთები 196
 აციალდი 108
 აცილალოგენიდები 129
 ბალ (ბრიტანული ანტილუიზიტი)
 108
 ბარალგინი 202
 ბარბიტურატები 209
 ბარბიტურმჟავა 208
 ბენზალდეჰიდი 108
 ბენზილის სპირტი 79
 ბენზიმიდაზოლი 201
 ბენზოლი 57
 ბენზოლოგები 198
 ბენზოლსულფომჟავა 61
 ბენზოქინონები 95
 ბეჰენმჟავა 226
 ბელივერდინი 197
 ბილირუბინი 197

ბიონური მჟავები 188
 ბიოტინი იხ. ციტამინი H
 ბიპოლარული იონი 166
 ბიურეტი 143
 ბმები
 - აქსიალური 11
 - გლიკოზიდური 187
 - ეკვატორიალური 11
 - ჰეპტიდური 170
 ბრომბენზოლი 60
 ბრომჰაფური 232
 1,3-ბუტადიენი 49
 ბუტანალი 108
 ბუტინი 52
 ბუტანმჟავა 118
 ბუტანოლი 80
 1-ბუტენი 41
 2-ბუტენი 41
 2-ბუტენი 52
 გალაქტალი იხ. დელცალი
 D-გალაქტოზა 178
 D-გალაქტოზამინი 187
 გალაქტოცერებროზიდი 229
 გალაქტურონმჟავა 183
 გალმეკა 153
 განგლიოზიდები 230
 გენციობიოზა 188
 გესტაგენები 236
 გვიაკოლი 96
 გლიკარმჟავები 183
 გლიკოგენი 191
 გლიკოზიდები 181
 გლიკოლენი იხ. დიოლები
 გლიკოლიპიდები 229
 გლიკოლის ალდეჰიდი 88, 153
 გლიკოლმჟავა 88
 გლიკონმჟავები 183
 გლიკურონმჟავები 183
 გლიოქსალი 88
 გლიოქსილმჟავა 88
 გლიცერალდეჰიდი 14
 გლიცეროლი (გლიცერინი) 79
 გლიცერო-1-ფოსფატი 227
 გლიცეროფოსფოლიპიდები 227
 გლიცინი 163
 გლობინი 197
 გლუკოზა 178
 გლუკურონმჟავა 183
 გლუტამინი 164
 გლუტამინმჟავა 164
 გლუტარატები 123
 გლუტარმჟავა 118
 გუანიდინი 145
 გუანინი 212
 გუანოზინი 219
 გულოზა 178

დანსილქლორიდი 171
 ღაცვა
 - ალდეჰიდური ჯგუფის 183
 - ამინოჯგუფის 167
 დაძაბულობა
 - ვან-დერ-ვაალსური 10
 - კუთხური (ბაიერის) 11
 - ტორსიული (პიტცერის) 10
 დეზოქსიადენოზინი 219
 დეზოქსიგუანოზინი 219
 დეზოქსიკორტიკოსტერონი 235
 დეზოქსირიბოზა 187
 დეზოქსირიბონუკლეინმჟავა 218
 დეზოქსირიბონუკლეოზიდები 218
 დეზოქსირიბონუკლეოტიდები 220
 დეზოქსიურიდინი 219
 დეზოქსიშაქრები 187
 დეზოქსიციტიდინი 219
 დეკალინი 67
 დეკანი 27
 დეკარბოქსილირება
 - ამინომჟავების 168
 - ლიკარბონმჟავების 125
 - ოქსიმჟავების 159
 - ურონმჟავების 183
 დექსტრანები 191
 დექსტრინები 190
 დეჰიდროასკობინმჟავა 184
 7-დეჰიდროქოფერესტეროლი 233
 დიასტერეომერები 12
 დიბაზოლი 201
 დიგიტოქსიგენინი 237
 დიგიტოქსინი 237
 D-დიგიტოქსოზა 237
 დიგოქსინი 237
 დიეოილამინი 146
 დიეთილეთერი 103
 დიენური სინთეზი 51
 3,5-დიჰიდროტიროზინი 164
 დიკარბონმჟავები 118
 დიკეტაბიპერაზინები 168
 დიმედროლი 174
 დიმეოილბენზოლები იხ.
 ქსილოლები
 დიმეოილსულფიდი 104
 დინამიტი 84
 დიოლები 79
 1,4-დიოქსანი 97
 დისაქარიდები
 - არააღმდგენი 187
 - აღმდგენი 187
 დისულფიდები 104
 დიტერპენები 230
 დიჰალოგენალკანები 73
 დიფა 176
 დოფამინი 176

დულციტოლი 183
 ეთანდიოლი 80
 ეთანთიოლი 104
 ეთანი 27
 ეთერიფიცირება 123
 ეთილენგლიკოლი 88
 ეთილენი 41
 ეთილენოქსიდი 102
 ელექტროფილური
 – მიერთება 44
 – ჩანაცვლება 60
 ელიმინირება 72
 ენანტიომერები 12
 ენოლები 54
 ენტროსეპტოლი 206
 ეპიმერები 178
 ეპიმერიზაცია 184
 ეპოქსიდები იხ. ოქსირანები
 ერბომჟავა 118
 ერგოსტეროლი 234
 ერითრიტები 88
 ერითროზა 178
 ერინიტი 89
 ესტრადიოლი 236
 ესტრანი 236
 ესტრიოლი 236
 ესტროგენები 236
 ესტრონი 236
 ეფედრინი 176
 ვაზელინი 36
 ვაზელინის ზეოი 36
 ვაჟდენის შემობრუნება 155
 ვალერიანმჟავა 118
 ვალიდოლი 231
 ვალინი 163
 ვალოკარდინი 209
 ვანილინი 205
 ვან-სლაიკის მეთოდი 168
 ვაშლმჟავა 155
 ვერატროლი 98
 ვინილაცეტატი 55
 ვინილაცეტეილენი 56
 ვინილბენზოლი იხ. სტიროლი
 ვინილინი 55
 ვინილური ეთერები 55
 ვინილპროპენილები 74
 ვიტამინი
 – A 16
 – B₁ 209
 – B₂ 213
 – B₆ 205
 – B₁₂ 197
 – B₁₃ 209
 – C 184
 – D₂ 234
 – D₃ 234

– F 226
 – H 199
 – PP 204
 ზეთები 226
 თალოზა 178
 თებაინი 216
 თეობრომინი 216
 თეოფილინი 216
 თიაზოლი 200
 თიაზოლიდინი 202
 თიამინი იხ. ვიტამინი B₁
 თიამინმონოფოსფატი 209
 თიმიდინი 219
 თიმინი 208
 თიოეთერები 104
 თიოლები 104
 – მიღება 104
 – მჟავურობა 105
 – ნომენკლატურა 104
 – ჟანგვა 106
 – ფუძიანობა 105
 თიონილქლორიდი 85,129
 თიოფანი 199
 თიოფენი 199
 თრენინი 169
 თრომბოასპირინი 157
 თრომბოციტგამაქტიურებელი
 ფაქტორი 229
 იდოზა 178
 იდურონმჟავა 183
 იზოალოქსაზინი 213
 იზობუტილის სპირტი 79
 იზოელექტრული წერტილი 167
 იზოლეიცინი 163
 იზოლიმონმჟავა 156
 იზომერები
 – გეომეტრიული 16
 – კონფორმაციული 10
 – ოპტიკური 12
 იზონიაზიდი იხ. ტუბაზიდი
 იზონიკოტინმჟავა 205
 იზოპრენი 49
 იზოპრენოიდები 230
 იზოპროპილბენზოლი იხ. კუმოლი
 იზოფთალმჟავა 118
 იზოკინოლინი 206
 იზოკიანატები 143
 იზოციანმჟავა 143
 იზოციტრატები 156
 იმიდაზოლი 200
 იმინები 112
 იმინოჰარმდმჟავა იხ. გუანიდინი
 ინდოლი 198
 ინდოლიდმჟავა იხ.
 პეტეროაუქსინი
 ინდომეტაციინი 198

ინდუქციური ეფექტი 21
 ინვერსია
 – ამინების 148
 – საქაროზის 189
 – პირამიდული 148
 – ციკლის 11
 ინვერტული შაქარი 189
 ინოზინი 218
 იოდოფორმი 115
 იოდოფორმული სინჯი 115
 კაპრილმჟავა 118
 კაპრინმჟავა 118
 კაპრონმჟავა 118
 კარბამატები იხ. ურეთანები
 კარბამიდი 143
 კარბამინმჟავა 143
 კარბამიდილქლორიდი 142
 კარბონილური ნაერთები 107
 – ალდოლური მიერთება 114
 – ალდენა 114
 – დისპროპორცია 115
 – კროტონული კონდენსაცია 114
 – მიღება 108
 – ნომენკლატურა 104
 – ჟანგვა 115
 – რეაქციები
 – – ამინებთან 112
 – – თიოლებთან 111
 – – მაგნიუმორგანულ ნაერთებთან 113
 – – ნატრიუმის ჰიდროსულფიტთან 112
 – – სემიკარბაზიდთან 113
 – – სპირტებთან 111
 – – ციანწყალბადმჟავასთან 113
 – – ჰიდრაზიდებთან 112
 – – ჰიდროქსილამინთან 113
 – – ჰიდრატაცია 110
 კარბონმჟავები 118
 – დეკარბოქსილირება 125
 – მიღება 119
 – მოლეკულათშორისი ასოციაციები 121
 – მჟავურობა 122
 – ნომენკლატურა 118
 – ცხიმოვანი 226
 – ჰალოგენირება 126
 კარბოციკლური ნაერთები 6
 კატექულისამინები 176
 კეტალები 111
 კეტენები 132
 α-კეტოგლუტარატები 161
 α-კეტოგლუტარმჟავა 161
 კეტოზები 177
 კეტომჟავები 159

- კეფალინები 228
 კლოფელინი 201
 კოდეინი 216
 კოკაინი 215
 კოკარბოქსილაზა 209
 კოლაძისი 174
 კონდენსაცია
 – ალდოლური 114
 – კროტონული 114
 – რთულეთერული 134
 კონინი 214
 კონფიგურაცია 9
 – აბსოლუტური 14
 – ფარდობითი 14
 კონფორმაცია 10
 – აცდენილი 10
 – გადაფარული 10
 – დამუხრუჭებული 10
 კონფორმერები 11
 კოპროსტანოლი 233
 კორდიამინი 204
 კორდიცეპსი 219
 კორკალოლი 209
 კორტიკოიდები 235
 კოფეინი 216
 კოფერმენტი
 – A 223
 ნუკლეოტიდური 222
 კრეზოლები 89
 კუპოლი 90
 ლაზიქსი იხ. ფეროსემიდი
 ლაურინმჟავა 226
 ლაქტამები 168
 ლაქტატები 155
 ლაქტიდები 154
 ლაქტოზა 188
 ლაქტონები 155
 ლეიკინი 163
 ლეციტინები 228
 ლიგნოცერინმჟავა 226
 ლიზინი 164
 ლიმონენი 231
 ლიმონმჟავა 156
 ლინეტოლი 226
 ლინოლენმჟავა 226
 ლინოლმჟავა 226
 ლიპიდები 225
 – გასაპენადი 225
 – გაუსაპენადი 230
 – მარტივი 225
 – რთული 227
 ლუმიინალი 209
 მალატები 156
 მალეატი 123
 მალეინმჟავა 125
 მალონატები 123
 მალონის ეთერი 127
 მალონმჟავა 127
 მალტოზა 187
 მანიტოლი 184
 D-მანოზა 178
 მარტივი ეთერები 97
 – აციდოლიზი 99
 – ელექტროფილური ჩანაცვლება 101
 – მიღება 98
 – ნომენკლატურა 98
 – ჟანგვა 101
 – ფუძე თვისებები 99
 – ჰალოგენირება 100
 მეზატონი 176
 მეზომერული ეფექტი 22
 მეზოლვინომჟავა 156
 მეთანი 27
 მეთიანოლი 79
 E-N-მეთილლიზინი 164
 მეთილსალიცილატი 157
 მეთილფენოლები იხ. კრეზოლები
 მეოიონინი 163
 მეთოლი
 – დანსილური 171
 – ეან-ხლაიკის 168
 – ფენილზოთიოციანატური 172
 – ჰიდრაზინოლიზის 172
 მეთოქსიბენზოლი იხ. ანიზოლი
 მენთანი 231
 მენთოლი 231
 მენოვაზინი 231
 მერკაპტანები იხ. თიოლები
 ნ-მერკაპტოპურინი 218
 მეტალდეჰიდი 117
 მირისტინმჟავა 226
 მარიცელის სპირტი 227
 მირაციელპალმიტატი 227
 მონოხაქარიდები 177
 – აღკვირება 182
 – აღდგენა 183
 – აცილირება 182
 – დეჰიდრატაცია 186
 – ეპიმერიზაცია 184
 – კლასიფიკაცია 177
 – კონფორმაცია 181
 – ჟანგვა 182
 – – პერიოდატული 183
 – სტერეოიზომერია 177
 – ტაუტომერია 180
 – ქიმიური თვისებები 181
 – ციკლური ფორმები 178
 მონოტერპენები 230
 მორფინი 216
 მჟავები
 – ბრენსტედის 24
 – შეუღლებული 26
 მჟაუნმჟავა 127
 მჟაუნმმარმჟავა 161
 მურექსიდული სინჯი 212
 მუტაროტაცია 180
 ნალორფინი 217
 ნაფთალინი 66
 ნაფთოიდები 89
 ნაფთოქსინი 95
 ნაღვლის მჟავები 234
 ნახევარაცეტალები 111
 ნახევარეცეტალები 111
 ნახშირმჟავა 142
 – ქლორანჰიდრიდები 142
 – ამიდები 143
 ნახშირწყლები 177
 ნერალი 231
 ნერვონმჟავა 226
 ნიაცინი იხ. ნიკოტინმჟავა
 ნიკოტინამიდი იხ. კიტამინი PP
 ნიკოტინამიდადენინდინუკლეოტიდი 223
 ნიკოტინამიდადენინ-
 დინუკლეოტიდფოსფატი 223
 ნიკოტინი 214
 ნიკოტინმჟავა 204
 ნინჰიდრინი 169
 ნიტრილები 139
 – ალკოჰოლიზი 133
 – მიღება 139
 – ნომენკლატურა 139
 – ჰიდრირება 141
 – ჰიდროლიზი 140
 ნიტროანილინი 151
 ნიტროაცეტანილიდი 151
 ნიტროგლიცერინი 84
 ნიტრონგი 84
 ნიფედიპინი 205
 ნოვოკაინი 134
 ნომენკლატურა
 – რადიკალურ-ფუნქციური 9
 – სტერეოქიმიური 14
 – ჩანაცვლებითი 8
 ნონანი 27
 ნოოტროპიდი იხ. პირაცეტამი
 ნორადრენალინი 176
 ნო-შპა 215
 ნუკლეინმჟავები 218
 ნუკლეოზიდ-ანტიბიოტიკები 219
 ნუკლეოზიდები 219
 ნუკლეოტიდები 220
 ნუკლეოფილური
 – მიეროზა 110
 – ჩანაცვლება 69
 – ოზაზონი 185

- ოზონოლიზი 47
 ოლეინმჟავა 226
 ოლიგოსაქარიდები 187
 ომნაპონი 217
 ოპტიკური აქტივობა 12
 ოპტიკური იზომერია 12
 ოროტმჟავა იხ. ვიტამინი B₁₃
 ოქსაზოლი 200
 ოქსალატები 123
 ოქსალაცეტატები 161
 ოქსიმები 113
 ოქსირანები 102
 ოქსოლანი იხ. ტეტრაჰიდროფურანი
 ოქსომაჟავები 158
 ოქტანი 27
 პალმიტინმჟავა 226
 პალმიტოოლეინმჟავა 226
 პანტოთენმჟავა 223
 პაპავერინი 215
 პაპაზოლი 215
 პარალდეჰიდი 117
 პარაფინები 27
 პარაფორმი 116
 პარაცეტამოლი 175
 პენიცილინები 202
 პენტაერიტრიტი 88
 პენტალგინი 202
 პენტანე 27
 პენტენები 42
 პენტოზები 177
 პეპსინი 171
 პეპტიდები 170
 პეპტიდური სინთეზი 173
 პეროქსიდური ეფექტი 47
 პიკოლინები 204
 პიკრინმჟავა 94
 პინაკოლინი 87
 პინაკოლანური გადაჯგუფება 87
 α-პინენი 231
 პიპერიდინი 205
 პირაზინი 207
 პირაზოლი 200
 პირაზოლ-5-ონი 201
 პირანი 207
 პირანოზული ციკლი 178
 პირაცეტამი 196
 პირიდაზინი 207
 პირილინი 202
 პირილინსულფოტრიოქსიდი 196
 პირიდოქსალი 205
 პირიდოქსამინი 205
 პირიდოქსინი 205
 პირიმედილი 207
 პიროგალოლი 89
 პიროკატექინი 89
 პიროლი 195
 პიროლიდინი 196
 პიროლინი 196
 პირონი 207
 პიროფურტენმჟავა 159
 პირუვატები 159
 პლაზმალოგენები 228
 პოლიგლუკინი 192
 პოლიეთილენი 48
 პოლივინილპიროლიდონი 196
 პოლიკონდენსაცია 168,170
 პოლისაქარიდები 189
 პორფინი 197
 პორფირინები 197
 პრეგნანი 235
 პრედნიზოლონი 235
 პროგესტერონი 236
 პროლინი 163
 პრომედოლი 205
 პროპანალი 108
 პროპანი 27
 პროპანმჟავა 118
 პროპანოლი 80
 პროპენი 41
 პროპინი 52
 პროსთეტული ჯგუფი 197
 პროტოპორფირინი 197
 პტერიდინი 212
 პურინი 211
 რაცემატი 12
 რაცემირება 165
 რეაქტივი
 - ბენცილქტის 182
 - ტოლენსის 115,182
 - ფელდგის 115,182
 - შვეიცერის 192
 რეაქცია
 - ალკალიდური 214
 - ბიმილეკულური 69
 - გადათეროფიცირების 134
 - დილს-ალდერის 51
 - დიუმას 31
 - ვერცხლის სარკის 115
 - ვილიამსონის 71,83
 - ვინილირების 55
 - ვიურცის 31
 - ვიურც-ფიტიგის 31
 - იზონიტრილური 149
 - კანოცაროს 115
 - კარბილამინური იხ. იზონიტრილური
 - კილიანი-ფიშერის 186
 - კოლბეს 31,154
 - კონოვალოვის 33
 - კუჩეროვის 55
 - ლებელევის 50
 - მონომოლეკულური 70
 - პროტოლიზური 24
 - რადიკალური 32
 - რადიონოვის 166
 - რუფის 186
 - ტიშენკოს 115
 - ფინკელშტეინის 69
 - ფრიდელ-კრაფტსის 59
 - შტრეკერის 165
 - ჩიჩიბაბინის 203
 - ჯაჭვური 33
 - პალაფორმული 115
 - პელ-ფოლპარდ-ზელინსკის 126
 რეზორცინი 89
 რეტაბოლილი 236
 რეტინოლი იხ. ვიტამინი A
 რთული ეთერები 132
 - ალკოჰოლიზი 134
 - აღდგენა 135
 - კონდენსაცია 134
 - მიღება 132
 - ნომენკლატურა 132
 - პიდროლიზი 133
 რიბიტილი 213
 რიბოზა 178
 რიბოთიმიდინი 219
 რიბონუკლეინმჟავა 218
 რიბონუკლეოზიდები 218
 რიბონუკლეოტიდები 220
 რიბოფლავინი იხ. ვიტამინი B₂
 რიბოქსინი 218
 რიცხვი
 - გასაპნის 227
 - ოლური 227
 რმემაჟა 13
 საგულე გლიკოზიდები 237
 სალიცილმჟავა 153
 სალილი იხ. ფენილსალიცილატი
 საქაროზა 189
 სახამებელი 190
 სემიკარბაზიდი 113
 სემიკარბაზონები 113
 სერინი 163
 სეროტონინი 198
 სიმეტრიის სიბრტყე 12
 სიორენსენის მეთოდი იხ. ფორმოლური ტიტრება
 სკრაუპის მეთოდი 206
 სპერმატეტი 227
 სპირტები
 - ალკილირება 83
 - აცილირება 84
 - დეჰიდრატაცია 85
 - დეჰიდრირება 87
 - მიღება 80
 - მჟავურობა 82
 - ნომენკლატურა 79

- ჟანგვა 87
- ფუძიანობა 83
- სტეარინმჟავა 226
- სტერანი 232
- სტერეოიზომერია 12
- სტეროიდები 232
- სტეროლები 233
- სტრეპტოციდი იხ. სულფანილამიდი
- სტროფანთიდინი 237
- სულფანილამიდი 152
- სულფანილმჟავა 151
- სულფიდები 104
- სულფირება
 - არენების 61
 - არომატული ამინების 151
- ფენოლების 93
- სუსტაკი 84
- სუქცინატები 123
- სფინგოზინი 229
- სფინგოლიპიდები 229
- სფინგომიელინები 229
- ტარტრატები 157
- ტაურინი 234
- ტაუტომერია
 - ამინო-იმინური 208
 - კეტო-ენოლური 160,208
 - ლაქტიმ-ლაქტამური 204,208
 - პროტოტროპული 200
 - ციკლო-ოქსო 180
- ტემპალგინი 202
- ტერპენები 230
- ტერპენოიდები 230
- ტერპინი 231
- ტერპინიპიდრატი 231
- ტესტოსტერონი 236
- ტეტრალინი 67
- ტეტრაპიროლური ნაერთები 197
- ტეტრაპიდროფურანი 103
- ტიროზინი 164
- ტოლედიდები 146
- ტილუოლი 63
- ტორსიული კუთხე 10
- ტრეოზა 178
- ტრიაცილგლიცეროლები 226
- ტრიპსინი 171
- ტრიპტოფანი 163
- ტრიქლორმეთანი იხ. ქლოროფორმი
- ტროპანი 215
- ტროპილიუმ-კატიონი 20
- ტუბაზიდი 205
- ულტრაკინი 199
- უნითოლი 106
- ურატები 212
- ურაცილი 208
- ურეთანები 143
- ურეიდები 144
- ურიდინი 218
- ურონმჟავები
- უროტროპინი 116
- უჯრედისი იხ. ცელულოზა
- ფენანთრენი 18
- ფენაცეტინი 175
- ფენეტიდინი 146
- ფენეტოლი 98
- ფენილალანინი 163
- ფენილსალიცილატი 157
- ფენილპიდრაზინი 185
- ფენილპიდრაზონები 185
- ფენობარბიტალი იხ. ლუმინალი
- ფენოლები 89
 - ალკილირება 91
 - ალდგენა 96
 - აცილირება 92
 - მიღება 89
 - მჟავურობა 90
 - ნიტრირება 94
 - ჟანგვა 95
 - სულფირება 93
 - ჩანაცვლების ორიენტაცია 92
 - ჰალოგენირება 93
 - ჰიდროქსიმეთილირება 95
- ფენოლმჟავები 153
- ფეროცენი 20
- ფეროცერონი 20
- ფთხლის ანჰიდრიდი 131
- ფთხლმჟავა 118
- ფთხოროთანი 78
- წ-ფთხორუარციდი 218
- ფლაგინადენინინუკლეოტიდი 224
- ფლაგინმონონუკლეოტიდი 213
- ფლოროგლიუკინი 89
- ფოლმჟავა 152
- ფორმალინი 116
- ფორამიდი 135
- ფორმილმჟავა 158
- ფორმოლური ტიტვრა 167
- ფორმულები
 - ნიუმენის პროექციული 10
 - სტერეოქიმიური 9
 - ფიშერის პროექციული 13
 - ჰეუნისის 178
- ფოსგენი 142
- ფოსფატიდალეთანოლამინები იხ. პლაზმალოგენები
- ფოსფატიდები 228
- ფოსფატიდილეთანოლამინები იხ. კეფალინები
- ფოსფატიდილსტერინები 228
- ფოსფატიდილქოლინები იხ. ლეციტინები
- ფოსფატიდმჟავა 228
- ფოსფონოლპირუვატი 160
- ფოსფოლიპიდები 227
- ფოსფოთრეონინი 164
- ფოსფოსერინი 164
- ფრისის გადაჯგუფება 94
- ფრუქტოზა 180
- ფტივაზიდი 205
- ფუკოზა 187
- ფუძარატები 123
- ფუძარმჟავა 118
- ფუნქციური ჯგუფები 7
- ფურაზოლიდონი 202
- ფურანი 199
- ფურანოზული ციკლი 178
- ფურაცილინი 199
- ფუროსემიდი 199
- ფურფუროლი 199
- ფუძეები
 - ამონიური 25
 - ბრენსტედის 24
 - კომპლექსტარული 221
 - ოქსონიური 26
 - სულფონიური 26
 - შუღლუბული 24
 - შიფის 112
- ფუძიანობა 26
- ქარკამჟავა 128
- ქაფური 232
- ქიმატრიპსინი 171
- ქინაქინი 215
- ქინილინი 206
- ქინონები 95
- ქირალობა 12
- ქლორალი 110
- ქლორალჰიდრატი 118
- ქლორმეთანი 33
- ქლოროპრენი 68
- ქლოროფორმი 78
- ქოლასი 234
- ქოლესტეროლი იხ. ვიტამინი D₂
- ქოლესტანი 233
- ქოლესტანოლი 233
- ქოლესტეროლი 233
- ქოლინი 174
- ქოლმჟავები 234
- ქსანთინი 211
- ქსანთოპროტეინის რეაქცია 169
- ქსილოზა 178
- ქსილიტოლი 183
- ღვინომჟავა 156
- ყურძენმჟავა 156
- შარდმჟავა 212
- შარდოვანა იხ. კარბამიდი
- შუღლუბა 18
- ჩამნაცვლებლები
- ელექტრონაქცეპტორული 22

- ელექტრონდონორული 22
- I რიგის 63
- II რიგის 64
- ცელობიოზა 188
- ცელოზოლები 83
- ცელულოზა 192
- ცერამიდი 229
- ცერებროზიდები 229
- ცეტილის სპირტი 227
- ცეტილპალმიტატი 227
- ცვიტერ-იონი 166
- ციანჰიდრიდები იხ.
- ჰიდროქსინიტრილები
- ციანკობალამინი იხ. ვიტამინი B₁₂
- ციკლოალკანები 37
 - მილეა 39
 - ნომენკლატურა 38
 - ჰიდროგენოლიზი 39
- ციკლობუტანი 38
- ციკლოოქტატეტრაენი 56
- ციკლოპენტადიენილ-ანიონი 20
- ციკლოპენტანი 38
- ციკლოპენტანოპერჰიდროფენანთრენი
 - იხ. სტერანი
- ციკლოფოსფატები 220
- ციკლოპექსანი 38
- ციმოლი 231
- ცისტეინი 164
- ციტარაბინი 219
- ციტიდინი 219
- ციტოზინი 208
- ციტრალი 231
- ციტრატები 156
- ცხიმები იხ.
- ტრიაცილგლიცეროლები
- ძმარმეფა 127
- ძმრის ანჰიდრიდი 131
- წესი
 - ელტეკვის 54
 - ზაიცევის 43, 73, 85
 - მარკოვნიკოვის 44
 - მიმდევრობის 14
 - ორიენტაციის 63
 - ჩარგაფის 221
 - ჰიუკელის 18
- ჭიანჭველმეფა 126
- ხეცდრიოი ბრუნვა 12
- ჰალოგენალკანები 68
- ჰალოგენალკენები 74
- ჰალოგენარენები 76
- ჰემატოზოდი 230
- ჰეში 197
- ჰემოგლობინი 197
- ჰერონი 216
- ჰეტეროაუქსინი 198
- ჰეტეროციკლური ნაერთები 194
- ჰექსოზები 177
- ჰიდრაზინი 112
- ჰიდრაზონები 112
- ჰიდროკორტიზონი 235
- ჰიდროლიზი
 - გლიკოზიდების 181
 - ლიპიდების 225
 - პეპტიდების 171
 - პოლისაქარიდების 190
 - რთული ეთერების 133
- ჰიდროქსინი 89
- ჰიდროქსილამინი 113
- ჰიდროქსილიზინი 164
- ჰიდროქსიმეთილფურფუროლი 186
- ჰიდროქსიმეფაზები 154
- ჰიდროქსინიტრილები 113
- ჰიდროქსიპროლინი 164
- ჰიპოქსანთინი 211